Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Комсомольский-на-Амуре государственный технический университет»

На правах рукописи

Проценко Александр Евгеньевич

ПОВЫШЕНИЕ ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ СТЕКЛОПЛАСТИКА ПУТЕМ РЕГУЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССА ОТВЕРЖДЕНИЯ

Специальность 05.16.09 – Материаловедение (в машиностроении)

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук,
доцент, В.В. Телеш

Комсомольск-на-Амуре – 2016

СОДЕРЖАНИЕ

СОДЕРЖАНИЕ 2
ВВЕДЕНИЕ 2
ГЛАВА 1 СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ 9
1.1 Основные понятия и классификация полимерных композиционных материалов 9
1.2 Область применения полимерных композиционных материалов ... 13
1.3 Отверждение эпоксидного связующего 15
1.4 Структура полимеров 24
1.5 Диэлектрический отклик полимеров 28
1.6 Кинетика процесса отверждения 31
1.7 Методы модифицирования полимерных матриц 36
1.8 Технологические напряжения и способы управления ими 39
ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ 45
2.1 Выбор исходного материала исследования 45
2.2 Методики экспериментального исследования физико-механических свойств 49
2.3 Методики проведения исследования диэлектрических характеристик 51
2.4 Точка гелеобразования 52
2.5 Определение энергии активации 52
2.6 Микроструктурные исследования 53
2.7 Установка экспериментального исследования технологии формования стеклопластиков 54

2.8 Статистическая обработка экспериментальных данных 56

2.9 Выводы 56

ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОТВЕРЖДЕНИЯ 57

3.1 Методика определения точки гелеобразования 58

3.2 Исследование каталитической и ингибирующей способности соединений 61

3.3 Выводы 70

ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОДИФИКАТОРОВ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙТВА СТЕКЛОПЛАСТИКА 71

4.1 Исследование процесса отверждения стеклопластика 71

4.2 Модифицирование стеклопластика посредством ввода ингибитора отверждения 73

4.3 Модифицирование стеклопластика посредством ввода катализатора отверждения 76

4.4 Исследование механических свойств стеклопластиков 79

4.5 Исследование плотности и водопоглощения стеклопластиков 82

4.6 Исследование структуры стеклопластиков 83

4.7 Выводы 87

ГЛАВА 5 СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СТЕКЛОПЛАСТИКА С ПОВЫШЕННЫМИ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ 89

5.1 Методика 89

5.2 Исследование механических свойств стеклопластиков 93

5.3 Исследование влияния нанонаполнителей на свойства стеклопластика 96

5.4 Исследование плотности и водопоглощения 101

5.5 Исследование структуры стеклопластиков 103

5.6 Выводы 106

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ 109

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ 111

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ 113

ПРИЛОЖЕНИЕ А 133

ПРИЛОЖЕНИЕ Б 134

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. В современной промышленности стеклопластики получили широкое распространение. Использование армированных материалов с полимерной матрицей позволяет значительно снизить вес конструкций, не уступая по прочностным характеристикам традиционным материалам, а в некоторых случаях позволяет значительно их улучшить.

В настоящее время методы получения стеклопластиков можно разделить на две большие группы: автоклавные и безавтоклавные. Безавтоклавные методы чаще всего применяются для производства крупногабаритных и неответственных изделий. До сих пор для производства ответственных деталей для нужд авиационной, космической и автомобильной промышленности (машиностроение) используют метод вакуум-автоклавного формования.

Однако, при получении стеклопластиковых изделий автоклавным формованием многослойных препрегов из-за малой теплопроводности и экзотермичности процесса в формируемом изделии возникает температурный градиент, приводящий к неравномерному отверждению связующего по толщине. Это приводит к формированию неоднородных структур полимерной матрицы и возникновению анизотропии прочностных свойств по толщине материала и, как следствие, к ухудшению прочностных свойств.

Таким образом, задача формирования стеклопластиков с однородной структурой эпоксидной матрицы по толщине в условиях неизотермического отверждения с целью улучшения комплекса физико-механические свойства и расширения области применения этих конструкционных материалов в машиностроении является актуальной.

Связь работы с крупными научными программами. В основу диссертации положены результаты исследований по следующим научно-исследовательским программам и проектам:

- Программа стратегического развития ФГБОУ ВПО «КнАГТУ» «Разработка термических и деформационных технологий создания и обработки гетерогенных материалов на основе динамики превращения и компьютерного материаловедения» (2012 – 2014 гг.)
- Проект РФФИ 14-08-31294 «Разработка методов понижения анизотропии прочностных свойств и увеличения предела прочности многослойных полимерных композиционных материалов» (2014 – 2015 гг.)

Цель работы – получение стеклопластиков с повышенной прочностью и пониженной анизотропией свойств посредством регулирования технологических параметров процесса отверждения связующего

Для достижения этой цели сформулированы и решены следующие задачи исследований:

1. Научно-обоснованный выбор метода получения стеклопластика
2. Обоснование и выбор модификаторов, позволяющих получать стеклопластики с повышенными эксплуатационными характеристиками.
3. Разработка методики расчета необходимого количества ингибитора (катализатора) в слоях препрега.
4. Исследование влияния модификаторов на структуру, прочностные свойства и их анизотропию в образцах стеклопластика.
5. Разработка способа получения стеклопластика с пониженной анизотропией прочностных свойств и повышенной прочностью.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Разработана методика определения точки гелеобразования эпоксидного связующего, в том числе для многослойных стеклопластиков по графикам зависимости тангенса угла диэлектрических потерь от времени
2. Экспериментально установлено и научно обосновано развитие анизотропии прочностных свойств в многослойном стеклопластике, обусловленное различной скоростью отверждения связующего по толщине изделия вследствие возникновения температурного градиента.

3. Доказано экспериментально, что для управления процессом отверждения путем выравнивания скорости отверждения связующего во всем объеме стеклопластика можно использовать два типа модификаторов – катализаторы и ингибиторы.

4. Установлена закономерность влияния ингибитора и катализатора на структуру и свойства стеклопластика в условиях его неизотермического отверждения.

Практическая значимость работы.

Разработан новый способ формования изделий из препрегов, основанный на введении ингибитора в слои пакета препрегов (техническая сущность способа защищена патентом № 2569537).

Разработана методика определения точки гелеобразования связующего по зависимости тангенса угла диэлектрических потерь от времени процесса.

Практическая значимость подтверждается внедрением результатов исследований в производственную деятельность филиала ПАО «Компании «Сухой» КнААЗ им. Ю.А. Гагарина» (г. Комсомольск-на-Амуре).

Достоверность полученных результатов подтверждается воспроизводимостью экспериментальных данных, полученных различными независимыми методами, привлечением современных, преимущественно стандартизованных и взаимно дополняющих друг друга экспериментально-аналитических методов и испытаний, применением сертифицированных приборов и оборудования.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Способ определения точки гелеобразования термореактивного связующего методом диэлектрической спектроскопии;

2. Особенности распределения ингибиторов и катализаторов в объеме матрицы многослойных стеклопластиков;

3. Выявление закономерностей влияния ингибиторов и катализаторов на структуру и свойства получаемых стеклопластиков;

4. Результаты исследования связующего, препрегов и стеклопластиков методами диэлектрической и инфракрасной спектроскопии, термоанализа и растровой электронной микроскопии.

Апробация результатов работы. Основные результаты диссертационной работы и отдельные ее положения докладывались на Всероссийской конференции по проблемам науки и технологии (г. Миасс, 2013 – 2015 гг.), VIII Международной научной конференции «Наука в центральной России» (Липецк, 2014 г.), The 1st International Academic Congress “Fundamental and Applied Studies in the Pacific and Atlantic Oceans Countries” (Tokyo, 2014 г.), The international scientific conference «SCIENCE, TECHNOLOGY AND LIFE – 2014» (Czech Republic, 2014 г.), X Международном симпозиуме «Фундаментальные и прикладные проблемы науки» (г. Миасс, 2015), 14th International Conference “Aviation and Cosmonautics – 2015 (Moscow, 2015 г.), 11th International Saint-Petersburg Conference of Young Scientists “Modern problems of polymer science” (Saint-Petersburg, 2015 г.)

Публикации. По материалам диссертации опубликована 15 работ, в том числе 3 в изданиях, рекомендованных ВАК, получен 1 патент на изобретение.

Личный вклад автора в работу состоит в проведении экспериментов, испытаний, расчетов, обработке и интерпретации полученных результатов, формулировке выводов, написании публикаций.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, библиографического списка и приложений. Диссертация изложена на 132 страницах, включает 57 рисунок, 29 таблиц. Библиографический список составлен из 183 источников.

ГЛАВА 1 СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ

1.1 Основные понятия и классификация полимерных композиционных материалов

Композиционные материалы (композиты) – материалы, которые состоят из двух или более компонентов. При этом композиционный материал существенно отличаются по свойствам, от суммарных свойств исходных компонентов, и конечный эффект трудно предусмотреть заранее [1-3].

Один компонент в стандартном представлении образует непрерывную фазу - матрицу, другой компонент выполняет роль наполнителя. Между ними возникает адгезионное взаимодействие, которое обеспечивает цельность материала.

В качестве матрицы используется полимер, однако, металлы, углерод и керамика также нашли широкое применение. Наполнителем чаще всего являются частицы и волокна, которые обладают значительно более высокими физико-механическими свойствами в сравнении с полимерной матрицей. Частицы отличаются от волокон соотношением линейных размеров. Размеры частиц варьируются в пределах от долей миллиметра до наноразмерных величин. Дисперсный наполнитель является инертным. Волокна могут быть непрерывными и короткими. Упругопрочностные характеристики волокон значительно превосходят свойства матрицы. Диаметр волокон может варьироваться в пределах 5-100 мкм, а длина 1-50 мм [1-3].

Волокнистые полимерные композиты называют в соответствии с природой волокна – угле-, стекло-, боро-, органопластики и др. [1, 4-6].

При переработке материалов литьем или экструзией короткие штапельные или рубленые волокна разрушаются до длины 0,5-2 мм. Такие материалы

обладают промежуточными свойства между материалами на основе непрерывных волокон и полимерами с дисперсным наполнителем [7-9].

Ориентация волокнистого наполнителя в матрице – важный вопрос. В результате получается материал с анизотропными свойствами (неодинаковыми в различных направлениях).

Переходом от наполненных полимерных материалов к армированным определяет ориентация волокон. Под армированными пластиками понимается система ориентированных особым образом волокон и скрепленных полимерной матрицей [1].

Существует несколько видов классификаций полимерных композитов [1 – 3, 6,10]. Прежде всего их можно разделить по природе матрицы. Из них выделяют композиты на основе термопластичной, термореактивной и гибридной матрицы.

К термореактивным матрицам относят продукты отверждения эфирных, эпоксидных, кремнийорганических, имидных и других олигомеров. Отличие термопластичной матрицы состоит в том, что для получения композитного материала она размягчается под действием нагрева, а затем после пропитки волокнистого наполнителя охлаждается. Матрицы, сочетающие термореактивные и термопластичные компоненты, называются гибридными. В литературе встречаются названия композитов в соответствии с типом матрицы (эпоксиволокниты).

Также композиты разделяют согласно форме и природе наполнителя на органические и неорганические вещества искусственного или природного происхождения, материалы на основе непрерывных и коротких волокон, дисперсно-наполненные композиты.

Природа частиц достаточно разнообразна: слюда, мел, оксиды металлов, углерод в виде сажи или наноразмерных частиц, аэросил, стеклосферы, чешуйки стекла или глины, каучукоподобные включения и др. Различают следующие армирующие волокна: углеродные, стеклянные, органические, борные и карбидокремниевые волокна, которые также могут использоваться для армирования металлов.

Композиты, наполненные короткими штапельными или рублеными волокнами, имеют ту же природу, что и материалы на основе непрерывных волокон.

Ранее существовали термины ориентированные и неориентированные материалы.

По структуре полимерных композитов различают слоистые, матричные и объемные материалы. Матричными принято называть композиты на основе дисперсных и коротких волокнистых частичек, а армированные пластики на основе тканых и нетканых материалов слоистыми (двухмерными) и объемными (трехмерными).

К данному разделу классификации также можно отнести градиентные материалы с переменной структурой.

По степени анизотропии материала (ориентации наполнителя) композиты можно разделить на пластики с хаотическим расположением частиц и волокон (непрерывных и коротких) — изотропные (или квазиизотропные) структуры; пластики с однонаправленной ориентацией волокон и, следовательно, резко выраженной анизотропией. Отдельно выделяют материалы с заданной анизотропией. К ним относятся композиты с перекрестной или ортотропной ориентация (0 °, 90 °), косоугольной ориентацией волокон под углами, отличающимися от 90 ° и веерной структурой, которая состоит из слоев с различной ориентацией.

В настоящее время разработано большое количество методов изготовления композитных материалов и изделий, но в целом их можно разделить на две большие группы [11 - 21]:

одностадийные методы: пултрузия (протяжка), экструзия и «мокрая» намотка, вакуумное формование, вакуумная инфузия (VaRTM), процессы инжекции связующего в формообразующую полость под давлением (RTM, light-RTM);

сущность двухстадийных методов состоит в предварительном получении пропитанных связующим неориентированных или ориентированных волокнистых

материалов с последующим формованием материала методами автоклавного формования, «сухой» намотки, прессования, а также использование технологии RFI, согласно которой между листами наполнителя прокладывается пленочное связующее, и при последующей термической обработке происходит пропитка и склеивание слоев.

Также способы формования разделяют на автоклавные и безавтоклавные [22].

По количеству компонентов различают композиты двухкомпонентные, трехкомпонентные, совмещающие короткие волокна и дисперсные частицы, а также поливолоконные гибриды, которые совмещают волокна с близкой значительно отличающейся деформативностью и полиматричной структурой. К последним можно отнести композиты с матрицей, получаемой из смеси термопластичных и термореактивных связующих.

Также композиты различают по объемному содержанию наполнителя. Выделяют неориентированные структуры с содержанием наполнителя 30-40%, ориентированные структуры с содержанием наполнителя 50-75% и высоко- и предельно наполненные (органоволокниты) с содержанием 75-95%.

Композиционные материалы также можно разделить по функциональности: конструкционные или однофункциональные, многофункциональные (умные), способные к самодиагностированию, многофункциональные («интеллектуальные»), способные к самодиагностированию и самоадаптации [23-30].

1.2 Область применения полимерных композиционных материалов

Область применения полимерных композиционных материалов очень обширная. Из них изготавливают разнообразные корпуса для измерительной аппаратуры, элементы кузова, подвески легковых и грузовых автомобилей, части фюзеляжа, интерьера и силовые конструкции летательных аппаратов и судов, строительные материалы.

Основным преимуществом деталей из композитов является возможность изготовление сложных элементов, которые нельзя изготовить из металла за один переход.

ПКМ нашли достаточно широкое применение в ракетно-космической отрасли. Такие элементы как корпуса ракетных двигателей, транспортно-пусковые контейнеры, тактические ракеты и другие элементы конструкций изготавливаются методом «мокрой» намотки волокон. Размеры данных деталей могут достигать в длину 10 м и даже более и иметь диаметр около 3 м [31-34]. В состав ракетных систем входит большое количество элементов, выполненных из композиционных материалов. Это защитные кожухи, перегородки, грузовые контейнеры и теплозащита реактивных сопел. Последние выполнены из углерод - углеродных материалов. Углепластики способны сохранять свои размеры в широком диапазоне температур, что позволяет использовать их в конструкциях с максимально точными размерами. Примером такой конструкции может служить поворотное устройство космического корабля, в котором тепловая деформация трубы длиной 2,5 м не превышает 200 мкм в диапазоне температур от +200 до -200 ◦С [35].

В авиационной промышленности для создания конструкций военных и гражданских самолетов стало все более привлекательным использование ПКМ. Это связанно со стремлением снизить вес воздушного судна. В современное время их используют не только во вспомогательных, но и наружных элементах самолета. Стеклопластики из-за своей высокой радиопрозрачности используются

для изготовления обтекателей, предохраняющих антенны [36, 37]. Углепластики, благодаря ряду положительных характеристик: большой жесткости, химической стойкости и прочности, используются для изготовления таких высоконагружных деталей как элероны руля, закрылки, обшивки законцовок крыла. В настоящее время нет ни одного самолета, в котором не были бы использованы композиционные материалы. Примером могут служить как военные СУ-27, СУ-30, СУ-35, Т-50, F-22 так и гражданские самолеты Boeing 787, Airbus A350, Sukhoi Superjet 100, Иркут МС-21[38-41].

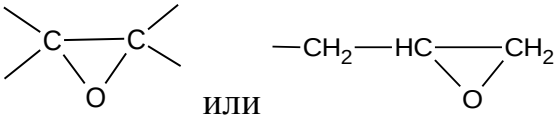
Для снижения веса летательного аппарата используют композитные баллоны для хранения жидкостей и газов [42]. Такие баллоны также применяются пожарниками или альпинистами, для заправки автомобилей, работающих на сжиженном газе [43].

Композиционные материалы также находят свое развитие в наземном транспорте: автомобильном и городском. Как и для авиационной промышленности, использование полимерных композиов в наземном транспорте имеет необходимость в снижении массы конструкции. Это необходимо для увеличения эффективности силовых и тормозных устройств. Не менее важным является обеспечение безопасности конструкции, ее ударостойкость, простота ремонта и практические эксплуатационные соображения. Наиболее широко ПКМ используются для изготовления панелей автомобильного кузова, крышки багажника, бампера, а также передних и задних дверей [44].

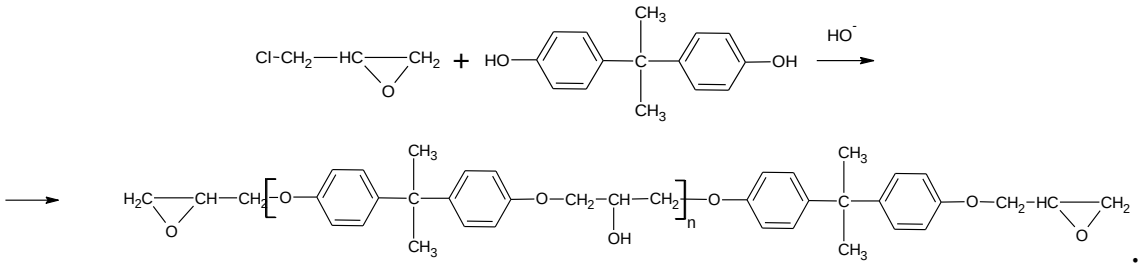
Самое большое количество стеклопластика используется в судостроении для создания судов небольшого размера – прогулочных лодок, катеров, яхт. Основными преимуществами такого материала является отсутствие коррозии, хорошее сопротивление морской воде, получение конструкций сложной формы, удобство в эксплуатации и ремонте [45].

1.3 Отверждение эпоксидного связующего

Эпоксидные связующие (ЭС) – это мономерные, олигомерные или полимерные растворимые соединения, в состав молекул которых входит не менее двух эпоксидных или глицидиловых групп:



Получение ЭС проводится при взаимодействии эпихлоргидрина с соединениями, содержащими подвижные атомы водорода, такими как фенолы, амины или кислоты в щелочной среде [46-48]:



Технологические и эксплуатационные свойства полимеров определяются их молекулярной массой (ММ), фракционным составом и молекулярно-массовым распределением (ММР) [49, 50].

Промышленные ЭС выпускаются под различными торговыми марками и представляют собой системы, состоящие из смеси олигомеров с ММ, изменяющейся от сотен до нескольких тысяч, и характеризуются средней ММ (ММср) и определенным ММР [51-53].

Диановые ЭС с молекулярной массой ниже 600-1000 являются жидкими продуктами, выше 1000 – стеклообразными продуктами. ЭС растворимы в кетонах, эфирах, ароматических углеводородах; обладают высокой стойкостью к действию щелочей, солей, окислителей, органических растворителей [54].

В молекулах эпоксидных смол имеются эпоксидные и гидроксильные функциональные группы, поэтому отвердителями этих смол могут быть

соединения различных классов, а режимы отверждения варьируются в широком диапазоне: как без подвода тепла, при нагревании, в воде.

Большинство реакций с эпоксидными группами происходят по ступенчатому механизму. В результате чего эпоксидная группа и отвердитель объединяются и образуют реактопласт. Отверждение эпоксидов приводит к формированию трехмерной структуры полимера из реагентов за счет образования связей в процессе полимеризации [55].

Отверждение полимеров – процесс, при котором жидкие реакционноспособные полимеры низкой молекулярной массы (олигомеры) необратимо превращаются в твёрдые, нерастворимые и неплавкие трёхмерные полимеры. Отверждение осуществляется за счет взаимодействия функциональных групп, материалов между собой, а также с функциональными группами отвердителей при воздействии тепла или излучения. Количественная оценка степени отверждения проводят методами дилатометрии, дифференциально-термического анализа и др.; иногда ее характеризуют количеством полимера, экстрагируемого кипящим растворителем. Температура отверждения должна быть выше температуры стеклования образующегося полимера (ниже этой температуры процесс прекращается). Процесс отверждения сопровождается усадкой, которая является причиной возникновения внутренних напряжений и дефектов, приводящих к ухудшению качества изделий. В состав композиции вводят наполнители для снижения усадочных напряжений [56].

Возможность получения полимеров с пространственной структурой обеспечивают только те исходные соединения, которые имеют три и более функциональные группы. Если в молекулах исходных веществ имеется по две функциональные группы, то они способны только к наращиванию цепи и образованию линейных молекул.

При образовании полимера из олигомерных трифункциональных молекул часть групп служит для наращивания цепи, а остальные - для образования поперечных связей. Реакционноспособные группы могут образовываться и в процессе самой реакции. Функциональные группы могут различаться как по типу

(гидроксильные, аминные, карбоксильные, эпоксидные, изоцианатные и др.), так и по расположению в молекуле исходного соединения (концевые группы, функциональные группы в центральных звеньях).

Отверждение связующего продолжается на протяжении всего технологического цикла, начиная с момента его приготовления и заканчивая в готовом изделии. На этой стадии создается конечная структура композитного материала и фиксируется форма изделия. Процессы, протекающие в связующем в процессе отверждения, в значительной степени определяют технологию получения и эксплуатационные свойства изделий.

Отверждение является сложным многоступенчатым процессом, который включает ряд последовательных стадий [57, 58]. При отверждении композиции можно выделить три таких стадии на реокинетических кривых (рисунок 1.1) [59]. На первом этапе (до точки начала гелеобразования) осуществляется незначительное сшивание молекул смолы, и преобладают процессы линейного связывания [60, 61]. Эта стадия связана, по-видимому, в основном с химической реакцией взаимодействия эпоксидных и аминогрупп. На данном этапе вязкость системы остается практически неизменной. Это связано с тем, что на данном этапе в основном идут химические реакции, приводящие к линейному росту молекулярной цепи с увеличением молекулярной массы до значения приближенных к 1000, равной длине кинетического сегмента для диановых эпоксидных олигомеров

Вторая стадия – это область, где сосуществуют как линейные макромолекулы, так и агрегаты трехмерной структуры. Этот этап является переходным от точки начала гелеобразования до переходной точки гелеобразования. Данный этап характеризуется постепенным нарастанием вязкости в системе. Скорость этой стадии мало зависит от температуры отверждения и лимитируется, по-видимому, диффузией. На этом переходном этапе согласно схеме, предложенной в работе А. А. Берлиным [62], вероятно, начинают образовываться разветвленные молекулы с подвешенными связями, которые получили название β-полимеров. В переходном периоде линейные и

разветвленные β-полимеры растворяются в растворителях или в реакционной среде, что свидетельствует об отсутствии пространственной трехмерной структуры в отверждаемых эпоксидных полимерах. При этом для этой стадии характерна растворимость системы и достаточно высокая вязкость.

Третья, заключительная стадия, связана, возможно, с уплотнением полимерной упаковки за счет образования дополнительных поперечных связей. Этот этап сопровождается резким увеличением вязкости во времени от переходной точки гелеобразования до точки гелеобразования, соответствующей потере текучести.

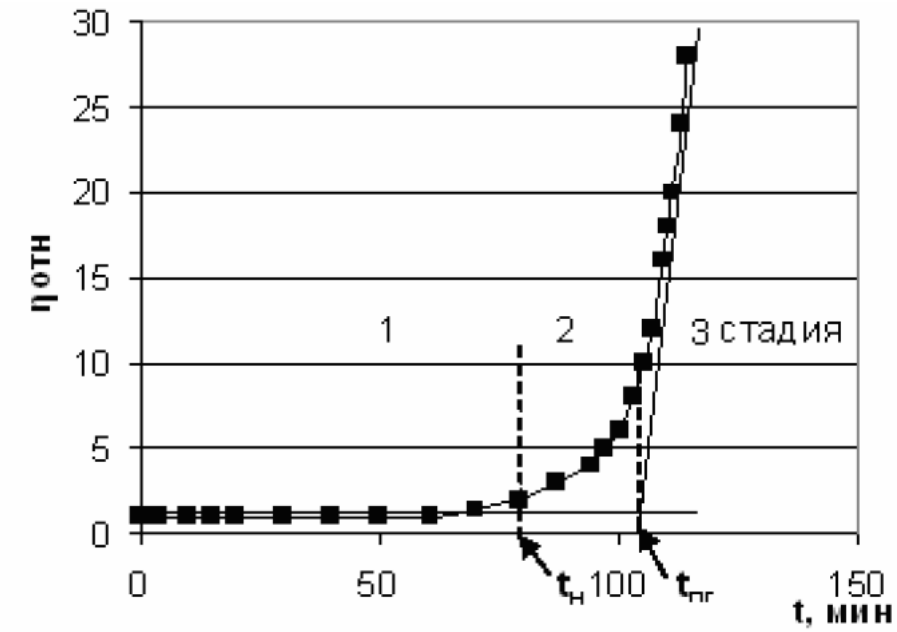


Рисунок 1.1 – Зависимость относительной вязкости реакционной системы смола - отвердитель

Непрерывная трехмерная в объеме структура эпоксидного полимера начинает формирование согласно теории упаковок при содержании 25 – 34 об. % данной фазы для кубической упаковки и заканчивает при 65 об.%. При этом система теряет текучесть по достижении точки гелеобразования. Процесс отверждения, однако, не заканчивается, происходит формирование полностью отвержденной системы и длится еще достаточно продолжительное время, до содержания трехмерной сшитой структуры равной 90-98 об. %. (4-стадия после

точки гелеобразования). Образование трехмерной пространственной сетки, обладающей высокой вязкостью, приводит к резко замедлению процесса отверждения и его переходу в диффузионную область, что подтверждается данными по ионной подвижности, получаемым методом диэлектрической спектроскопии или релаксационной спектроскопии во время отверждения олигомерных систем [59].

Степенью отверждения полимерного образца является отношение массы геля к общей массе композиции. Степень отверждения эпоксидной смолы влияет на определение физических свойств, т. е. пространственной и тепловой стойкости, податливости, температуры стеклования [63].

Немаловажной характеристикой процесса отверждения эпоксидной смолы является степень превращения. Степень превращения эпоксидных смол увеличивается в течение времени отверждения. Это связано с изменением формы и размеров пространств между макромолекулами, составляющих так называемый свободный объем. В полимеризуемых системах образуется химическая сетка. Влияние этой сетки на скорость реакции выражается в том, что с увеличением ее густоты, прямо пропорционально концентрации эпоксидных групп, происходит замедление скорости реакции [64].

Температура - существенный фактор, который определяет кинетику отверждения. Важной практической задачей является снижение температуры, решение которой позволит значительно облегчить технологию отверждения. Недостатком является, что при температурах, лежащих ниже определенного предела, чаще всего не удается получить трехмерные полимеры из-за невозможности достижения необходимой степени отверждения и тем самым не достигаются требуемый комплекс свойств материала.

Немаловажную роль для подбора режима отверждения имеет соотношение между температурой стеклования полимера и температурой процесса. Это вызвано тем, что если по достижении определенной степени отверждения температура стеклования окажется выше температуры процесса, то процесс отверждения практически прекратится. Для достижения полного отверждения

необходимо чтобы температура процесса превышала температуру стеклования материала, достигшего предельного отверждения.

Тепловые эффекты реакции оказывают значительное влияние на температуру отверждения. Степень воздействия экзотермического эффекта на отверждение прежде всего зависит от массы материала, условий теплообмена и его теплоемкости.

Экзотермический эффект приводит к саморазогреву материала, что может обеспечить условия для практически полного отверждения даже в случае, проведения отверждения при температуре ниже температуры предельного отверждения полимера. Данное явление объясняет достижение относительно высоких степеней отверждения у связующих холодного отверждения таких, как полиалкиленгликольмалеинаты и олигоэфиракрилаты, а также отверждение эпоксидных смол в присутствии третичных или алифатических первичных аминов. Недостатком высокой экзотермичности процесса является его невоспроизводимость. Также неконтролируемые тепловые эффекты приводят к возникновению в объеме материала неравномерных температурных полей, что способствует неравномерному отверждению и как следствие приводит к образованию внутренних напряжений.

Процесс отверждения также характеризуется объемной усадкой отверждаемого материала и количеством выделяющихся летучих веществ, являющихся продуктами частичной деструкции полимера. Причиной усадки, является повышение плотности материала вследствие образования большого числа новых химических связей. Усадка возрастает с уменьшением молекулярной массы исходных олигомеров и увеличением в них числа функциональных групп.

Механизм отверждения оказывает существенное влияние на величину усадки. Усадка при отверждении по механизму поликонденсации, которая не сопровождается выделением низкомолекулярных продуктов, составляет 3 – 6 %. При отверждении олигомеров по такому же механизму усадка составляет 5 – 12 %. Самая высокая усадка (15 – 25 %) наблюдается при отверждении, протекающему по поликонденсационном механизму и сопровождающемуся

выделением низкомолекулярных продуктов. В формуемом материале возникают остаточные напряжения и дефекты, являющиеся результатом объемной усадки и давления внутри материала, создаваемого летучими продуктами. Также описанные эффекты приводят к изменению размеров изделий [65].

Образование трехмерных структур может протекать по механизму ступенчатого синтеза (ступенчатая поликонденсация) или по цепному механизму (радикальная полимеризация). Механизм отверждения определяется природой реакционноспособных групп в олигомере, типом отвердителя и условиями процесса.

Ступенчатая поликонденсация протекает при отверждении фенолоформальдегидных и аминоформальдегидных, глифталевых, кремнийорганических и некоторых других полимеров. Во многих случаях ступенчатая поликонденсация сопровождается выделением низкомолекулярных продуктов.

Радикальная полимеризация протекает при отверждении ненасыщенных полиэфиров (полималеинатов, олигоакрилатов, эфиров аллилового спирта), отверждении эпоксидных связующих третичными аминами. По этому же механизму происходит сшивание термопластов пероксидами и радиационнохимическое отверждение. Реакции радикальной полимеризации идут без выделения низкомолекулярных побочных продуктов. В процессе полимеризации протекают три основные стадии: инициирование, рост и обрыв кинетических цепей.

Таким образом, как в случае ступенчатого синтеза, так и в случае радикальной полимеризации при образовании трехмерной структуры в полимере процесс идет в три стадии от низкомолекулярных, низковязких продуктов (или от термопластичных продуктов) к нерастворимым неплавким продуктам. Большое влияние на кинетику процесса оказывают реакционноспособность компонентов реакции и температура процесса отверждения [66].

Точка гелеобразования эпоксидных связующих наблюдается при более высоких степенях отверждения нежели у других материалов, так как образование

поперечных связей наблюдается только при высоких степенях конверсии [67]. Экзотермическая природа реакции приводит к увеличению молекулярного веса матрицы. Результаты измерения вязкости соотносятся с размерами молекул. В результате реакции отвердителя и связующего образуются молекулы с большими размерами, что в свою очередь приводит к увеличению вязкости [46].

Эпоксидная система переходит из жидкого состояние в студнеобразное, что характеризуется конечной точкой, когда она может перерабатываться. Это изменение происходит во всей системе и затем она переходит в твердое состояние по достижении точки гелеобразования. Момент, когда система единовременно и необратимо переходит из вязкотекучего состояния в твердый гель, известен как точка гелеобразования. В этот момент происходит интенсивный рост поперечных связей и вязкость становится очень высокой [62]. После точки гелеобразования молекулы практически не перемещаются. В этот момент времени степень отверждения связующего составляет около 40 – 60 % в зависимости от связующего.

Важным показателем ЭС является химическая объемная усадка, которая происходит при отверждении в результате взаимодействия активных функциональных групп ЭО и отвердителя и формирования трехмерной пространственной структуры полимера.

Усадка при отверждении ЭО связана с завершенностью процесса формирования трехмерной структуры и влияет на стабильность размеров и физико-механические свойства полимерных материалов и изделий, а также на остаточные (внутренние) напряжения, возникающие при ограничении деформации полимера. Она связана с изменением свободного объема, плотностью упаковки и макромолекулярной подвижностью. Как правило, в технологии переработки полимерных композитов стараются уменьшить усадку при отверждении ЭО.

По результатам работ [68-70] объемная усадка ЭО составляет приблизительно 5 об. %.

На рисунках 1.2 и 1.3 приведены кинетические кривые объемной усадки ЭО промышленных марок DER-332 и ЭД-20, которые различаются по ММср – 340 и 403, числом фракций – 1 и 3 и содержанием 1-ой низкомолекулярной фракции – 99.1 и 81 масс. %, соответственно [71]. На кривой стрелкой указано время гелеобразования, полученное из работы [72].

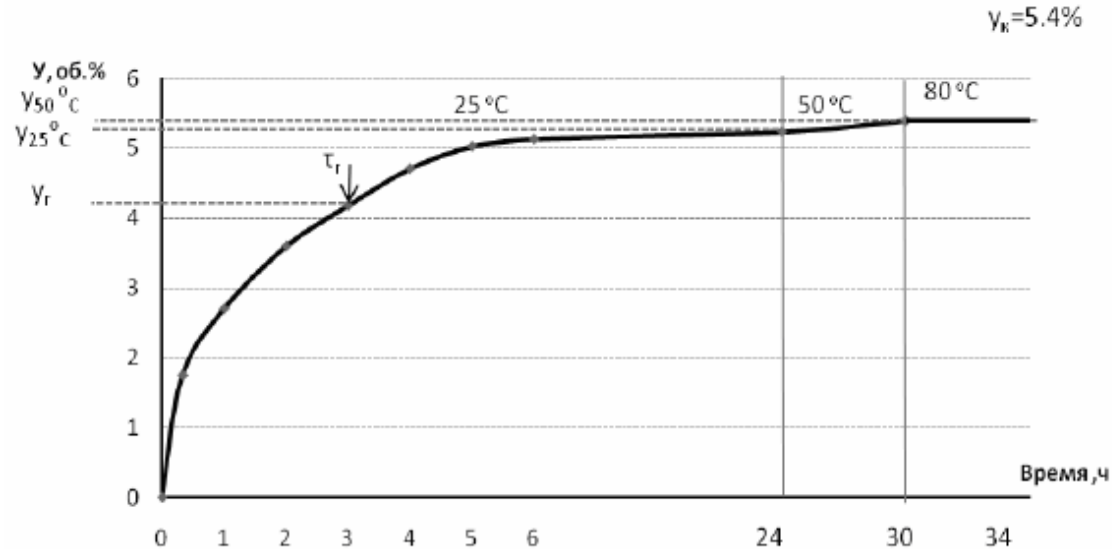


Рисунок 1.2 – Кинетическая кривая объемной усадки ЭО марки DER-332

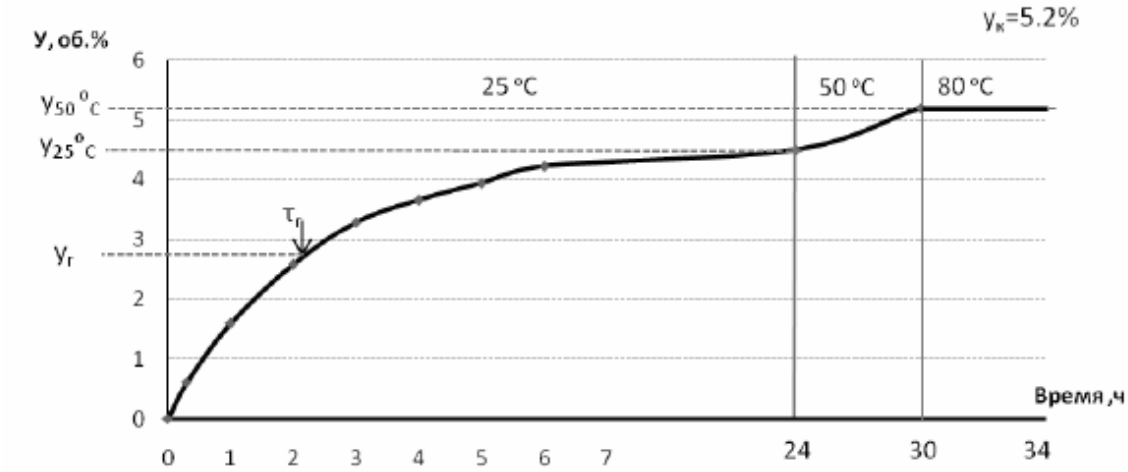


Рисунок 1.2 – Кинетическая кривая объемной усадки ЭО марки ЭД-20

При этом доля усадки в точке гелеобразования может колебаться в пределах от 35 % до 79 % от общей усадки матрицы в процессе отверждения. При этом данные значения зависят от ММ олигомеров. Чем ниже ММ тем большая усадка наблюдаются в точке гелеобразования. При увеличении ММ значения

усадки в точке гелеобразования значительно снижаются. Однако, уменьшение усадки за время пока связующее способно перерабатываться и, соответственно, ее доли в общей усадки могут привести к росту остаточных напряжений в отвержденном материале [71].

Несмотря на то, что эпоксидные системы обладают высокой степенью полимеризации пик экзотермического эффекта чаще всего, наблюдается во время гелеобразования. Мониторинг температур стеклования необходим, так как, чрезмерный тепловой эффект может привести к негативным последствиям. Так при температурах свыше 225 ^{O}C некоторые связующие могут реагировать сами с собой без участия отверждающего агента [73].

1.4 Структура полимеров

Полимеры характеризуются большим набором структурных элементов. В сетчатых полимерах принято выделять следующие уровни структурной организации: молекулярный, надмолекулярый и топологический [74].

Большой вклад на свойства материала оказывает надмолекулярная структура.

Она отражает взаимное расположение цепей полимера в пространстве, и характеризуется типом межмолекулярного взаимодействия цепей и степенью их упорядоченности. Первая характеристика влияет на величину свободного объема и плотность упаковки, вторая проявляет себя через морфологические особенности полимера [75-78].

В кристаллических полимерах, как правило, существует трехмерный дальний порядок в расположении атомов, звеньев и цепей. Аморфные полимеры характеризуются ближним порядком лишь в расположении звеньев. Дальний порядок в расположении звеньев и цепей у них отсутствует. При этом аморфные

полимеры имеют определенную упорядоченность и структуру, а кристаллические отличаются значительной дефектностью кристаллических структур.

Разработан ряд моделей описывающих строение полимеров [79-82].

Наиболее распространенными кристаллическими структурами являются монокристаллы, кристаллиты, фибриллы, сферолиты. Размеры структурных образований представлены в таблице 1.1 [75, 83, 84].

Таблица 1.1 - Виды структурных образований

Вид структуры	Размер, нм	
	Минимальный	Максимальный
Макромолекулы	0,2 – 0,5	$10^2 – 10^4$
Кристаллиты	2 – 10	10 – 50
Монокристаллы	10	$10^3 – 10^5$
Фибриллы в сферолитах	$10^2 – 5·10^3$	$10^4 – 10^5$
Сферолиты	–	$10^4 – 10^5$

Кристаллит является наименьшим кристаллическим образованием с единой ориентацией кристаллографических осей. Монокристалл построен из элементарных ячеек и, так же, как и кристаллит, характеризуется единой ориентацией кристаллографических осей. Все монокристаллы отличаются малой дефектностью, т.е. высокой степенью упорядоченности

Фибриллами называют структуру, представляющую собой агрегат параллельно упакованных цепей. Длина фибриллы, как правило, намного превышает ее поперечные размеры. Толщина фибрилл обычно составляет 10-20 нм, а длина может достигать микрон. Фибриллярные кристаллы состоят из микрофибрилл, которые, в свою очередь, построены либо из выпрямленных цепей, либо из цепей складчатой конформации. Отдельные микрофибриллы этого полимера представляют собой скрученную в спираль ленту. Макромолекулы в ленте находятся в сложенном состоянии, и их ось составляет определенный острый угол с осью ленты, а ось микрофибриллы параллельна оси

макромолекулы. Следует отметить, что микрофибриллы в монокристаллах практически не содержат аморфных участков, т.е. по существу бездефектны.

В аморфных полимерах фибриллы гомогенны, тогда как в кристаллических существует продольная гетерогенность, обусловленная сосуществованием кристаллических и аморфных участков.

В глобулярных кристаллах узлы решетки образованы макромолекулами в глобулярной конформации.

Сферолиты являются поликристаллическими структурами, обладают симметрией относительно центра, из которого и начинается рост структуры путем соединения ламелей одинаковой ориентации. Сферолиты обладают большой дефектностью, которая может достигать 50 – 80 % для некоторых полимеров [75, 76, 83].

Все рассмотренные выше надмолекулярные структуры полимеров формируются в основном в условиях доминирующего влияния теплового движения. В условиях эксплуатации изделия и конструкции из ПКМ подвергаются различным видам механических напряжений, что может приводить к изменению их структуры и, соответственно, работоспособности [85-89].

В работе [86] предложена микрокомпозитная (гетерофазная) модель строения термореактивных полимеров, согласно которой микрофазовая структура полимерной матрицы состоит из изотропной легко деформируемой дисперсионной среды («микроматрицы»), содержащей более жесткие частицы дисперсной фазы или их ассоциаты, разделенные прослойками микроматрицы.

Гетерофазность эпоксидных полимеров изучена в работах [90-91]. При этом гетерофазность является следствием отклонения парметров реальных структур сетчатых полимеров от определяемых статистическими закономерностями. Фазовое разделение в олигомерной системе детально описано в работах Б.А. Розенберга [92, 93].

Микрофазовая структура термореактивных полимерных матриц в процессе механического нагружения способна пластически деформироваться вплоть до частичного или полного распада ассоциатов частиц дисперсной фазы с

образованием первичных частиц. На заключительной стадии механического разрушения образца эпоксидной матрицы в результате пластического деформирования матрицы упаковка частиц дисперсной фазы и их ассоциатов либо уплотняется, либо разрыхляется с изменением толщины прослоек между ними (рисунок 1.4) [94].

При воздействии нормальных напряжений наблюдается процесс дезагрегации ассоциатов дисперсных частиц вплоть до первичных коллоидных, ультрадисперсного и наноразмерного уровня (рисунок 1.5). Разрушение дисперсных частиц и их ассоциатов на первичные частицы сферической формы является доказательством их слабого взаимодействия друг с другом с помощью межмолекулярных связей через прослойки дисперсионной среды («микроматрицы»). Слабая связанность первичных частиц объясняет их легкую коагуляцию в ассоциаты и агрегаты дисперсных частиц на стадии структурообразования [88, 89].

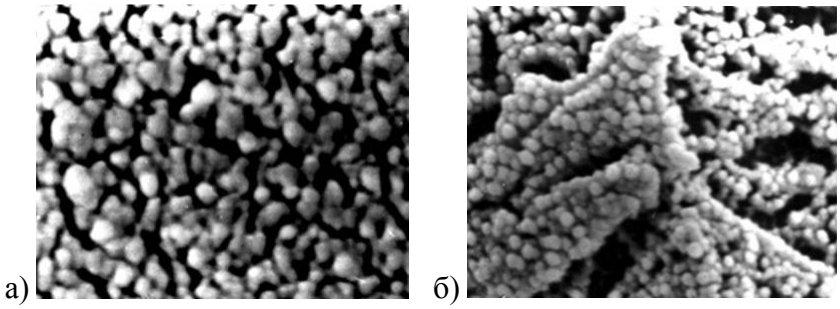


Рисунок 1.4 - Изменение упаковки микрофазовой структуры эпоксидной матрицы при силовом воздействии до испытаний (а) и (б) после испытаний при растяжении

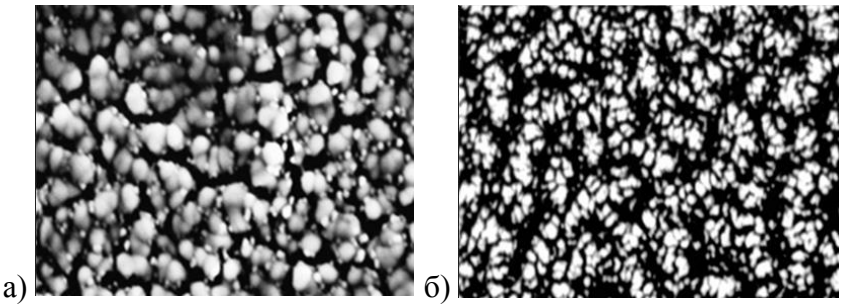


Рисунок 1.5 -. Дезагрегация микрофазовой структуры полимерной матрицы при испытаниях на ударную вязкость а) до испытания б) после испытания

1.5 Диэлектрический отклик полимеров

Разработано множество методов для мониторинга степени отверждения полимерных композитов. Один из этих методов основан на технике измерения диэлектрических характеристик матрицы и способен отследить превращение из жидкого вещества в твердое. При этом измерение может проводится в процессе формования и одинаково хорошо показывать процессы как на ранних, так и поздних стадиях отверждения.

Достоинством данного метода является применимость его к любым композиционным материалам, возможность получения информации о глубине превращения в технологическом цикле процесса отверждения, достоверность определения завершения процесса отверждения. Метод диэлектрической спектроскопии позволяет непрерывно контролировать процесс отверждения материала путем отслеживания таких параметров как диэлектрическая проницаемость (σ) (рисунок 1.6), фактор потерь (LF) (рисунок 1.7), тангенс угла диэлектрических потерь (tg(δ)) (рисунок 1.8), проводимость (ρ), емкость (C) [95 - 98]. При этом диэлектрическая проницаемость является комплексной величиной. Тангенс угла диэлектрических потерь является расчетной величиной и определяется как отношение мнимой части диэлектрической проницаемости (фактор потерь) к вещественной [99].

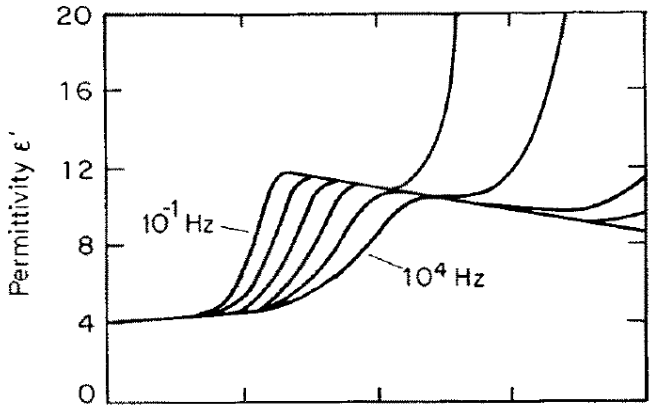


Рисунок 1.6 – Спектр диэлектрической проницаемости

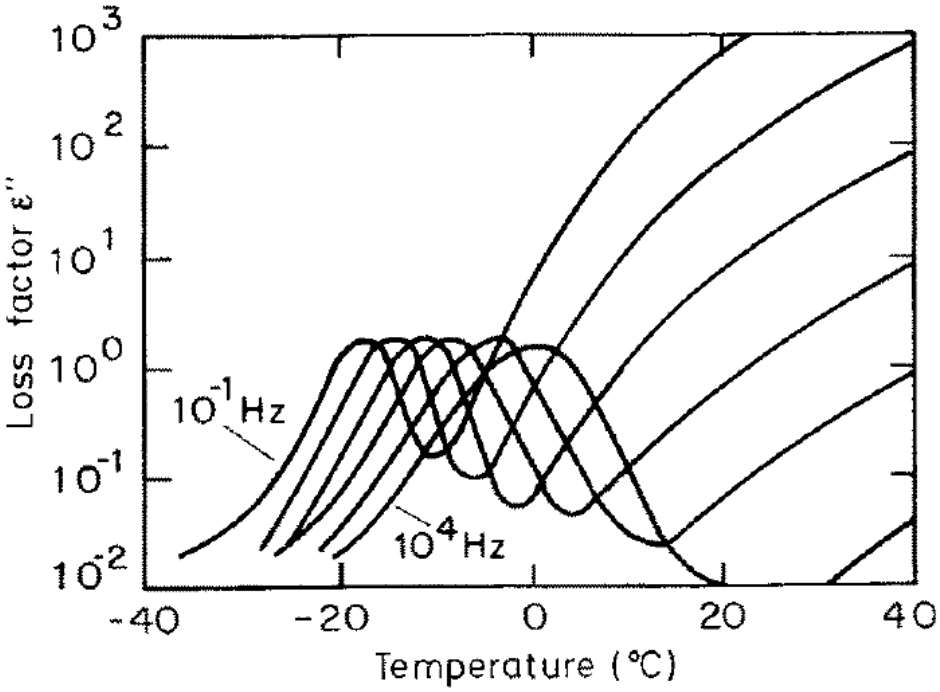


Рисунок 1.7 – Спектр фактора потерь

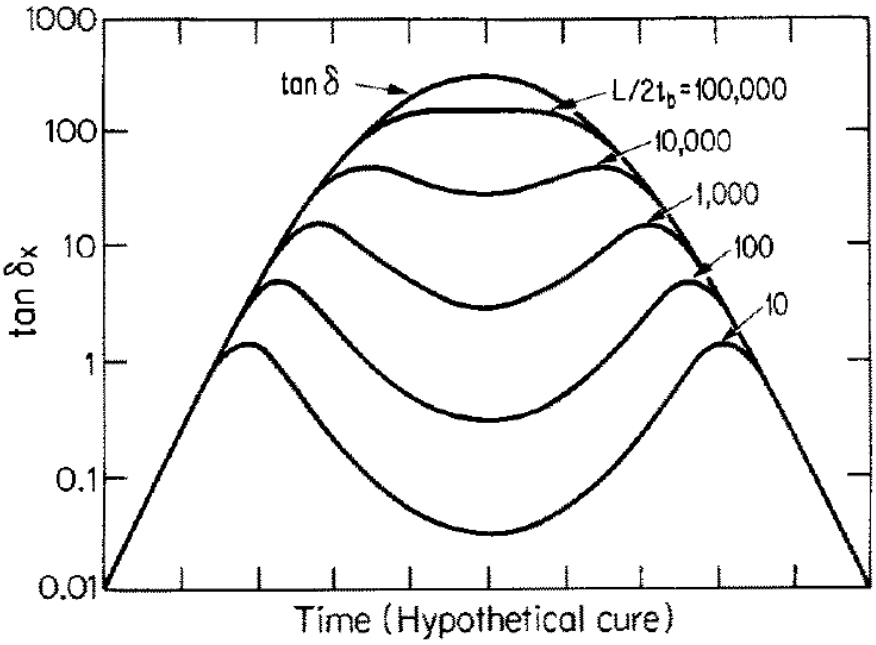


Рисунок 1.8 – Спектр тангенса угла диэлектрических потерь

Метод использования диэлектрической спектроскопии для изучения полярных молекул в газовой фазе или растворах, основан на поглощении энергии, вызванном переориентацией свободных диполей, и был представлен Дебайем в

1931 г. [100]. Так как невозможно наблюдать ориентацию конкретного диполя, то измеряется вызванная этим явлением поляризация материала.

Некоторые микроскопические и макроскопические феномены являются причиной того, что полимер обладает емкостью и проводимостью. Ориентация полимера – микроскопическое проявление, однако то насколько он ориентируется зависит от макроскопических параметров таких, как вязкость и степень поперечных связей относительно других. Наиболее значительный вклад вносят:

1. диполи, которые индуцированны электрическим полем или представлены в полярных связях таких как (C=O),
2. Ионная проводимость вызвана потоком ионов (обычно примеси) в электрическом поле,
3. Электродная поляризация, вызванная накоплением заряда на поверхности раздела электрод/полимер, производя большую емкость пограничного слоя в результате высокого уровня ионной проводимости,
4. Электронная проводимость за счет других механизмов редко встречается в рассматриваемых пластиках,
5. Неоднородности [101], вызванные комбинациями феноменов 1 – 4 наблюдаются, когда смешивают материалы с различной плотностью.

Диэлектрические потери или диэлектрическая проницаемость зависят от трех факторов – частоты, температуры и времени реакции. Для получения диэлектрических данных необходимо проводить измерение при постоянной температуре с разной частотой электромагнитных колебаний или же при постоянной частоте как функцию от температуры на различных стадиях отверждения. Диэлектрическое исследование полимеров в прошлом в основном сводилось к исследованию и анализу диполей [102]. Однако, ионная проводимость и электродная поляризация также имеют место и должны быть отделены от дипольного сигнала.

Эпоксидные связующие демонстрируют достаточно интенсивный диэлектрический спектр как результат полярных C=O и C-C-O групп в цепи и OH групп присоединяющихся к полимерной цепи. Эпоксидное кольцо раскрывается и

в процессе отверждения полимера образуется разветвленная решетка. Основные полярные группы, которые могут вносить вклад в диэлектрический спектр это С-О-С связи эпоксидного кольца. Концентрация этих групп изменяется в процессе сшивки, в то время как связи С=О и ОН группы образуются в цепи, при этом не внося никакого вклада. Тангенс угла диэлектрических потерь и фактор потерь проходят через максимум, положение которого зависит от температуры и скорости отверждения. Увеличение температуры приводит к смещению диэлектрического спектра в область меньшего времени отверждения. Пики на графиках тангенсов угла диэлектрических потерь и фактора потерь являются функциями от времени реакции и являются результатом увеличения времени релаксации сшитого полимера [102].

Критерием, по которому процесс отверждения связующего считают законченным, является неизменность во времени диэлектрических характеристик отверждаемого материала. По завершении процесса отверждения, который в идеальном случае выражается в неизменности диэлектрических характеристик образца во всем диапазоне частот, дальнейшая термообработка приводит к образованию продуктов термической и термоокислительной деструкции и как следствие - увеличение tg(δ) и С. Достижение постоянных значений тангенса угла диэлектрических потерь характеризует глубинные стадии сшивки макромолекул в трехмерную структуру.

1.6 Кинетика процесса отверждения

Согласно проведенному литературному обзору существует множество способов, позволяющих исследовать кинетику процессов и реакций, протекающих в полимерах [103-118].

Наибольшее распространение для определения кинетических параметров получили методы термоанализа: термогравиметрия (ТГА) [103-105],

дифференциальный термический анализ (ДТА) [106-109], дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) [106, 110-112], динамический механический анализ (ДМА) [113-116] и термический механический анализ (ТМА) [106, 117]. Последнее время большой интерес проявляется к методу диэлектрической спектроскопии (ДЕА) [95, 118].

Корректная обработка и нахождение значений кинетических параметров (наиболее вероятной модели и типа реакции) может быть выполнена, согласно [119], при наличии не менее трех термических измерений с различными скоростями нагрева. Площадь пиков ДТА и ДСК существенно зависит от скорости нагрева, что, следуя [120], свидетельствует о том, что протекающие реакции имеют многостадийный конкурирующий характер.

Каждая стадия, сопровождающаяся потерей массы, поглощением или выделением теплоты, может быть охарактеризована несколькими кинетическими (термодинамическими) параметрами: энергией активации E_a, типом процесса (формальная химическая реакция n-го порядка, диффузия, реакция на границе раздела фаз, автокаталитическая реакция, зародышеобразование и др.), предэкспоненциальным множителем (частотным фактором). Основные кинетические параметры рассчитываются по уравнению Аррениуса (1.1):

$$k(T) = Ae^{(-Ea/RT)}, \qquad (1.1)$$

где $k(T)$ - скорость реакции, то есть первая производная от степени превращения вещества по времени, моль/с; A - предэкспоненциальный множитель, описывает число столкновений частиц, $с^{-1}$; E_a - энергия активации, Дж/моль; R = 8.31 Дж/мольК- универсальная газовая постоянная, T - температура, К.

При проведении кинетических расчетов используется два основополагающих подхода: анализ без предположения о кинетической модели (безаприорный) и анализ, основанный на кинетической модели.

Существует несколько методов безаприорного кинетического анализа: метод Киссинджера, Озава-Флинн-Уолла, Фридмана. Первый из методов этой группы основан на формуле Киссинджера, дающей связь между температурой точки максимума и скоростью нагрева, и использует из каждой кривой ДСК всего

одну измеренную точку - точку максимума. При построении графика Аррениуса (натуральный логарифм скорости нагрева от обратной температуры максимума) все точки оказываются на одной прямой, а угол наклона этой прямой к горизонтали пропорционален энергии активации. Точка пересечения полученной прямой с вертикальной осью имеет значение ln(A), то есть величину предэкспоненциального множителя.

Интегральные методы (Озава-Флинн-Уолла и Фридмана) [121]используют максимум информации из термических кривых и дают зависимость энергии активации от степени превращения. В способе Озава-Флинн-Уолла для анализа берется набор точек с одинаковой степенью превращения x (отношением заданной площади пика к полной), и на графике Аррениуса получается серия из нескольких прямых, характеризующихся каждая своей энергией активации.

Недостатком приведенного метода является невозможность описания изотермических процессов (с нулевой скоростью нагревания), поскольку ось ординат на графике Аррениуса представляет собой логарифм скорости нагрева. В анализе по Фридману для построения набора прямых с одинаковой степенью превращения используется модифицированный график в координатах логарифм скорости реакции-обратная температура. Каждая группа параллельных прямых соответствует одной стадии с постоянным значением энергии активации. На графике Фридмана наклон экспериментальных кривых в начале реакции (при $0.02 < x < 0.1$) меньше, чем наклон линий равной степени превращения; это указывает на первоначальную реакцию одно-, двух- или трехмерной диффузии.

При описании многостадийных процессов для нескольких одновременно протекающих параллельных или независимых элементарных стадий методы безаприорного кинетического анализа не могут дать точное значение для каждой из стадий, а только одно (промежуточное) значение для каждой степени превращения. Анализ, основанный на кинетической модели, использует моделирование кривой ТГ при заданном наборе известных кинетических параметров: типа реакции, ее порядка, энергии активации,

предэкспоненциального множителя [119]. Если модельная и экспериментальная кривые совпадают, это означает, что заданные параметры, с определенной вероятностью, соответствуют реальным.

Также известны работы, в которых с помощью метода диэлектрической спектрометрии авторы определяли кинетические параметры реакции отверждения. Так как, диэлектрическая проницаемость напрямую зависит от концентрации сегментов полярных молекул, то метод позволяет дать оценку степени превращения.

Первая попытка соотнести изменение диэлектрических параметров с уравнениями кинетики была сделана Каганом [122], который проводил серию экспериментов по отверждению эпоксидных связующих ангидридами. Была установлена взаимосвязь $\frac{d\log(\rho)}{dt}$ и $\frac{d\alpha}{\mathrm{d}t}$, где α кажущаяся степень отверждения, которая прямо пропорциональна с and log (ρ), ρ - проводимость, в результате предложенная модель описывается следующим уравнением (1.2):

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha)^m, \tag{1.2}$$

где k – константа скорости химической реакции, m – эмпирический порядок реакции.

Похожий анализ с использование m-ого кинетического порядка был сделан Ацители [123], который работал с ДГЭБА, отверждаемого м-фенилендиамином и Адамеком [124], работавшим с эпокси-новолачными смолами (Dow DEN 438), отверждаемыми BF_3-моноэтиламином. Кагану удалось получить из данных проводимости константу скорости и энергию активацию, однако, он не проводил сравнительный анализ полученных значений с другими методами. Тогда как Ацители провел сравнительный анализ ДСК с ИК. Им было установлено, что константа скорости была получена одинаковая во всех методах, однако экспериментальный порядок реакции различался и сильно зависел от метода проведения эксперимента и диапазона температур. С такой же проблемой по определению порядка реакции столкнулся Адамек.

Также исследователями были предложены различные модели, описывающие протекание реакций отверждения [125, 126].

На рисунке 1.9 представлена температурно-временная зависимость сопротивления и вязкости отверждаемой системы [127]. При этом наблюдается хорошая сходимость данных вплоть до точки гелеобразования, после которой стандартными методами (ДМА, ТМА) измерить вязкость невозможно.

Шеппард изучал температурную зависимость проводимости в гомологических рядах ДГЭБА смол с количеством элементарных звеньев цепи *n* в диапазоне от 0 до 12 [128]. На рисунке 1.10 представлены данные в аррениусовской форме которые также соотносятся с моделью Вильямса-Лендела-Ферри (сплошные линии). Похожие температурные зависимости проводимости были зарегистрированы в полностью отвержденных эпоксидных системах [129, 130].

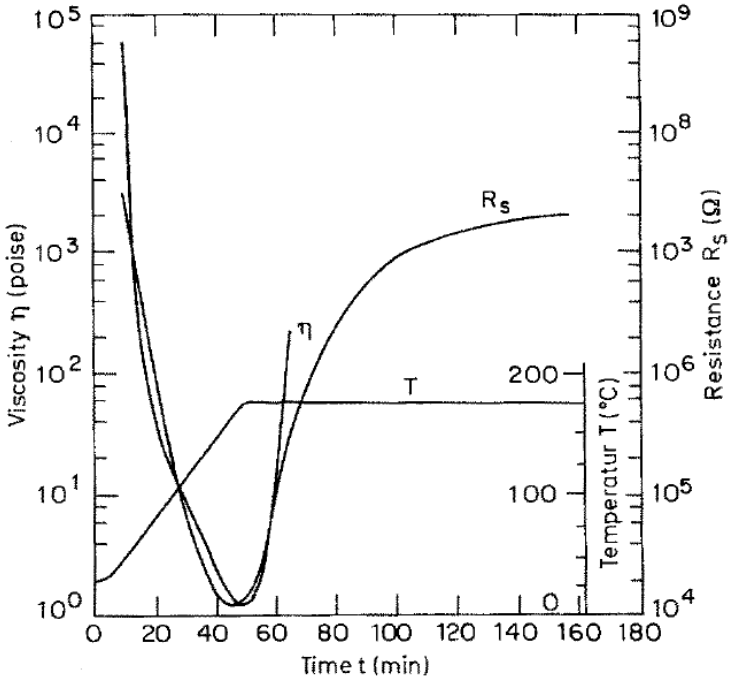


Рисунок 1.9 – Зависимость вязкость и сопротивления от времени

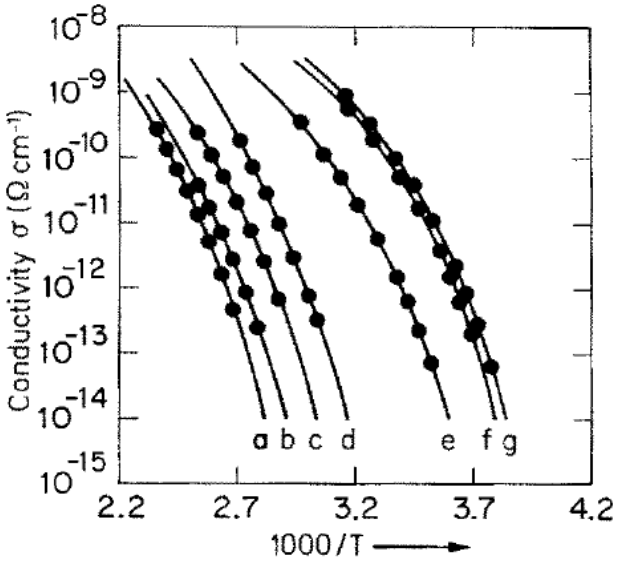


Рисунок 1.10 – Аррениусовская зависимость емкости для ДГЕБА с различной молекулярной массой

1.7 Методы модифицирования полимерных матриц

Модификация полимеров является сложным синергетическим процессом – результатом одновременного воздействия нескольких факторов [131, 132].

Модификацию полимеров по характеру протекающих процессов можно разделить на две группы: химическую и физическую. Такое разделение условно, так как химические и физические процессы в полимерах всегда взаимосвязаны и взаимообусловлены. При этом этот системообразующий подход указывает на обозначение основных и первичных актов модификации, оказывающих влияние на другие изменения. Физическая модификация в тоже время является и химической поэтому правильнее её называть химико-физической [133].

Считается, что химико-физическая модификация высокомолекулярных соединений – «направленное изменение структуры и свойств полимеров при введении в состав макромолекул малого количества фрагментов иной природы»

[134]. Данное определение значительно заужено, так как не описывает фотохимический, радиационный и другие способы модификации пластмасс, которые приводят к изменению химической структуры. Правильнее под химико-физической модификацией понимать направленное изменение структуры и свойств полимеров, обусловленное изменением макромолекулярной структуры. Существующие способы химико-физической модификации полимеров можно подразделить на одностадийные (непосредственные) и двухстадийные (опосредованные) с предварительным активированием макромолекул или последействием.

Под физической или структурной модификацией понимается – «направленное изменение физических (прежде всего механических) свойств полимеров, осуществляемое преобразованием их надмолекулярной структуры под влиянием различных физических воздействий: изменением температурно-временного режима структурообразования твердого полимерного тела из расплава; изменением природы растворителя и режима его удаления при образовании из растворов полимеров покрытий, пленок и волокон; введением в полимер малых количеств других веществ, влияющих на кинетику образования и морфологию надмолекулярной структуры» [134]. Физическая модификация, в отличие от химико-физической не приводит к изменению строения молекул.

Повышение термостабильности, физико-механических и других показателей полимеров может осуществляться путем направленного изменения и регулирования физической структуры путем пластификации, введения искусственных зародышеобразователей, механического воздействия.

Основными проблемами, возникающими при осуществлении структурной модификации, являются энергоемкость процесса, вызванная длительной выдержкой расплава полимера при высоких температурах и давлении, дополнительная стадия обработки детали для преобразования надмолекулярной структуры материала, которая уже сформировалась, путем приложения внешнего воздействия, а также использование дополнительных компонентов для получения

возможности управления условиями испарения растворителя или осаждения полимера при получении изделий с заданной структурой из раствора.

Согласно анализу литературных и патентных сведений [135-139], для целенаправленного управления свойствами полимерных композитов широко используются такие способы структурной модификации, как термообработка, воздействие разных силовых полей и введение разнообразных модификаторов.

Известны работы, посвященные улучшению эксплуатационных свойств полимерных композитов посредством создания в твердом теле ударной волны за счет взрыва, при вибрационной обработке [140]. Обработка полимерных покрытий ультразвуком и термоультразвуковая позволяют снизить напряжения и повысить стойкость к воздействию климатических факторов [137].

Использование различных видов излучений позволяет целенаправленно изменить свойства полимеров и достичь повышения физико-механических и эксплуатационных характеристик [138].

В работах [141-143] представлены данные о механическом модифицировании ПКМ посредством предварительно нагружения волоконного наполнителя. Данная методика позволяет получать изделия с эффектом памяти и создавать такие оболочечные изделия типа пружина, «пропеллер» [144].

В настоящее время широкое применение получило модифицирование нанонаполнителями [145-149], среди которых можно отдельно выделить углеродные наночастицы [150, 151]**.** К этому классу можно отнести: углеродные нанотрубки и фулерены, астралены, графен.

Введение очень малого количества углеродных нанотрубок приводит к значительному улучшению физико-механических характеристик композитов.

1.8 Технологические напряжения и способы управления ими

Технологические напряжения образуются в полуфабрикате материала в процессе изготовления изделий, и сохраняются в них.

Технологические напряжения можно разделить на две группы. К первой относятся временные, а ко второй - остаточные.

Временные напряжения возникают во время формования изделия в следствие воздействия на материал внешних сил, тепло-, массо- и ионного обмена его с окружающей средой, не одновременно протекающих в материале физических и химических процессов (кристаллизация, отверждение), сопровождающихся изменением объема. Временные напряжения исчезают после окончания технологических процессов, преобразуясь в остаточные, и сопровождают изделие в течение всего срока эксплуатации, способствуя улучшению или ухудшению эксплуатационных характеристик [152-155].

Также в технологических напряжениях можно выделить следующие виды: механические, ионообменные, термические, кристаллизационные, диффузионные, а также химические [156].

Отличие временных напряжений от остаточных состоит в том, что первые уравновешены в объеме детали, либо в системе деталь-формообразующая оснастка, вторые - в объеме материала детали. Остаточные напряжения разделяют на следующие группы:

макроскопические напряжения (напряжения 1-го рода);

микроскопические напряжения (напряжения 2-го рода);

субмикроскопические напряжения (напряжения 3-го рода) [152, 157].

Макроскопические остаточные напряжения уравновешены в объеме, размеры которого соизмеримы с размерами деталей

Размеры объемов, в которых уравновешены микроскопические напряжения, сопоставимы с размерами компонентов, составляющих этот объем.

Субмикронапряжения уравновешены в микрообъемах, соизмеримых с размерами межатомных и межмолекулярных расстояний.

Напряжения 1-го и 2-го родов носят энергетический характер, 3-го рода могут иметь как энтропийный, так и энергетический характер.

При проведении технологического процесса преобразование временных напряжений в остаточные происходит только в том случае, если имеют место следующие условия:

временные напряжения, вызванные различными причинами, должны быть неравномерно распределенными в объеме материала;

в наиболее напряженных местах временные напряжения должны превысить предел текучести (вынужденной эластичности, рекристаллизации) материала;

фазы гетерофазных материалов должны иметь различные термоупругие свойства;

в материале детали должны быть заморожены неравновесные конформации макромолекул [158].

В полимерных композитах наибольшую опасность представляют остаточные напряжения, являющиеся следствием макро- и микроанизотропии термоупругих свойств материала. Коэффициенты термического расширения наполнителя и матрицы композита значительно отличаются, в результате отверждения связующего и последующего охлаждения в матрице формируются внутренние напряжения. Матрица, окружающая волокно, растянута в окружном и осевом направлениях и сжата в радиальном, а на границе раздела фаз с волокном подвержена касательным напряжениям, а само волокно подвергается сжимающим нагрузкам. Описание напряженного состояния композитной матрицы затруднительно ввиду суммирования напряжений от всех волокон [159].

Отслаивание матрицы от волокон и образование в ней микротрещин является следствием действия термических микронапряжений, что приводит к резкому повышению водопоглощения композита, ухудшению диэлектрических свойств и длительной прочности. При определенном содержании наполнителя

наблюдается потеря устойчивости волокон, которая приводит к резкому снижению упругих и прочностных свойств композитов.

Существуют следующие способы уменьшения микроостаточных напряжений:

на поверхность волокна наносится тонкий слой пленки эластичного аппрета, что способствует облегчению релаксации микронапряжений;

при охлаждении отформованной детали, после температуры стеклования, температуру следует снижать ступенчато, выдерживая на каждой ступени, что способствует постепенной релаксации термических микронапряжений, образующихся на каждой ступени;

предварительное растяжение волокон в однонаправленных композитах и снятие нагрузки после охлаждения, способствует разгрузке матрицы, в результате в направлении ориентации волокон значительно повышаются упругие и прочностные свойства [160];

импульсный локальный нагрев электропроводящего волокнистого наполнителя путем пропускания электрического тока после охлаждения детали. Во время импульсного воздействия тока вокруг каждого волокна нагреваются тонкие слои наиболее напряженной части матрицы, в которых с высокой скоростью протекают релаксационные процессы.

Описанные дефекты можно устранить путем сборки уравновешенного (симметричного) пакета.

Изделия из неуравновешенных пакетов при охлаждении искривляются с увеличением кривизны по закону равнобочной гиперболы.

В случае если угол разориентаци в изделиях из уравновешенных пакетов велик, образуются большие межслойные напряжения, способствующие образованию межслоевых трещин в матрице и трещин вдоль волокон.

Анизотропия термоупругих свойств также характерна для толстостенных изделий, изготавливаемых прессованием. В слоях, соприкасающихся с обогреваевыми плитами оснастки, связующее быстрее отверждается по сравнению со средними слоями. Это способствует образованию материала с

различным соотношением наполнитель – матрица. При этом разница может достигать 4-6% и увеличиваться с ростом толщины композита.

В результате показатели термоупругих свойств по толщине материала оказываются неодинаковыми; модуль упругости срединных слоев будет выше, чем наружных, содержащих большее количество наполнителя, а коэффициент линейного термического расширения — ниже. При охлаждении в изделии возникают остаточные напряжения (рисунок 1.11).

Снижение остаточных напряжений толстостенные композитов осуществляют путем послойного прессования, либо в технологический пакет вводятся дополнительный нагревательный элемент, который остается в изделие, и позволяет снизить температурный градиент по толщине заготовки и достичь одновременного отвержения [161, 162].

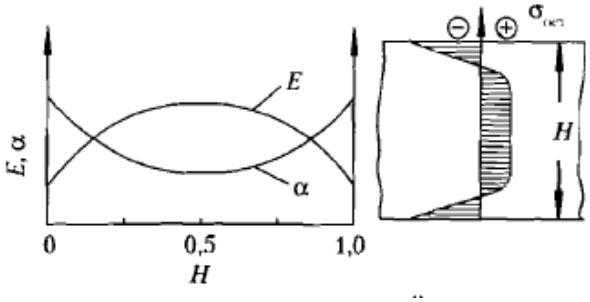


Рисунок 1.11 – Распределение термоупругих свойств по толщине композита и эпюра остаточных напряжений в ней после охлаждения

При отверждении внешние слои оказываются растянутыми, так как уменьшению их размеров препятствуют, увеличивающиеся в объеме в следствие нагревания и выделения летучих, внутренние слои. Внутренние слои начинают отверждаться в процессе нагревания, но усадке препятствуют отвержденные жесткие наружные слои. Напряженное состояние детали в процессе формования и последующего охлаждения представлено на рисунке 1.12. Большие температурные градиенты способствуют образованию трещин в поверхностных слоях изделия, поэтому препреги предварительно подогревают перед формованием. Величина остаточных напряжений в таких деталях возрастает пропорционально скорости охлаждения.

Оформляющая полость оснастки оказывает существенное влияние на характер и величину распределения остаточных напряжений в изделиях, находящихся в тесном контакте с композитом и значительно отличающихся термоупругими характеристиками. При охлаждении силы трения действуют между поверхностью изделия и оформляющей полостью, которые препятствуют свободному изменению линейных размеров композитов. На контактирующих с оснасткой поверхностях изделия напряжения растяжения возрастают при уменьшении температуры, но не могут превысить удельной силы трения от равной произведению давления формования на коэффициент трения. Во внутренних слоях изделиях напряжения меньше, так как в объеме материала релаксация напряжений протекает более свободно. Временные напряжения перераспределяются, преобразуясь в остаточные при извлечении охлажденной детали из формы (рисунок 1.13). Остаточные напряжения такого рода легко устраняются последующей термообработкой.

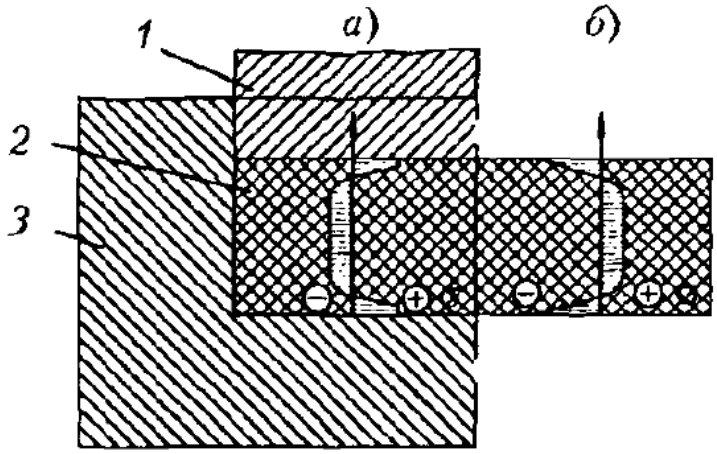


Рисунок 1.12 – Распределение напряжений по толщине детали в процессе отверждения в пресс-форме (а) и после отверждения и охлаждения (б) (положительному направлению соответствуют напряжения растяжения); 1 — пуансон; 2 — деталь; 3 — матрица

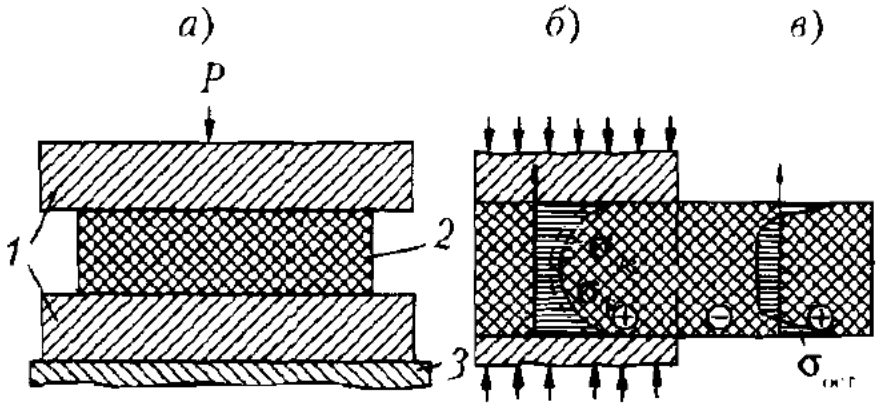


Рисунок 1.13 – Влияние оснастки на характер распределения остаточных напряжений в пластине, отверждаемой и охлаждаемой между плитами под давлением: а — схема формования пластины (1 — плиты; 2 — пластина; 3 — стол пресса); б — характер распределения усадочных и температурных , напряжений; в — остаточные напряжения детали, извлеченной после охлаждения в форме под давлением

Известны способы применения температурных напряжений в таких технологических процессах как футеровка и ремонт изношенных и аварийных труб, соединение их с инверсируемым раструбом [163-165].

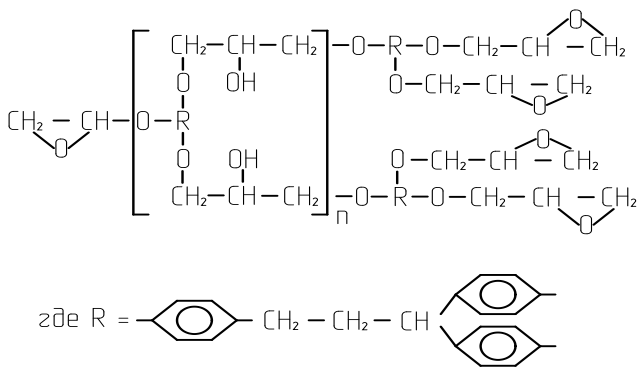
ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Выбор исходного материала исследования

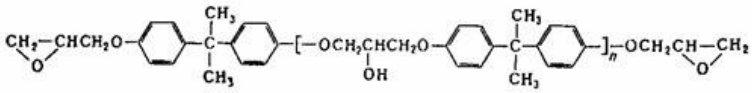
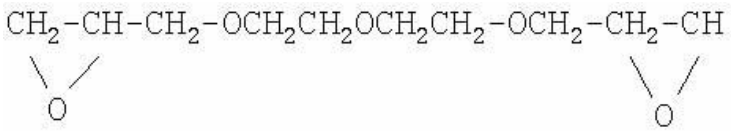
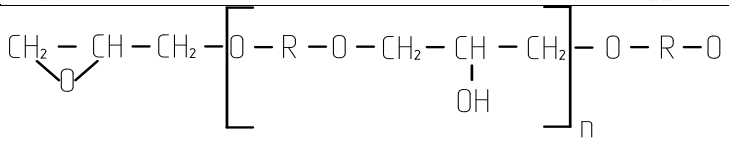
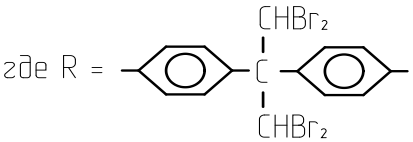
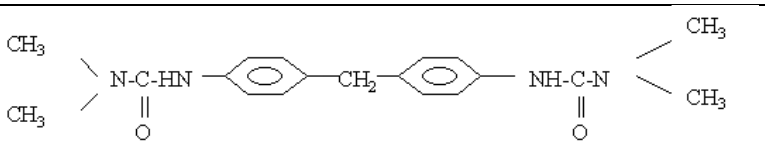
Свойства стеклопластика определяются тем, как и из каких материалов они были изготовлены. Исходя из обзора, проведенного в первой главе конструкционные изделия из полимерных композиционных материалов предпочтительнее изготавливать методом вакуум-автоклавного формования на основе термореактивных эпоксидных связующих горячего отверждения.

Экспериментальное исследование проводилось на стеклопластиках на основе связующее ЭДТ-69Н, которое представляет собой композицию (таблица 2.1) эпоксидных смол КДА (эпоксидно-диановая смола марки ЭД-20, модифицированная алифатической смолой марки ДЭГ-1), ЭТФ, УП-631У и отвердителя 9 в спирто-ацетоновой смеси.

Таблица 2.1 – Структурные формулы компонентов и содержание их в эпоксидной смоле марки ЭДТ-69Н

Название вещества	Структурная формула	Содержание, масс. ч.
Эпоксидная смола марки ЭТФ		19 ± 0,1

Продолжение таблицы 2.1

Название вещества	Структурная формула	Содержание, масс. ч.
КДА: ЭД-20 ДЭГ-1	 	19 ± 0,2
Эпоксидная смола марки УП-631У	 где R = 	19 ± 0,1
Отвердитель 9		3,1 ± 0,05
Этиловый спирт	CH_3-CH_2-OH	24 ± 0,1
Ацетон	$CH_3-C(=O)-CH_3$	16 ± 0,1

Требования к продукту приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Физико-химические свойства эпоксидного связующего ЭДТ-69Н

Наименование показателя	Норма
Внешний вид	Раствор от светло-коричневого до коричневого цвета, допускается дисперсная взвесь белого цвета
Массовая доля нелетучих веществ, %	60 ± 2
Время желатинизации при температуре (122 ± 2) °С, мин	10 – 30
Плотность при 20 °С, г/см^3 (для 60 %-ной концентрации)	1,065

В качестве наполнителя использовалась конструкционная стеклоткань марки Т-10 (ГОСТ 19170-73). Физико-механические показатели ткани представлены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Физико-механические показатели конструкционной ткани Т-10

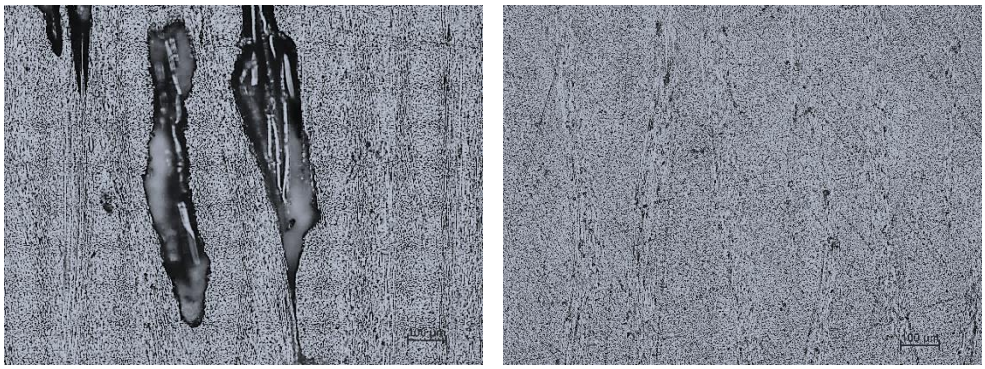
Наименование показателя	Норма
Толщина ткани, мм	0,24 ± 0,02
Масса 1 м2 ткани, г	290 ± 7
Плотность ткани, нитей/см по основе по утку	 36 ± 1 20 ± 1
Разрывная нагрузка, кгс, не менее основы утка	 320 180
Наименование переплетения (условное обозначение)	Сатин 8/3
Марки применяемых нитей	БС6-26×1×2-80

Из этих материалов были получены методами вакуумного и вакуум-автоклавного формования образцы пластика СТ-69Н. В таблице 2.4 представлены основные характеристики используемых материалов.

Таблица 2.4 – Прочностные характеристики исследуемых стеклопластиков

Свойства	Метод формования	
	Вакуум-автоклавный	Вакуумный
Предел прочности		
- при статическом изгибе	469	325
- при сжатии	314	237
- при разрыве	404	345

Также на металлографическом микроскопе Nikon MA200 исследовалось качество стеклопластиков (рисунок 2.1).



а б

Рисунок 2.1 – Структура пластиков СТ-69Н, полученных методом: а) вакуумного формования, б) вакуум-автоклавного

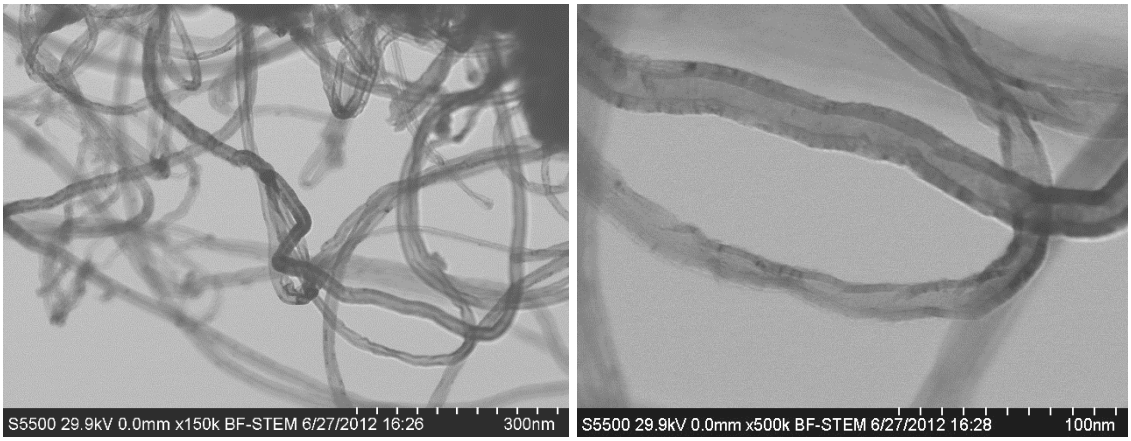
В стеклопластиках, формованных вакуумным методом наблюдаются значительное содержание пор, что приводит к ухудшению прочностных свойств.

Согласно полученных данных лучшими физико-механическими характеристиками обладают пластики на основе эпоксидного связующего ЭДТ-69Н и стеклоткани Т-10, полученные методом вакуум автоклавного формования. Таким образом, было решено проводить дальнейшее исследование анизотропии прочностных свойств на стеклопластиках СТ-69Н, отформованных этим методом.

В работе использовались нанонаполнители, представляющие смесь аморфного углерода (60 %) и углеродных нанотрубок (рисунок 2.2) (40 %), полученные в Дальневосточном федеральном университете (г. Владивосток).

В качестве исходного материала использовался мох сфагнум бурый (Sphagnum fuscum), собранный на болотах нижнего Приамурья. Сфагновый мох предварительно просушивался, просеивался для удаления избыточной влажности и инородных примесей, подвергался дезинтеграторной обработке для достижения дисперсности 100-150 мкм. Получение модификации углерода с аморфной структурой выполнялось с применением технологии, включающей пиролитическую обработку сфагнума бурого при температуре 950 ºС, химическую отмывку в смеси кислот, нейтрализацию и сушку аморфного углерода. Далее углеродная модификация подвергалась циклической механохимической обработке на планетарной мельнице Pulverisette – 4 фирмы

«Fritsch» (Германия). Механореактор мельницы изготовлен из коррозионно-стойкой стали с вставкой из твердого сплава ВК-6. Размалывающими телами являлись шары из твердого сплава ВК–6 диаметром 16 мм. При выполнении экспериментов применялся следующий режим: число оборотов главного диска 400 мин -1, число оборотов сателлитов – 800 мин -1, интенсивность (отношение массы исходных материалов к массе размалывающих шаров) 1:50, в качестве защитной атмосферы использовали аргон [166].



а б

Рисунок 2.2 – Просвечивающая-электронная микроскопия УНТ, сформированных в условиях механоактивации из сфагнума бурого
а – увеличение 150 000 раз, б – увеличение 500 000 раз

2.2 Методики экспериментального исследования физико-механических свойств

Образцы стеклопластиков в форме пластин испытывались согласно ГОСТ 4648-71 с целью определения предела прочности при статическом изгибе. С целью определения прочности при растяжении проводились испытания согласно ГОСТ 11262-80 на образцах типа 5.

Испытания по определению напряжений при сжатии проводили согласно требований ГОСТ 4651-82.

Показатели твердости формованного стеклопластика получали по методике, представленной в ГОСТ 4670-91.

Все образцы изготавливались методом вакуум-автоклавного формования из препрега СТ-69Н на основе эпоксидного связующего горячего отверждения ЭДТ-69Н и конструкционной стеклоткани марки Т-10.

Исследование анизотропии прочностных свойств проводилось на основе метода определения предела прочности при статическом изгибе (ГОСТ 4648-71), отличающегося тем, что из отформованного образца (рисунок 2.3) вырезались пластины, нумеровались, нечетные номера испытывались посредством приложения нагрузки сонаправленной с нагревом (снизу), а к четным прикладывалась нагрузка в направлении противоположном нагреву (сверху) [167].

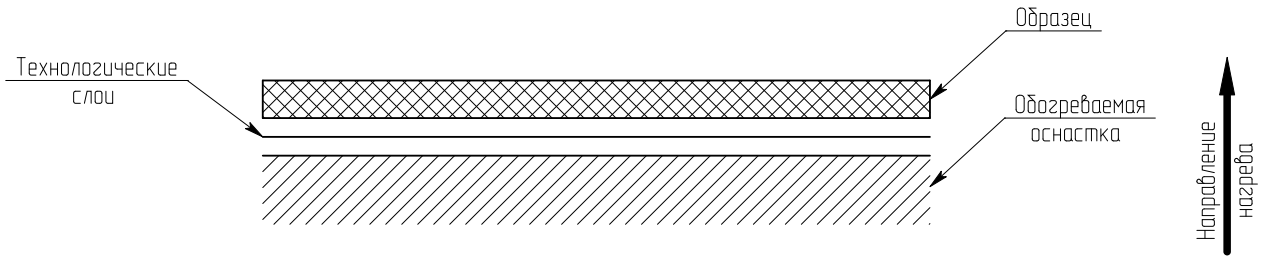


Рисунок 2.3 – Схема отверждения образца препрега

Испытания по определению показателей твердости также проводились при приложении нагрузки сверху и снизу.

Согласно полученным данным рассчитывали анизотропию прочностных свойств (a) по формуле 2.1:

$$a = \frac{\sigma_{\text{сн}} - \sigma_{\text{св}}}{\sigma_{\text{сн}}} \cdot 100\ \% \qquad (2.1)$$

где $\sigma_{\text{сн}}$ и $\sigma_{\text{св}}$ пределы прочности при изгибе при приложении нагрузки снизу и сверху образца соответственно.

Механические испытания проводились на испытательной машине INSTRON 3382, твердость исследовалась по методу Бринелля на приборе TIME Group Inc. TH600.

Водопоглощение и плотность образцов стеклопластиков определялись согласно ГОСТ 4650-2014 и ГОСТ 15139-69.

2.3Методики проведения исследования диэлектрических характеристик

В процессе формования стеклопластиков осуществлялся мониторинг изменения диэлектрических данных [5] с помощью прибора NETZSCH DEA 320\10. Частота возбуждения электромагнитных колебаний составляла 10 кГц. Датчики типа «гребенка» NETZSCH IDEX с расстоянием электродов 100 мкм помещались в препрег в процессе выкладки. Препрег условно разбивали на 5 пакетов по 3 слоя в каждом (рисунок 2.4 а), в одном случае, и на 4 пакета по 3 слоя в каждом и 3 прослойки между пакетами (рисунок 2.4 б), в другом случае, между которыми прокладывались сенсоры для мониторинга процесса отверждения [168-170].

Рисунок 2.4 – Схема интегрирования диэлектрических датчиков в препрег

В качестве анализируемого параметра использовался тангенс угла диэлектрических потерь (tg(δ)).

2.4 Точка гелеобразования

Время жизни связующего без отвердителей зависит от условий хранения (особенно от температуры и влажности), доступа воздуха и от наличия примесей. Вязкость является хорошим индикатором жизнеспособности связующего.

После введения отвердителя начинается «рабочая» жизнь связующего. Вязкость системы изменяется во времени. Время желатинизации (время гелеобразования) системы смола – отвердитель может служить основной характеристикой рабочего времени жизни связующего, а момент перехода смолы из жидкого состояния в гелеобразное, являющийся фазовым переходом второго рода и называемый точкой гелеобразования, критической точкой процесса.

Стандартная методика определения точки гелеобразования (ТУ 1-595-25-277-89) состоит в следующем: навеску связующего помещают в лунку полимеризационной плитки, которая разогрета до температуры 122 ^{O}С. Проба непрерывно перемешивается со скоростью 1 – 2 об/с. После того, как связующее начинает густеть, из него скальпелем вытягивают нити на высоту не более 2 см. Момент времени, когда связующее теряет пластичность и нить обрывается, является точкой гелеобразования.

2.5 Определение энергии активации

Энергия активации определялась по модель-независимому анализу, на основе метода Киссенджера [121, 171]. Данный способ позволяет получить кинетические параметры реакции, без знания механизма, по которому она протекает. Данный метод позволяет получить значение энергии активации из графика зависимости $ln(\beta/T_m^2)$ от $1000/T_m$ для серии экспериментов, проведенных

при разных скоростях нагрева (β). Модифицированное уравнение Аррениуса на основании которого строится график зависимости представлено ниже:

$$ln\left(\frac{\beta}{{T_m}^2}\right) = ln\left(\frac{AR}{E}\right) - \frac{E}{RT_m}, \quad (2.2)$$

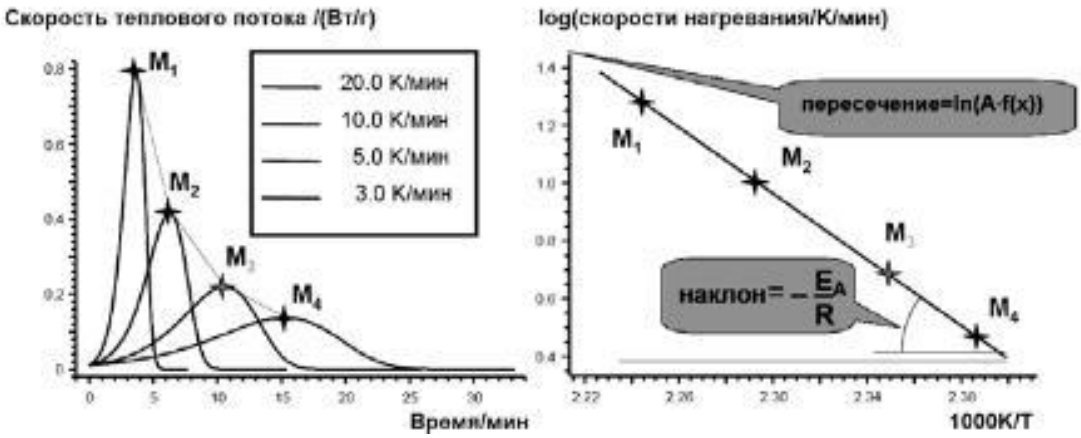
где T_m – Температура пика на кривой ДСК, К;

E – энергия активации, Дж/моль;

R - газовая постоянная, Дж/К·моль

A – предэкспоненциальный множитель.

Согласно данному уравнению – энергия активации может быть рассчитана из тангенса угла наклона кривой, который равен минус $\frac{E}{R}$.



а б

Рисунок 2.5 – Кинетика отверждения связующего

а – Исходные графики ДСК, б – Зависимость Киссенджера

2.6 Микроструктурные исследования

Исследования структуры полимерной матрицы проводилось методами ИК-спектроскопии и растровой электронной микроскопии.

ИК-спектры снимались на приборе Shimadzu IRAffinity-1 с использованием приставки однократного отражения MIRacle 10, которая оснащена германиевым

кристаллом. Измерение проводилось в диапазоне 400 – 4000 см$^{-1}$ с разрешением 0,5, количество параллельных измерений 40.

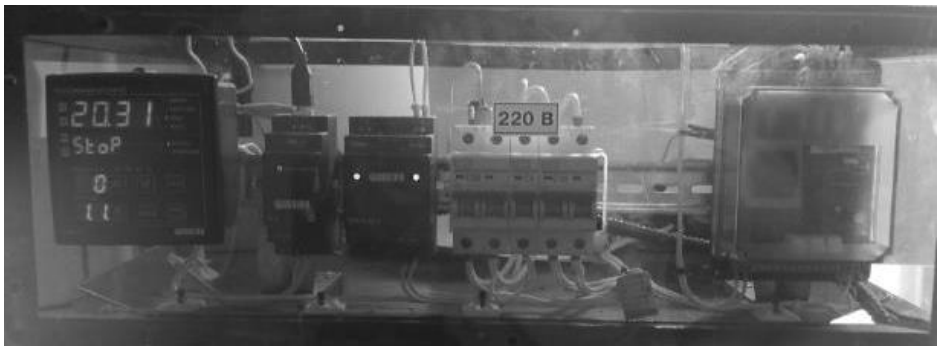
Микроскопическое исследование проводилось на растровом электронном микроскопе Hitachi S-3400N, оснащенным электронной пушкой с вольфрамовым катодом, позволяющим получать изображение до 3 нм в высоком вакууме. Измерения проводились при ускоряющем напряжении 5 кВ с использованием детектора вторичных электронов (SE).

2.7 Установка экспериментального исследования технологии формования стеклопластиков

Исследование процессов формования стеклопластиков проводилось в лабораторном автоклаве (рисунок 2.6) разработанном в ФГБОУ ВО «КнАГТУ».

Автоклав (рисунок 2.7) представляет собой две алюминиевые полуформы, разделенные эластичной мембраной. Нижняя полуформа имеет плоскую фрезерованную поверхность размером 120 х 280 мм, на которую выкладывается пакет препрега. Вокруг рабочей поверхности автоклава находится дренажная система каналов, сообщенная с линией вакуума, для отвода излишков связующего и летучих. Нижняя полуформа стыкуется с нагревательным элементом, представляющим собой алюминиевую плиту с фрезерованной полостью для ТЭНа мощностью 2 кВт. Пустоты между ТЭНом и стенками плиты заполнены смесью шамота и глины. Верхняя полуформа соединена с линией давления.

Процесс получения полимерных композиционных материалов вакуум автоклавным методом автоматизирован. Температурный режим отверждения контролируется при помощи ПИД регулятора ОВЕН ТРМ 151.

а 

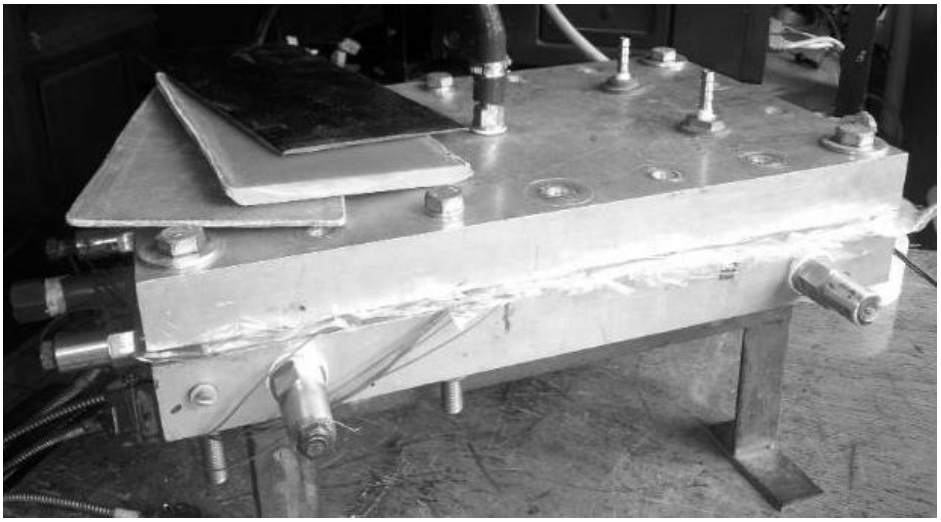
б 

Рисунок 2.6 – Установка экспериментального исследования:
а) блок управления нагревом, б) – автоклав

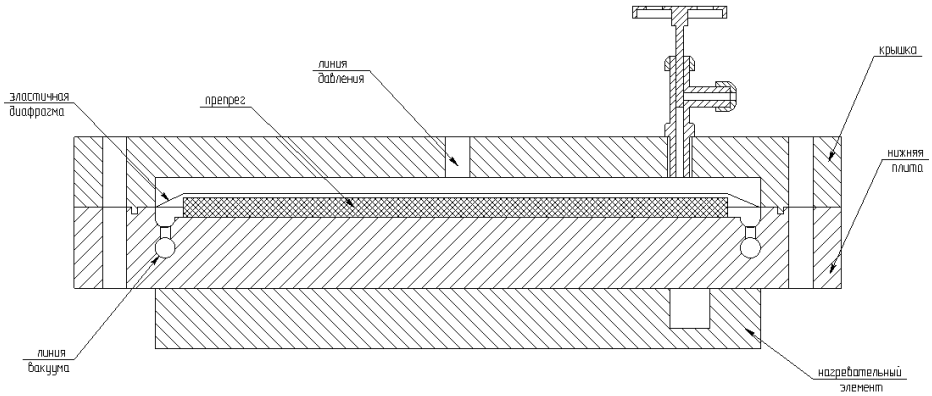


Рисунок 2.7 – Лабораторный автоклав

Отверждение стеклопластика проводилось по следующему режиму: создание вакуума 0,01 МПа при комнатной температуре, нагрев со скоростью 2,4 ^{o}С/мин до достижения температуры отверждения 120 ^{o}С, с последующей подачей

давления 0,2 МПа, отключением вакуумной системы, и сообщением ее с атмосферой. Выдержка при температуре отверждения осуществлялась в течении 240 минут, после чего изделие охлаждалось до комнатной температуры [172, 173].

2.8 Статистическая обработка экспериментальных данных

Статистическая обработка полученных экспериментальных данных проводилась стандартными методами математической статистики [174]. Определяли значения выборочного среднеквадратичного отклонения и границы доверительных интервалов по критерию Стьюдента при уровне надежности 0,95. Число параллельных испытаний во всех экспериментах составляло не менее 3 – 5 и в ряде случаев достигало 10.

2.9 Выводы

1. В качестве объекта исследования был выбран стеклопластик СТ-69Н, получаемый методом вакуум-автоклавного формования, с полимерной матрицей на основе термореактивного эпоксидного связующего горячего отверждения.
2. Представлены методы исследования физико-химических, физико-механических свойств и структур стеклопластиков и эпоксидных матриц.

ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОТВЕРЖДЕНИЯ

В основу данной работы положено понимание того, что неравномерный нагрев по толщине материала и неравномерная усадка, после точки гелеобразования, приводят к возникновению внутренних напряжений. Согласно выдвинутой гипотезе посредством достижения синхронного гелеобразования по всей толщине препрега можно получить пластик, обладающий улучшенными физико-механическими свойствами.

Для проверки выдвинутой идеи необходимо разработать способ мониторинга гелеобразования по всей толщине материала непосредственно в процессе отверждения.

На сегодняшний день определение времени гелеобразования связующих основано на динамическом механическом методе. Во время отверждения навески связующего тонкой иголкой вытягиваются нити связующего. Момент обрыва нити фиксируется и является точкой гелеобразования. Данный подход не применим для исследования времени жизни полимерной матрицы препрегов.

Метод диэлектрической спектроскопии в настоящее время является единственным, позволяющим вести мониторинг процесса отверждения непосредственно в изделии и получать данные в реальном времени. На сегодняшний день на основе данного метода разработаны методики, позволяющие определить кажущуюся степень отверждения. Существующие способы определения точки гелеобразования неудобны ввиду сложного математического аппарата, а также позволяют сделать заключение о процессе лишь на основе завершенных экспериментов.

Поэтому первостепенная задача исследования состояла в разработке метода, позволяющего отслеживать точку гелеобразования на графике зависимости диэлектрических характеристик от времени в процессе отверждения.

3.1 Методика определения точки гелеобразования

Методика определения точки гелеобразования состоит в следующем. В автоклав (рисунок 3.1), в днище которого имеется глухая лунка для связующего, выкладывается пакет препрега. Снизу препрега укладываются датчики IDEX, и комплект термопар. Данные регистрировались диэлектрическим анализатором NETZSCH DEA 230/10. Частота электромагнитных колебаний 10 кГц.

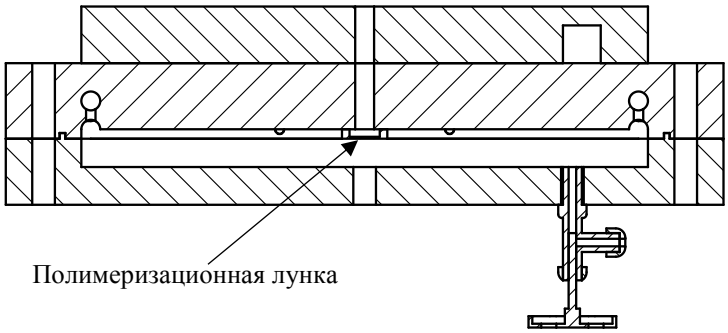


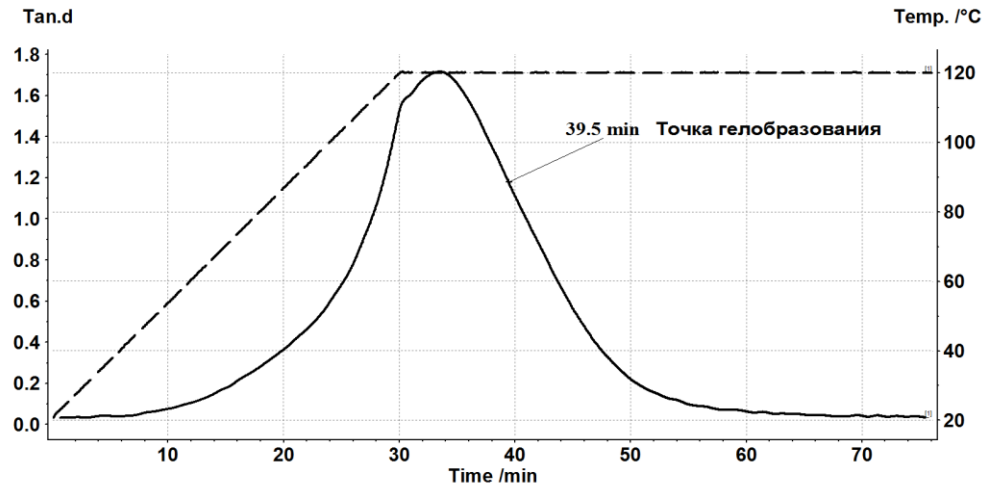
Рисунок 3.1 – Автоклав для определения гель-точки

Отверждение ведется по режиму, описанному в пункте 2.7.

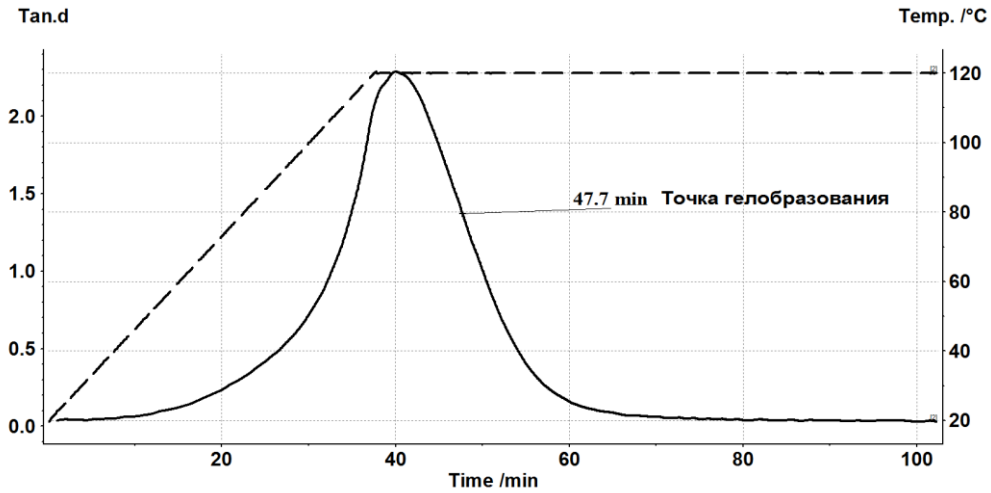
После создания вакуума в установке в лунку заливается 2 мл смолы. По мере отверждения композита из лунки вытягиваются нити, параллельно ведется мониторинг диэлектрических характеристик. Момент обрыва нити фиксируется и является точкой геля для данного образца.

Для оценки кинетики отверждения связующего рассматривается изменение тангенса угла диэлектрических потерь от времени. При достижении точки гелеобразования скорость отверждения постепенно снижается и происходит окончательное структурирование системы.

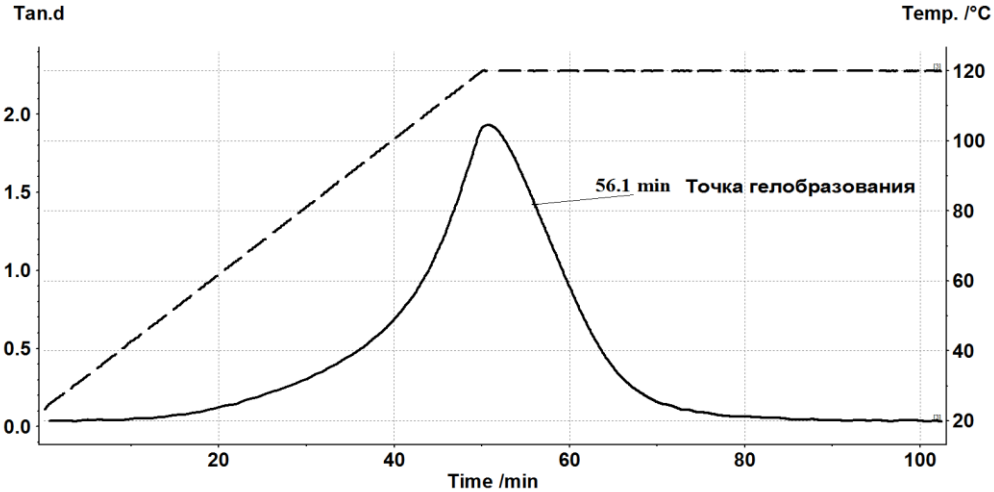
Исследование проводилось при скоростях нагрева 1,8, 2,4 и 3 ^{O}С/мин. Экспериментальные данные представлены на рисунке 3.2.



а)



б)



в)

Рисунок 3.2 – Отверждение препрега СТ-69Н при скорости нагрева: а) 3 ^{O}С/мин, б) 2,4 ^{O}С/мин, в) 1,8 ^{O}С/мин

На графиках зависимости тангенса угла диэлектрических потерь от времени рост кривой в неизотермической области является следствием увеличения подвижности олигомеров и пропорционален росту температуры. Нисходящие участки зависимости тангенса угла диэлектрических потерь от времени являются следствием уменьшения подвижности растущих макромолекул и образования трехмерной сетки полимера. Амплитуда кривой при скорости нагрева 1,8 ^{O}С/мин ниже, чем при скорости 2,4 ^{O}С/мин, ввиду того, что в этом случае процесс отверждения начался раньше, чем был достигнут изотермический участок. Изменение наклона кривой при скорости нагрева 1,8 ^{O}С/мин также свидетельствует о начале процесса отверждения в неизотермической области.

В результате анализа полученных данных было установлено, что точка перегиба на графике зависимости тангенса угла диэлектрических потерь от времени при частоте электромагнитных колебаний 10 кГц соответствует точке гелеобразования. Для определения точки перегиба был построен график зависимости производной тангенса угла диэлектрических потерь от времени (рисунок 3.3) [167].

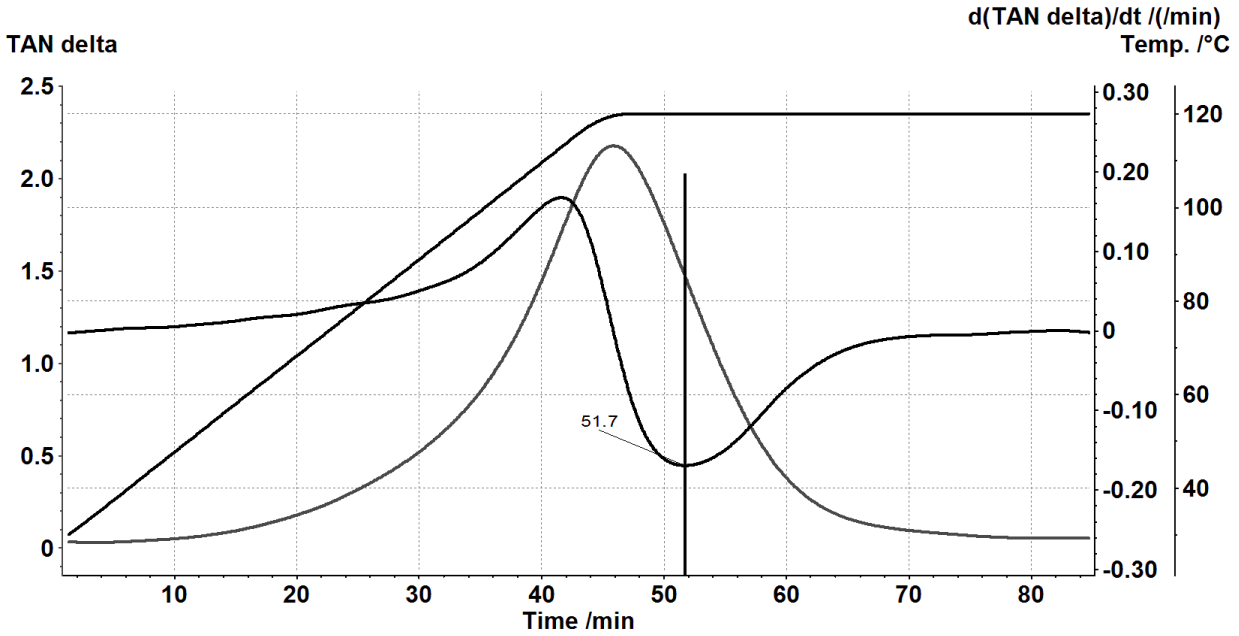


Рисунок 3.3 – Точка гелеобразования на графике зависимости тангенса угла диэлектрических потерь от времени

3.2 Исследование каталитической и ингибирующей способности соединений

В данной работе рассматриваются возможности повышения прочностных свойств стеклопластиков за счет регулирования скорости отверждения. Для выполнения поставленных задач необходимо было провести исследование по подбору веществ, оказывающих влияние на скорость отверждения.

Исследование кинетики процесса отверждения препрегов СТ-69Н проводилось с помощью метода диэлектрической спектроскопии. Отверждение проводилось в автоклаве по режиму: в системе создавался вакуум, нагрев осуществлялся со скоростью 2,4 C^{O}/мин до достижения температуры отверждения, при которой препрег выдерживался до окончания процесса. Рассматривалось отверждение при температурах 115 C^{O}, 120 C^{O}, 125 C^{O}.

Энергия активации реакции отверждения эпоксидного связующего определялась по изотермической части графика зависимости тангенса угла диэлектрических потерь от времени.

Методом графического анализа определялся порядок реакции и константа скорости химической реакции. По полученным данным строился график зависимости константы скорости химической реакции от обратной температуры, по которому энергия активации определялась как тангенс угла наклона кривой.

По данным исследования построен график зависимости энергии активации от концентрации (рисунок 3.4).

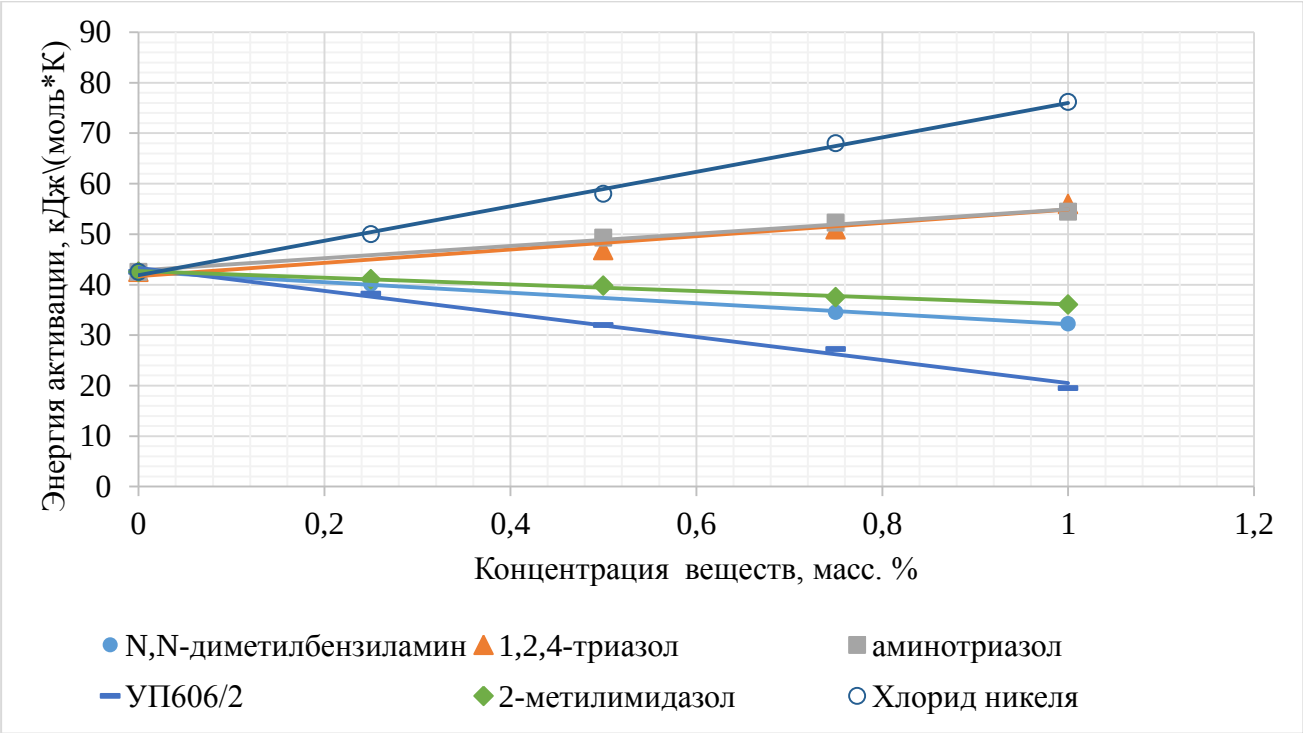
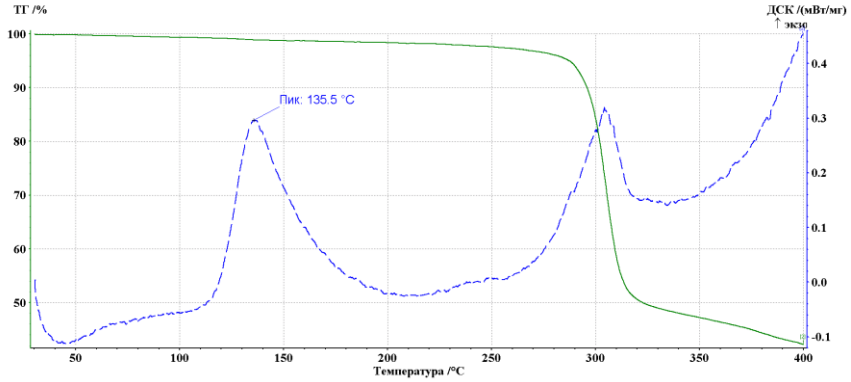


Рисунок 3.4 – Влияние веществ на энергию активации

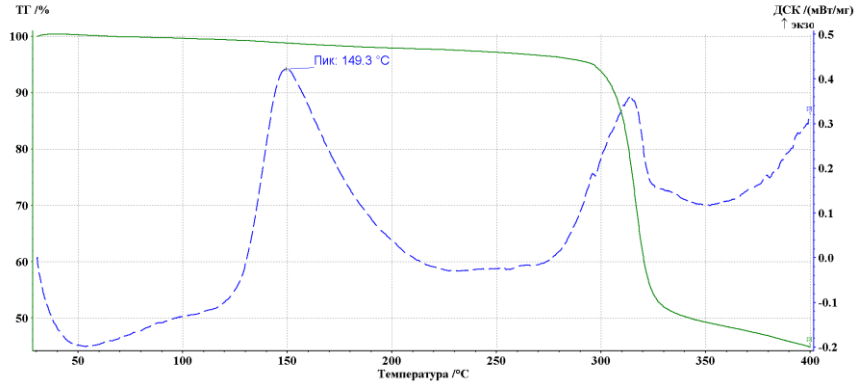
Согласно результатам зависимости энергии активации реакции отверждения связующего от концентрации исследуемых веществ, представленным на рисунке 3.4, в качестве катализатора для ускорения процесса было решено использовать 2-метилимидазол (МИ), который за счет аминной группы участвует в отверждении, тем самым ускоряет процесс. N,N – диметилбензиламин и УП606/2 также, как и МИ используются в качестве катализаторов отверждения эпоксидных связующих, однако исследование показало, что эти катализаторы обладают большей реактивностью, что может негативно сказаться на процессе отверждения и привести к термодеструкции изделия [175].

В качестве ингибитора реакции отверждения было решено использовать хлорид никеля ($NiCl_2$), так как он обладает более высокой ингибирующей активностью согласно данным, представленным на рисунке 3.4 [176].

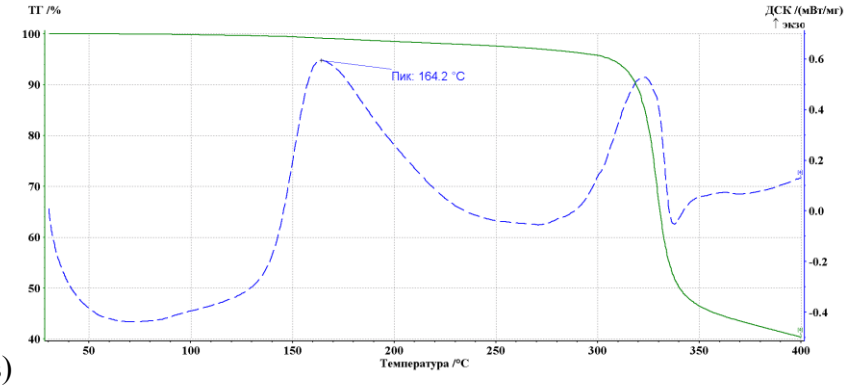
Для подтверждения значений энергии активации было проведено исследование кинетических параметров методом синхронного термического анализа при концентрации выбранных веществ 1%. Данные представлены на рисунках 3.5 – 3.7 [177].



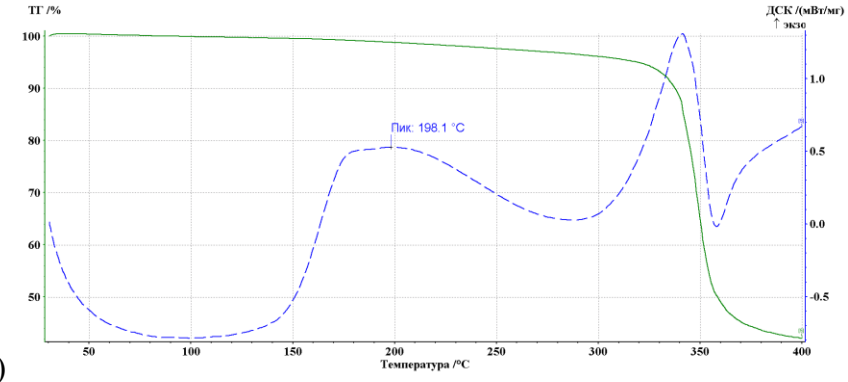
а)



б)



в)



г)

Рисунок 3.5 – Термограммы связующего ЭДТ-69Н

скорость нагрева: а) 2,5 ^{o}C/мин, б) 5 ^{o}C/мин, в) 10 ^{o}C/мин, г) 20 ^{o}C/мин

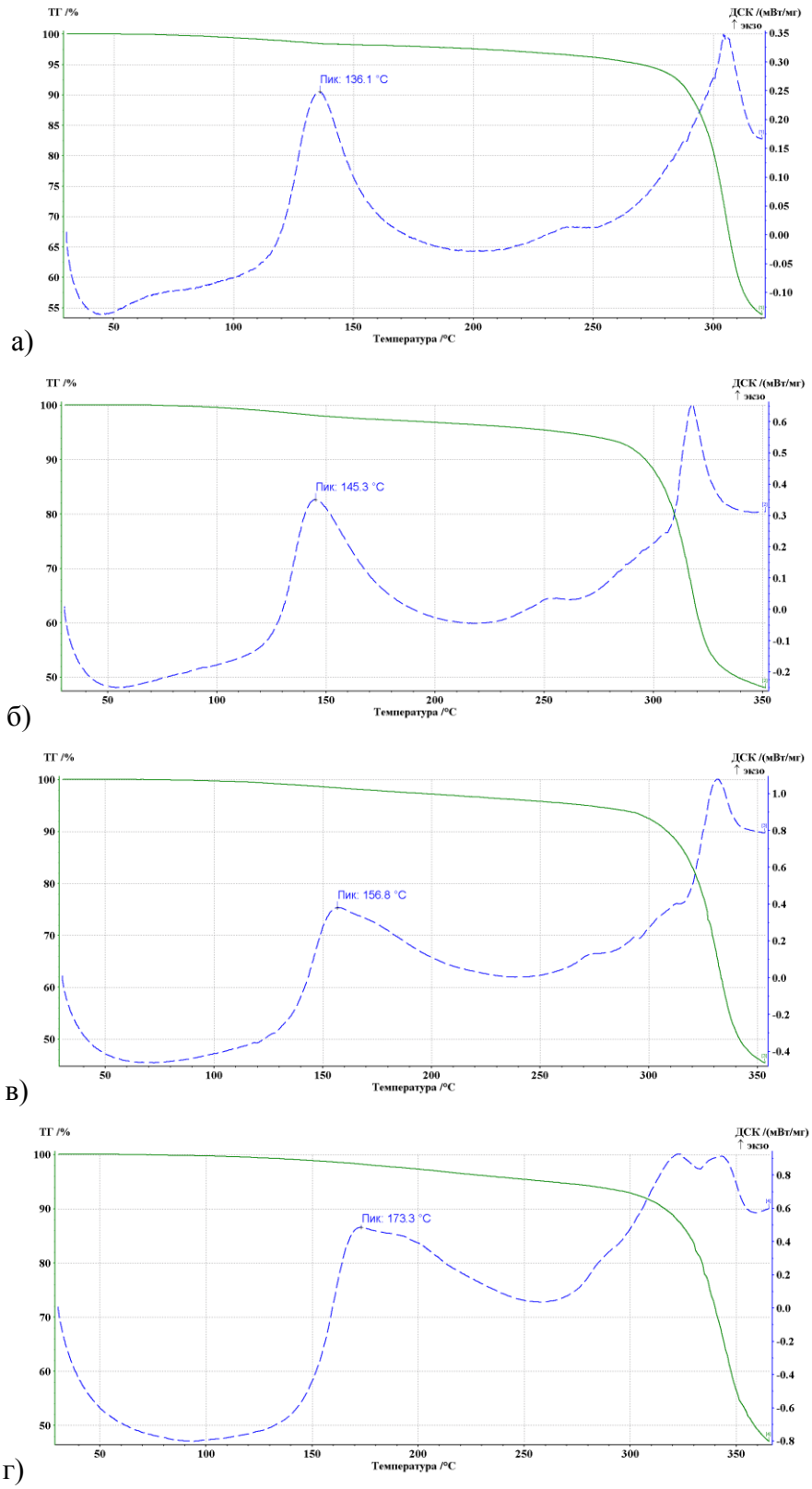
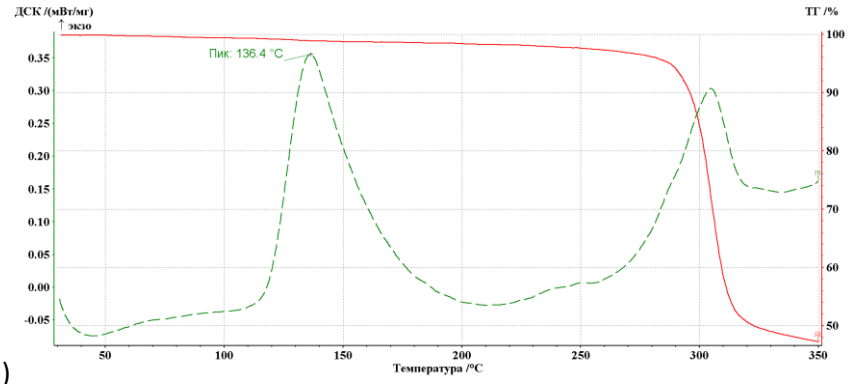
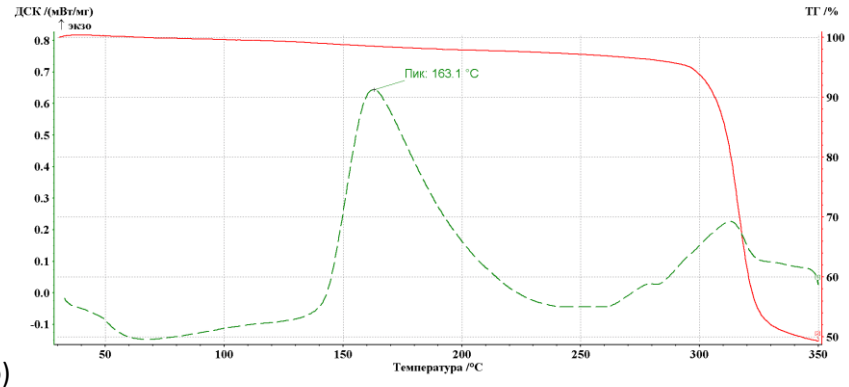


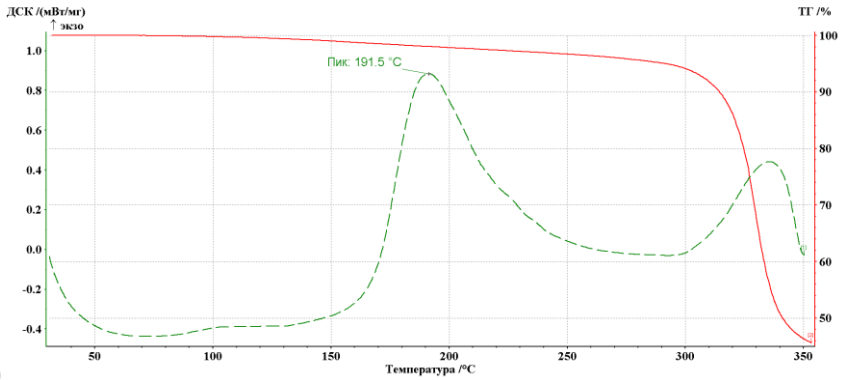
Рисунок 3.6 – Термограммы связующего ЭДТ-69Н, содержащего $NiCl_2$ скорость нагрева: а) 2,5 °С/мин, б) 5 °С/мин, в) 10 °С/мин, г) 20 °С/мин



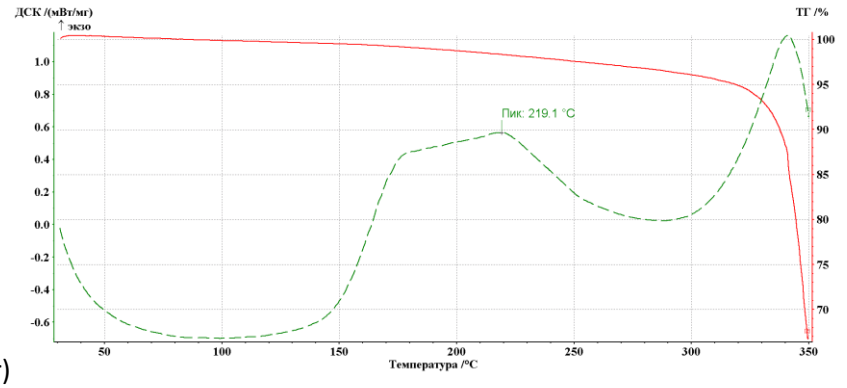
а)



б)



в)



г)

Рисунок 3.7 – Термограммы связующего ЭДТ-69Н, содержащего МИ скорость нагрева: а) 2,5 °С/мин, б) 5 °С/мин, в) 10 °С/мин, г) 20 °С/мин

Согласно безаприорной методике Киссенджера, описанной в пункте 2.5 была рассчитана энергия активации при концентрации исследуемых веществ 1 %. Для установления кинетических параметров по термограммам определялась температура (Т), соответствующая максимуму экзотермического пика исследуемого процесса. Экспериментальные и рассчитанные согласно уравнению (3.1) данные представлены в таблице 3.1.

$$ln\left(\frac{\upsilon}{T^2}\right) = ln\left(\frac{AR}{E}\right) - \frac{E}{RT} \quad (3.1)$$

Таблица 3.1 - Данные кинетического анализа

Температура (Т), К	Скорость нагрева (υ), К/мин	$ln(\upsilon/T^2)$	1000/Т
ЭДТ-69Н			
408,5	2,5	-11,1	2,4
422,3	5,0	-10,5	2,4
437,2	10,0	-10,0	2,3
471,1	20,0	-9,4	2,1
ЭДТ-69Н, содержащее 1 % $NiCl_2$			
409,1	2,5	-11,1	2,4
418,3	5,0	-10,5	2,4
429,8	10,0	-9,8	2,3
446,0	20,0	-9,2	2,2
ЭДТ-69Н, содержащее 1 % МИ			
409,4	2,5	-11,1	2,4
436,1	5,0	-10,5	2,3
464,5	10,0	-9,9	2,2
492,1	20,0	-9,3	2,1

На рисунке 3.8 представлены зависимости расчетных параметров по Киссенджеру. По полученным графикам, определялся тангенс угла наклона прямых, по которому рассчитывалась энергия активации по уравнению (3.2). Расчетные данные представлены в таблице 3.2.

$$E_a = -R \cdot tg(\alpha) \quad (3.2)$$

где tg(α) – тангенс угла наклона кривой,

R – универсальная газовая постоянная 8,314, Дж/(К·моль)

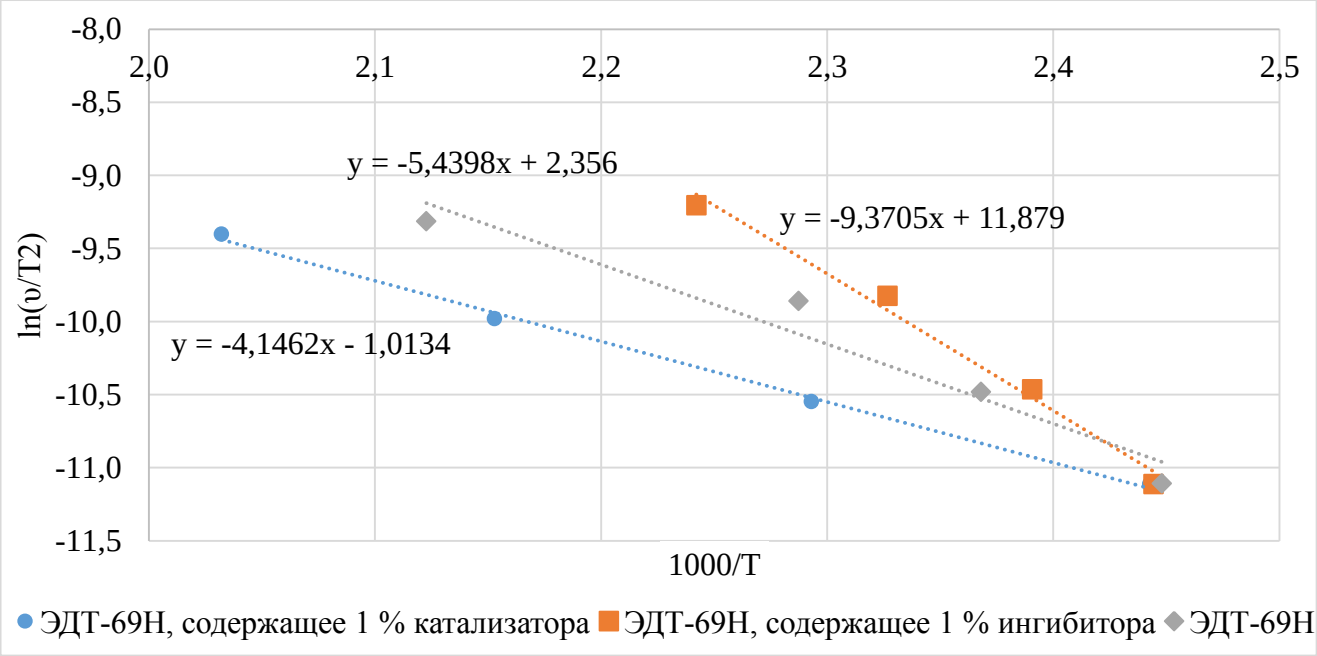


Рисунок 3.8 – Зависимость Киссенджера

Таблица 3.2 - Энергия активации

Связующее	tg(α)	E_a, кДж/моль
ЭДТ-69Н	-5,4398	45,2
ЭДТ-69Н, содержащее МИ	-4,1462	34,5
ЭДТ-69Н, содержащее $NiCl_2$	-9,3705	77,9

Для уточнения механизма работы ингибитора на примере модельной смеси диметилбензиламина (L) и хлорида никеля в спирто-ацетоновой смеси проводилось исследование, образующихся продуктов. При интенсивном перемешивании компонентов смеси выпадает молочно-зеленый осадок, предположительно комплексное соединение. Исходный компонент и образовавшийся высушенный порошок исследовали методом ИК-спектроскопии (рисунки 3.9, 3.10).

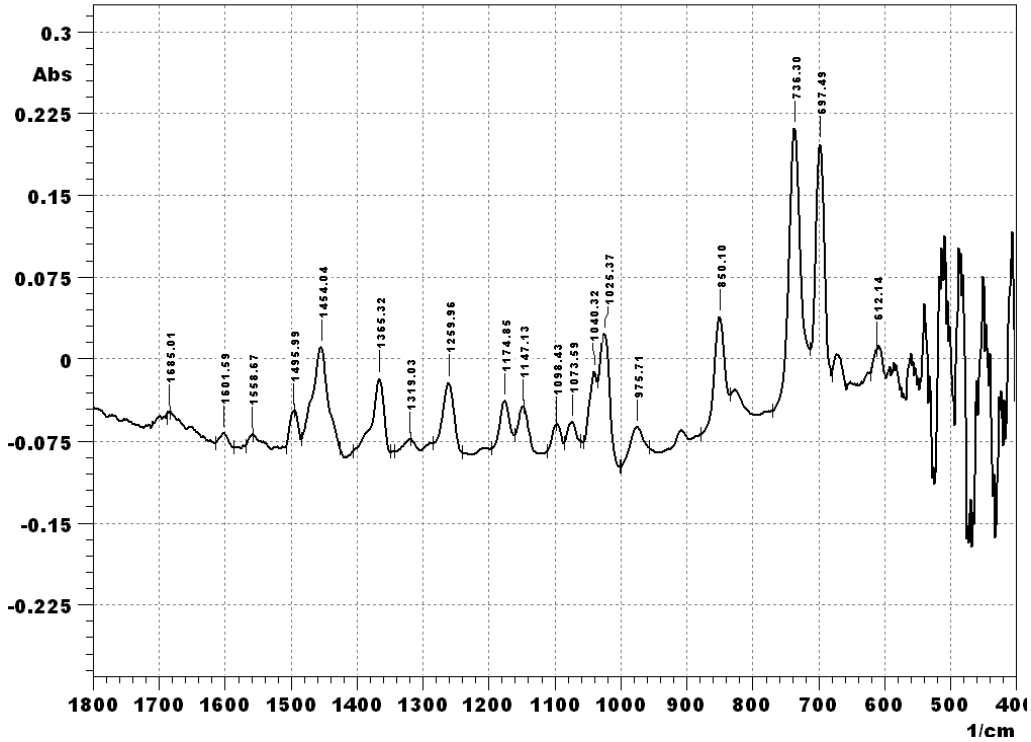


Рисунок 3.9 – ИК спектр L

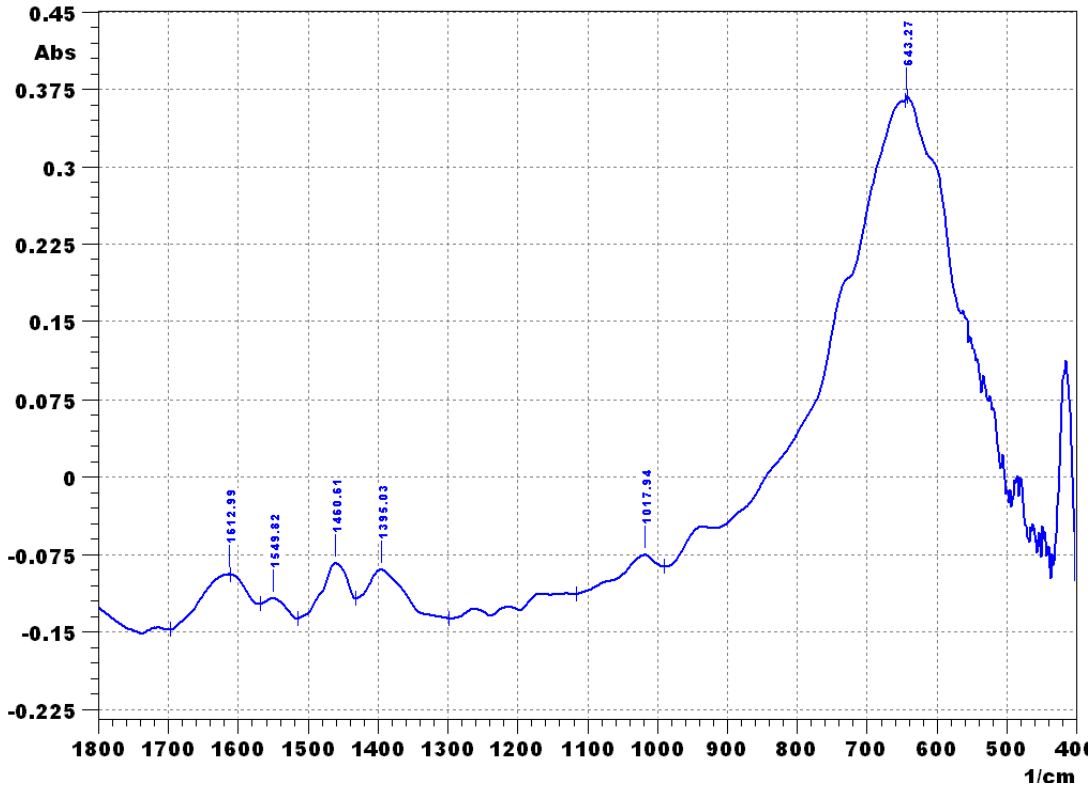
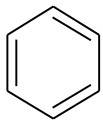
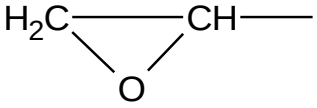


Рисунок 3.10 – ИК-спектр комплекса

Данные по характеристическим валентным колебаниям представленных на спектрах сведены в таблицу 3.3.

Таблица 3.3 -Частоты валентных колебаний

Группа	Длина волны, $см^{-1}$
	1600, 1580, 1510, 1468
CN	1685
CH_x	1495, 1454
	916, 880,
C-O-C	1036
-(CH2)-	600-750
C-N	880

Смещение пиков в высокочастной и низкочастотной области и появление широкого пика в низкочастотной области вместо дублета свидетельствует об оттоке электронной плотности, что является признаком координации.

Для установления координационного числа никеля навеску полученного соединения разрушали в присутствии хлорной и серной кислот (1:1), после чего титрованием трилона Б в среде амиачного буфера в присутсвии индикатора мурексида определяли количество связанного металла. Согласно полученным данным никель имеет координационное число 1, однако было установлено, что для образования комплекса на одну молекулу лиганда требуется 3 атома комплексообразователя. Следовательно механизм взаимодействия ингибитора с аминным отвердителем будет осуществляться по следующему принципу:

$$L + 3NiCl_2 \rightarrow [Ni_3(L)Cl_6]$$

3.3 Выводы

1. Разработана методика определения точки гелеобразования с помощью метода диэлектрического анализа.

2. Выбраны ингибитор и катализатор реакции отверждения связующего ЭДТ-69Н на основе результатов исследований влияния различных соединений на энергию активации реакции отверждения.

3. Рассмотрен механизм взаимодействия ингибитора с аминным отвердителем.

ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОДИФИКАТОРОВ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙТВА СТЕКЛОПЛАСТИКА

4.1 Исследование процесса отверждения стеклопластика

Целью экспериментальных исследований является изучение процесса отверждения стеклопластика на основе термореактивного связующего горячего отверждения, установление факторов, влияющих на процесс отверждения, разработка метода, позволяющего устранить последствия их воздействия.

При отверждении пятнадцатислойного стеклопластика СТ-69Н методом вакуум-автоклавного формования согласно методике, описанной в пункте 2.7, диэлектрический анализ (рисунок 4.1) показал, что наличие температурного градиента по толщине препрега способствует неравномерному отверждению.

Из графика зависимости тангенса угла диэлектрических потерь от времени видно, что точка гелеобразования наступает последовательно для каждого пакета. Это связано с тем, что, нагрев в автоклаве осуществляется снизу образца, и возникновение температурного градиента по всей толщине ПКМ влияет на время отверждения последующих слоев. Таким образом, неравномерное отверждение композита приводит к возникновению внутренних напряжений и, как следствие, к ухудшению физико-механических характеристик.

При отверждении связующего при значениях времени, превышающих время гелеобразования, композиция полностью теряет текучесть и способность к переработке. Неравномерное отверждение по толщине препрега и значительная доля усадки матрицы, после точки гелеобразования, приводят к возникновению внутренних напряжений в материале и короблению. Для устранения описанных эффектов была поставлена задача добиться одновременного гелеобразования во всех слоях композита путем регулирования скорости отверждения по толщине.

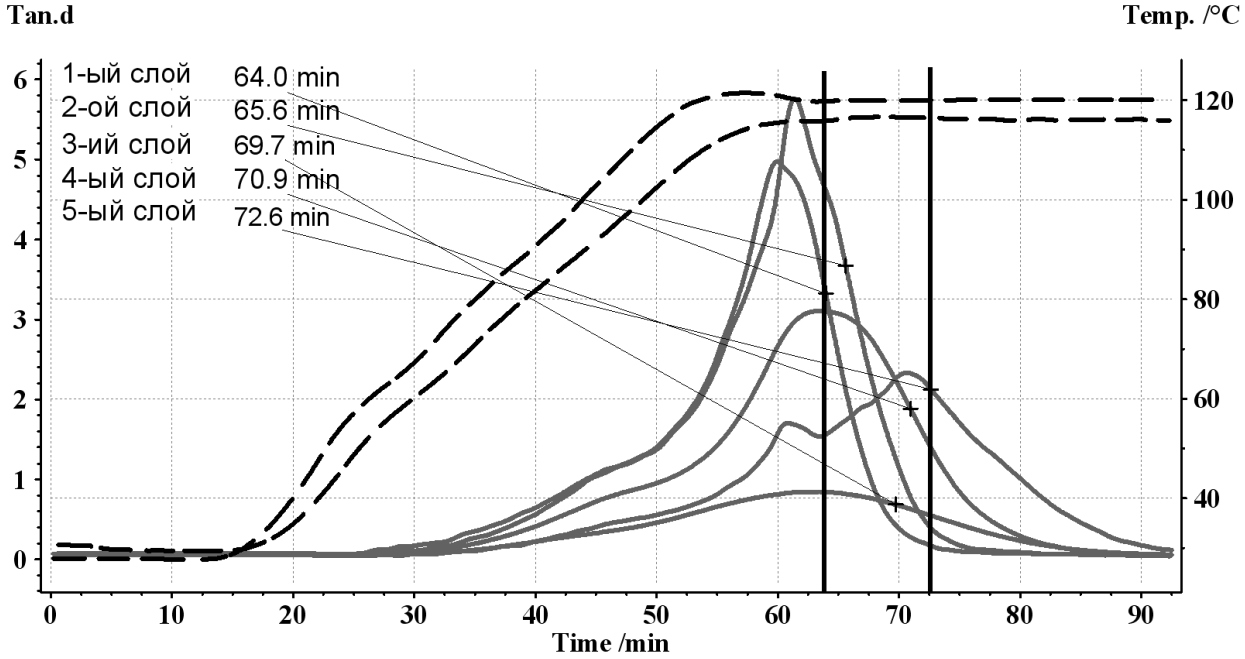


Рисунок 4.1. Диэлектрический спектр отверждения пятнадцатислойного стеклопластика СТ-69Н

Посредством введения катализаторов в менее обогреваемые слои или ингибиторов в более обогреваемые слои препрега предлагается сузить диапазон времени гелеобразования. Введение катализаторов или ингибиторов в связующее позволяет изменять энергию активации процесса отверждения, и согласно уравнению Аррениуса (4.1), оказывать влияние на скорость химической реакции отверждения:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \tag{4.1}$$

где k – константа скорости химической реакции, A - предэкспоненциональный множитель, E_a – энергия активации, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура.

Согласно исследованиям, представленным в главе 3, было установлено, что наиболее оптимальным ингибитором для связующего ЭДТ-69Н является $NiCl_2$, а катализатором – МИ.

4.2 Модифицирование стеклопластика посредством ввода ингибитора отверждения

Для оценки количества ингибитора необходимого для введения в пакеты препрега, была проведена серия экспериментов в лабораторном автоклаве по отверждению эталонных образцов, содержащих различное количество $NiCl_2$. В процессе эксперимента одновременно велся мониторинг диэлектрических характеристик ингибированных и немодифицированных пятнадцатислойных образцов препрегов [178].

На основе полученных данных был построен калибровочный график сдвига времени гелеобразования ($\Delta\tau$) в ингибированных слоях препрега по отношению к немодифицированным в зависимости от содержания в них $NiCl_2$ (рисунок 4.2).

Сдвиг времени гелеобразования рассчитывался по формуле (4.2):

$$\Delta\tau = \tau_{инг} - \tau, \qquad (4.2)$$

где $\tau_{инг}$ – время гелеобразования ингибированного препрега, τ – время гелеобразования немодифицированного препрега.

Полученная зависимость удовлетворительно описывается полиномом второй степени и не зависит от толщины препрега. На основе диэлектрических характеристик процесса отверждения неингибированных образцов препрега (рисунок 4.1) можно определить необходимое количество ингибитора, которое требуется ввести в слои препрегов, чтобы обеспечить одновременность гелеобразования во всех слоях образца.

Путем введения ингибитора в нижние, более горячие слои препрега, можно получить образец, при отверждении которого точки геля всех пакетов будут находиться примерно в одной временной области. Так как ингибитор замедляет процесс отверждения, то все гель-точки необходимо собрать в область самого медленного пакета. Таковым является верхний, время гелеобразования которого в условиях эксперимента составляет 59,6 мин.

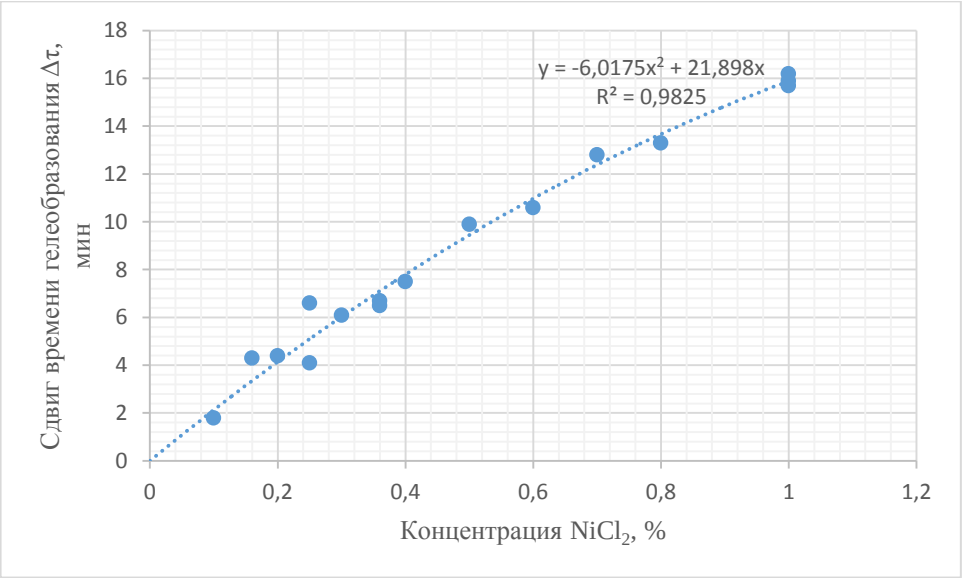


Рисунок 4.2. Зависимость сдвига времени гелеобразования от концентрации ингибитора $NiCl_2$ в пакетах препрега

Расчет времени сдвига точки гелеобразования велся согласно формуле (4.3):

$$\Delta\tau = \tau_5 - \tau_i, \quad (4.3)$$

где τ_5 – время гелеобразования пятого пакета, τ_i – время гелеобразования более горячих пакетов.

Величины, полученные в результате экспериментов и вычисленные по формулам (4.2) и (4.3), сведены в таблицу 4.1.

Таблица 4.1 -Результаты расчетов концентрации ингибитора в слоях препрега

Номер пакета	τ_i ,мин	$\Delta\tau_i$,мин	C_i , %
1	53	6,6	0,36
2	55,2	4,4	0,21
3	56	3,6	0,16
4	56,8	2,8	0,12
5	59,6	0	0

На основании данных, полученных из калибровочного графика (рисунок 4.2), и диэлектрических характеристик процесса отверждения образца СТ-69Н был составлен пятнадцатислойный образец со следующим содержанием ингибитора $NiCl_2$: 1 пакет – 0,36 %, 2 пакет – 0,21 %, 3 пакет – 0,16 %, 4 пакет – 0,12 %, 5 пакет – 0 %.

Диэлектрический анализ процесса отверждения такого образца представлен на рисунке 4.3. Из сопоставления полученных данных, представленных на рисунках 4.1 и 4.3, видно существенное сужение интервала гелеобразования с 8,6 минут, для стеклопластика на основе немодифицированного связующего, до 1,4 минуты, для образцов, содержащих ингибитор.

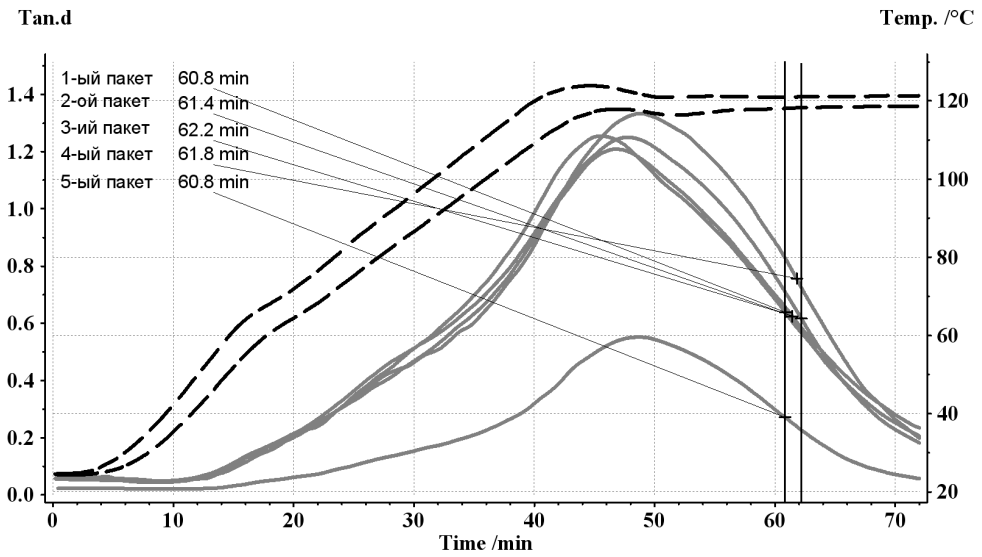


Рисунок 4.3 – Отверждение образца, содержащего $NiCl_2$

4.3 Модифицирование стеклопластика посредством ввода катализатора отверждения

Аналогично методике, представленной в пункте 4.2, был предложен способ получения пластиков с синхронным гелеобразованием по толщине, отличающийся тем, что выравнивание времени гелеобразования проводили по самому горячему пакету препрега за счет введения катализатора отверждения МИ в более холодные слои [175, 178].

Для оценки количества катализатора необходимого для введения в пакеты препрега, была проведена серия экспериментов в лабораторном автоклаве по отверждению эталонных образцов, содержащих различное количество МИ.

В процессе эксперимента одновременно велся мониторинг диэлектрических характеристик модифицированных и немодифицированных пятнадцатислойных образцов препрегов.

На основе полученных данных был построен калибровочный график сдвига времени гелеобразования ($\Delta\tau$) в модифицированных слоях препрега по отношению к немодифицированным в зависимости от содержания в них МИ (рисунок 4.4).

Сдвиг времени гелеобразования расчитывался по формуле (4.4):

$$\Delta\tau = \tau - \tau_к, \tag{4.4}$$

где $\tau_к$ – время гелеобразования модифицированного препрега, τ – время гелеобразования немодифицированного препрега.

Полученная зависимость также, как и в случае с ингибитором, удовлетворительно описывается уравнением полинома второй степени и не зависит от толщины препрега. На основе диэлектрических характеристик процесса отверждения немодифицированных образцов препрега (рисунок 4.1) можно определить необходимое количество катализатора, которое требуется ввести в слои препрегов, чтобы обеспечить одновременность гелеобразования во всех слоях образца.

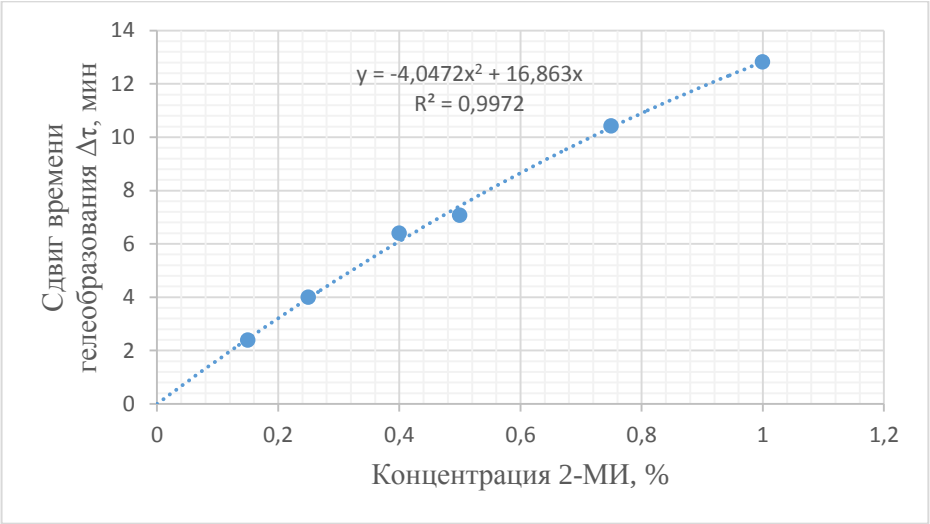


Рисунок 4.4 – Зависимость сдвига времени гелеобразования от концентрации катализатора в пакетах препрега

Путем введения катализатора в верхние, более холодные, слои препрега, можно получить образец, при отверждении которого точки гелеобразования всех пакетов будут находиться примерно в одной области. Так как катализатор ускоряет процесс отверждения, то все гель-точки необходимо собрать в область самого быстрого пакета. Таковым является нижний, время точки гелеобразования которого составляет 53 мин.

Расчет времени сдвига точки гелеобразования велся согласно формуле (4.5):

$$\Delta\tau = \tau_i - \tau_1, \qquad (4.5)$$

где τ_1 – время гелеобразования первого пакета, τ_i – время гелеобразования более холодных пакетов.

Величины, полученные в результате экспериментов и вычисленные по формулам (4.4) и (4.5), сведены в таблицу 4.2.

На основании данных, полученных из калибровочного графика (рисунок 4.4), и диэлектрических характеристик процесса отверждения немодифицированного образца СТ-69Н был составлен пятнадцатислойный образец со следующим содержанием катализатора МИ: 1 пакет – 0 %, 2 пакет – 0,14 %, 3 пакет – 0,17 %, 4 пакет – 0,24 %, 5 пакет – 0,37 %.

Таблица 4.2 - Результаты расчетов концентрации катализатора в слоях препрега

Номер пакета	τ_i ,мин	$\Delta\tau_i$,мин	C_i , %
1	53	0	
2	55,2	2,2	0,14
3	56	3	0,17
4	56,8	3,8	0,24
5	59,6	6,6	0,37

Диэлектрический анализ процесса отверждения такого образца представлен на рисунке 4.5. Из сопоставления полученных данных, представленных на рисунках 4.1 и 4.5, видно существенное сужение интервала гелеобразования с 8,6 минут, для немодифицированного образца, до 0,6 минуты, для образца, содержащего катализатор.

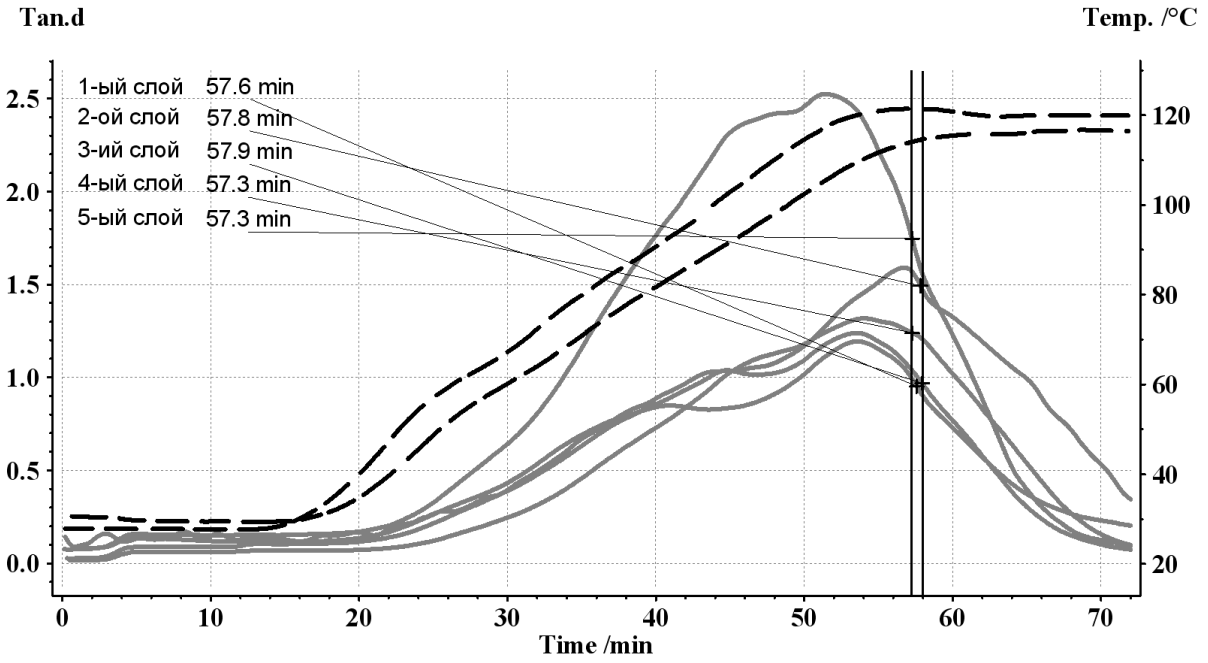


Рисунок 4.5. Отверждение образца, содержащего во втором пакете 0,14 % 2-метилимидазола, в третьем 0,17 %, в четвертом 0,24 % и 0,37 % в пятом

4.4 Исследование механических свойств стеклопластиков

В качестве материала для изготовления экспериментальных образцов использовалось связующее ЭДТ-69Н в количестве 150 мл и пятнадцатислойный пакет стеклоткани Т-10 для каждого эксперимента.

В таблице 4.3 и на гистограмме (рисунок 4.6) представлены данные исследования предела прочности при статическом изгибе [178, 179].

Таблица 4.3 - Предел прочности при статическом изгибе стеклопластиков

Стеклопластик	Направление приложение нагрузки	Средний предел прочности при статическом изгибе, МПа	анизотропия, %
СТ-69Н, содержащий ингибитор	сверху	484,2	0,7
	снизу	487,4	
СТ-69Н, содержащий катализатор	сверху	477,3	1,6
	снизу	485,1	
СТ-69Н	сверху	429,6	8,4
	снизу	468,9	

При использовании катализатора прочность увеличилась на 3,5 % при приложении нагрузки снизу образца и на 11,1 % при приложении нагрузки сверху образца, при этом анизотропия прочностных свойств уменьшилась на 6,8 % в сравнении с немодифицированными образцами.

Использование ингибитора отверждения для достижения одновременного гелеобразования способствует повышению предела прочности на 12,7 % при приложении нагрузки сверху образца и на 3,9 % при приложении нагрузки снизу образца, анизотропия прочности при этом уменьшается на 7,7 % в сравнении с немодифицированными образцами.

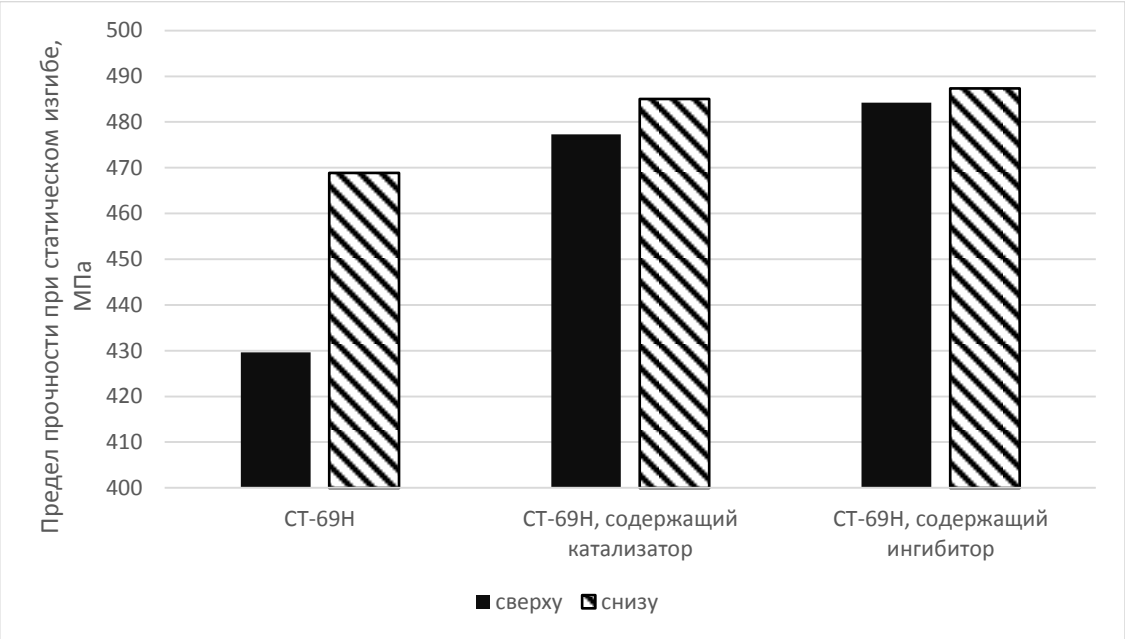


Рисунок 4.6. Предел прочности при статическом изгибе стеклопластиков

В таблицах 4.4 – 4.6 представлены данные исследования предела прочности при сжатии, растяжении, а также твердости образцов стеклопластиков.

Таблица 4.4 - Предел прочности при сжатии стеклопластиков

Стеклопластик	Предел прочности при сжатии, МПа
СТ-69Н, содержащий ингибитор	397
СТ-69Н, содержащий катализатор	353
СТ-69Н	314,3

При использовании технологии введения катализатора в меннее обогреваемые слои препрега наблюдается увеличение предела прочности при сжатии на 12,3 %. В случае использования в качестве модификатора ингибитора отверждения, вводимого в менее обогреваемые слои, наблюдается увеличение предела прочности при сжатии на 26 %.

Таблица 4.5 - Предел прочности при растяжении стеклопластиков

Стеклопластик	Предел прочности при растяжении, МПа
СТ-69Н, содержащий ингибитор	458,9
СТ-69Н, содержащий катализатор	452,3
СТ-69Н	404,4

Введения катализатора в менее обогреваемые слои препрега способствует увеличению предела прочности при растяжении на 11,5 %. В случае использования в качестве модификатора ингибитора отверждения, вводимого в более обогреваемые слои, наблюдается увеличение предела прочности при растяжении на 13,7 %.

Таблица 4.6 - Твердость стеклопластиков

Стеклопластик	Направление приложение нагрузки	Твердость по Бринеллю, НВ	анизотропия, %
СТ-69Н, содержащий ингибитор	сверху	308	3,4
	снизу	319	
СТ-69Н, содержащий катализатор	сверху	298	2
	снизу	304	
СТ-69Н	сверху	274	9,3
	снизу	302	

Исследование твердости на поверхностях стеклопластика показало наличие анизотропии свойств в размере 9,3 %. Разнородность значений твердости на противолежащих поверхностях при введении катализатора отверждения составила 2 %. Однако, отмечалось снижение показателей при приложении нагрузки сверху образца. При использовании ингибитора отверждения твердость образца увеличилась на 12,4 %, при этом наблюдается снижение анизотропии на 5,9 %.

4.5 Исследование плотности и водопоглощения стеклопластиков

Для исследования водопоглощения из пластин стеклопластиков изготавливались образцы согласно ГОСТ 4650-2014, которые выдерживались сутки при температуре 50 ^{O}С. Испытания проводились в кипящей воде в течение 6 часов. Взвешивание образцов осуществлялось через каждые 30 мин. Результаты экспериментальных исследование представлены на рисунке 4.7 и сведены в таблицу 4.7.

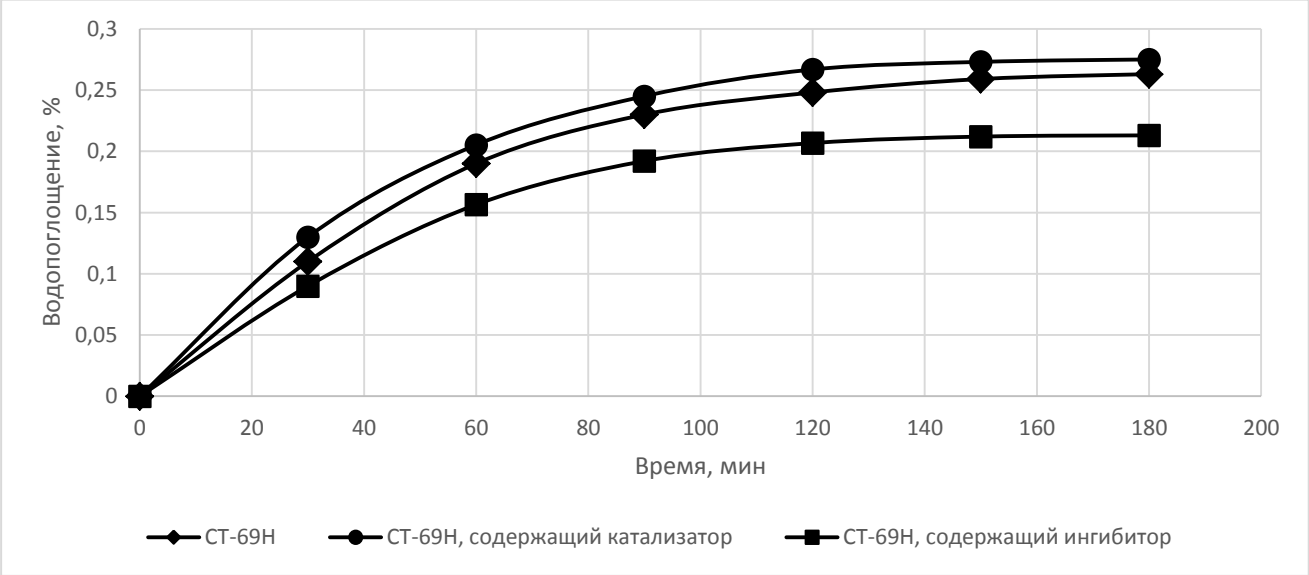


Рисунок 4.7 – Водопоглощение стеклопластиков

Установлено незначительное изменение значений показателей водопоглощения модифицированных образцов стеклопластиков от немодифицированных. Использование катализатора отверждения приводит к увеличению водопоглощения на 0,01 %, тогда как введение ингибитора способствует уменьшению показателя на 0,05 %.

Исследование влияния предложенной методики формования стеклопластиков на плотность проводилось согласно ГОСТ 15139-69 по методу гидростатического взвешивания. Результаты испытаний представлены в таблице 4.7.

Таблица 4.7 - Физические свойства стеклопластиков

Стеклопластик	Плотность, г/см^3	Водопоглащение, %
СТ-69Н	1,96	0,26
СТ-69Н + ингибитор	1,98	0,21
СТ-69Н + катализатор	1,94	0,27

Согласно полученным данным можно сделать вывод, что использование предложенной методики получения стеклопластиков с улучшенными физико-механическими характеристиками не оказывает влияние на водопоглощение и плотность материала, так как изменение значений исследуемых параметров в результате модифицирования не превышает 1 %.

4.6 Исследование структуры стеклопластиков

Исследование структуры образцов стеклопластиков проводилось на хрупких сколах, полученных из отвержденных образцов связующего охлажденных в жидком азоте, и шлифах стеклопластиков.

При анализе надмолекулярной структуры отвержденного связующего ЭДТ-69Н (рисунке 4.8) наблюдается ярко выраженный фибрилярный характер упаковки макромолекул

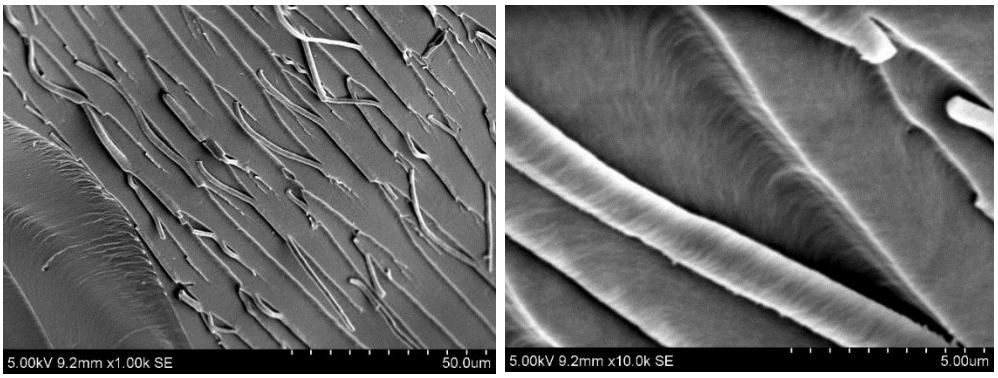


Рис 4.8 – Стеклопластик СТ-69Н

Введении ингибитора отверждения $NiCl_2$ приводит к уменьшению размера надмолекулярных образований (рисунок 4.9), что, по-видимому, связано с блокированием ингибитором части молекул отвердителя. При этом расстояние между макромолекулами уменьшается и, следовательно, увеличивается межмолекулярное взаимодействие, что, как показывают данные механических испытаний, способствует увеличению прочностных показателей и твердости.

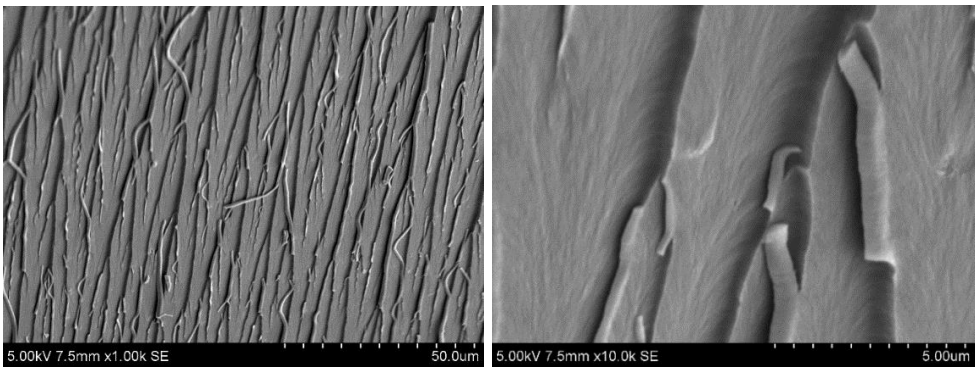


Рисунок 4.9 – 0,25 % ингибитора отверждения $NiCl_2$

При использовании катализатора отверждения МИ в надмолекулярной структуре наблюдаются значительные изменения. Упаковка макромолекул происходит по смешанному типу – сохраняется фибриллярный характер, но появляются центры кристаллизации по сферолитному типу (рисунок 4.10). Сферолитные центры, по всей видимости, являются центрами реакции МИ с эпоксидными группами.

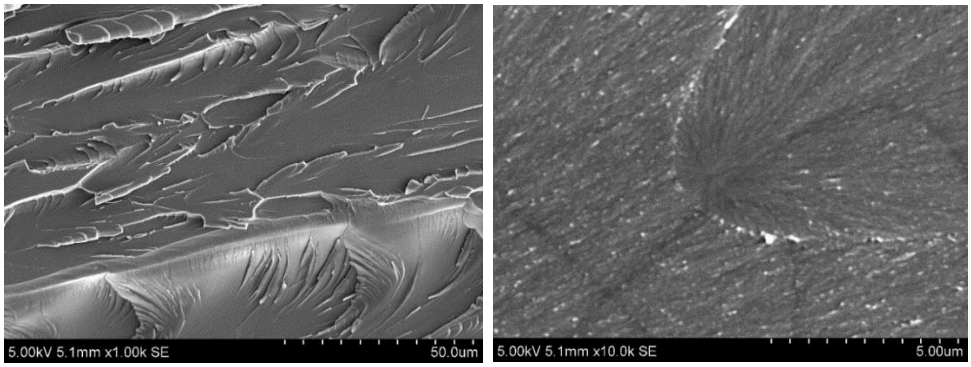


Рисунок 4.10 – 0,25 % катализатора отверждения МИ

Исследование структуры матрицы по толщине стеклопластика показало наличие неоднородности структурных образований в исходном материале (рисунок 4.11) и снижение анизотропности при использовании ингибитора (рисунок 4.12) и катализатора (рисунок 4.13) отверждения. В стеклопластике СТ-69-Н, полученном вакуум-автоклавным методом, наблюдается постепенный переход от более аморфной структуры в слоях, контактирующих с обогреваемой оснасткой (рисунок 11-а), к более кристаллическим структурам в менее обогреваемых слоях (рисунок 11-в).

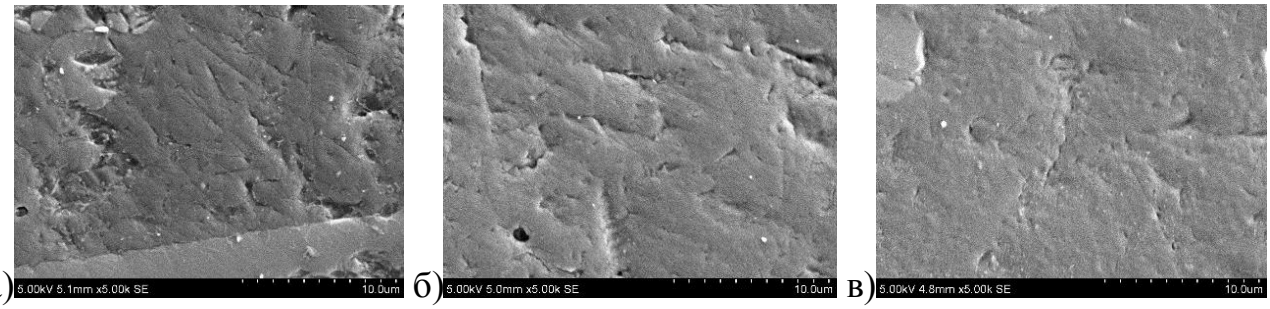


Рисунок 4.11 – Надмолекулярная структура эпоксидной матрицы в стеклопластике: а, в – по периферии, б – в центре

По всей толщине стеклопластика, модифицированного ингибитором (рисунок 4.12), наблюдаются мелкие однородные кристаллические образования. Введение катализатора приводит к росту более крупных однородных кристаллических структур по толщине стеклопластика (рисунок 4.13).

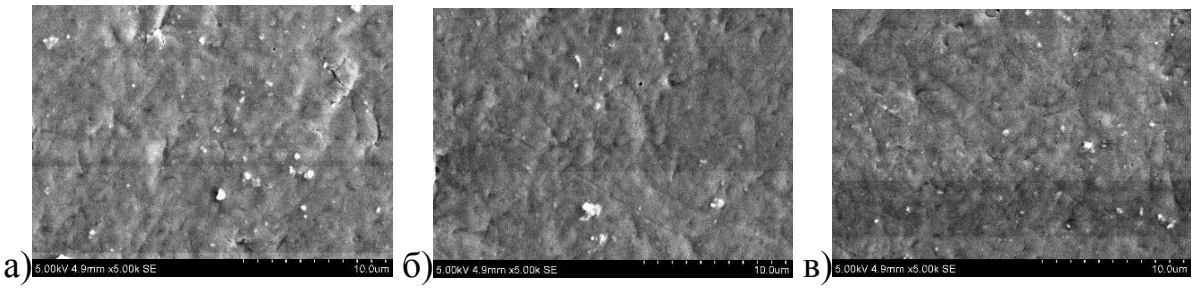


Рисунок 4.12 – Надмолекулярная структура эпоксидной матрицы в стеклопластике, содержащем ингибитор в более обогреваемых слоях: а, в – по периферии, б – в центре

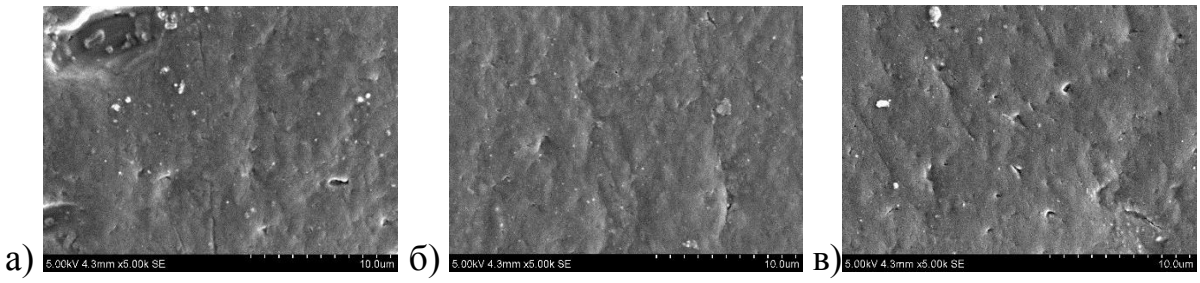


Рисунок 4.13 – Надмолекулярная структура эпоксидной матрицы в стеклопластике, содержащем катализатор в менее обогреваемых слоях: а, в – по периферии, б – в центре

Исследования полимерной матрицы стеклопластика методом инфракрасной спектроскопии показало, что улучшение механических свойств не связано с изменением химической структуры (рисунок 4.14).

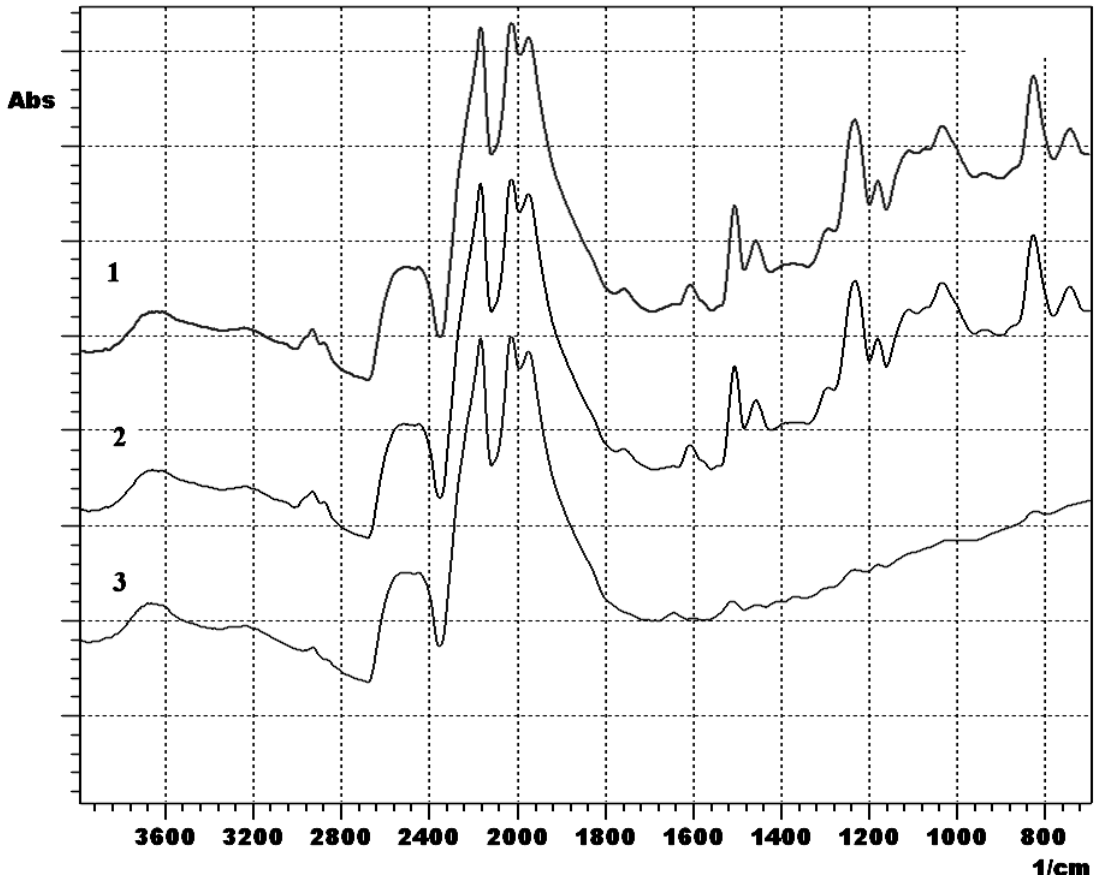


Рисунок 4.14 – ИК-спектры

1– СТ-69Н, 2 – СТ-69Н + ингибитор, 3 – СТ-69Н + катализатор

4.7 Выводы

1. С помощью метода диэлектрического анализа установлено, что наличие температурного градиента по толщине стеклопластика приводит к неравномерному отверждению. Негативное влияние разновременного гелеобразования в материале установлено в результате исследования механических свойств и структуры полимерной матрицы в различных слоях стеклопластика.

2. Предложена методика, позволяющая посредством введения ингибитора или катализатора отверждения в слои препрега достичь в процессе формования стеклопластика одновременного гелеобразования по всей толщине материала. В результате достигаются условия одновременной усадки, что в меньшей степени способствует возникновению внутренних напряжений и, как следствие, проявлению анизотропии прочностных свойств (патент № 2569537).

3. Исследование модифицированных стеклопластиков показало улучшение их механических свойств. Предел прочности при статическом изгибе увеличивается на 11 % при введении катализатора и на 12,7 % при использовании ингибитора. Анизотропия прочностных свойств снижается на 6,8 % при введении катализатора и на 7,7 % при введении ингибитора. Предел прочности при сжатии и растяжении увеличился на 12,3 % и 11,5 % соответственно при введении катализатора отверждения в менее обогреваемые слои препрега и на 26 % и 13,7 % в случае использования ингибитора. Твердость стеклопластика возрастает на 12,4 % при введении ингибитора отверждения в более разогретые слои препрега. При этом анизотропия твердости снижается на 5,9 %. Введение катализатора отверждения в менее разогретые слои приводит к снижению анизотропии на 7,4 %.

4. Улучшение механических свойств стеклопластиков, содержащих ингибитор, объясняется уменьшением размеров фибриллярных надмолекулярных образований и увеличением плотности упаковки макромолекул. В случае

введения катализатора отверждения происходит переход структуры от фибриллярной к смешенной, у которой сохраняется фибриллярный характер структурных образований и наблюдаются выраженные центры кристаллизации по сферолитному типу.

5. Анизотропия механических свойств материала объясняется отличием в надмолекулярной структуре полимерной матрицы по толщине и неравномерной усадкой. При использовании предложенной методики формования стеклопластика размеры и характер надмолекулярных образований становятся одинаковыми по всему объему. Достижение одновременного гелеобразования позволяет управлять усадкой по толщине материала.

6. Согласно полученным данным экспериментальных исследований стеклопластиков, содержащих ингибитор или катализатор отверждения, лучшими свойствами обладают образцы, полученные путем введения ингибитора отверждения в более обогреваемые слои препрега.

ГЛАВА 5 СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СТЕКЛОПЛАСТИКА С ПОВЫШЕННЫМИ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

В четвертой главе данной работы представлена методика получения полимерных композиционных материалов на основе термореактивного связующего горячего отверждения на примере стеклопластика СТ-69Н. Введение ингибитора отверждения в более обогреваемые слои препрега приводит к значительному улучшению механических свойств. Однако, введение модификатора в каждый слой препрега приводит к усложнению технологического процесса. В целях оптимизации технологии было решенно рассмотреть возможность введения модификатора не во все слои, а только в отдельные, чтобы создать условия, при которых слой, содержащий ингибитор отверждения (прослойка) достигал времени гелеобразования за большее время, чем трехслойные пакеты, между которыми он закладывался.

Для решения поставленной задачи необходимо разработать методику расчета количества ингибитора отверждения, вводимого в прослойки, и провести серию опытов по определению структуры и свойств полученных стеклопластиков.

Также в данной главе рассматривается возможность повышения физико-механических свойств стеклопластиков посредством модифицирования связующего ЭДТ-69Н углеродным нанонаполнителем.

5.1 Методика

Для оценки количества ингибитора необходимого для введения в прослойки препрега (рисунок 2.4 б), была проведена серия экспериментов в лабораторном автоклаве по отверждению эталонных прослоек, содержащих различное

количество $NiCl_2$. Необходимость данного исследования вызвана тем, что в отличии от случая рассматриваемого в главе 4, где в соседних слоях содержатся близкие концентрации ингибитора, явления диффузии практически не наблюдаются и ими можно пренебречь, то при использовании ингибированных прослоек этот фактор нужно учитывать. В процессе эксперимента велся мониторинг диэлектрических характеристик ингибированных и немодифицированных пятнадцатислойных образцов препрегов [177].

На основе полученных данных был построен калибровочный график сдвига времени гелеобразования ($\Delta\tau$) в ингибированных прослойках в зависимости от содержания в них $NiCl_2$ (рисунок 5.1), который описывается полиномом третьей степени.

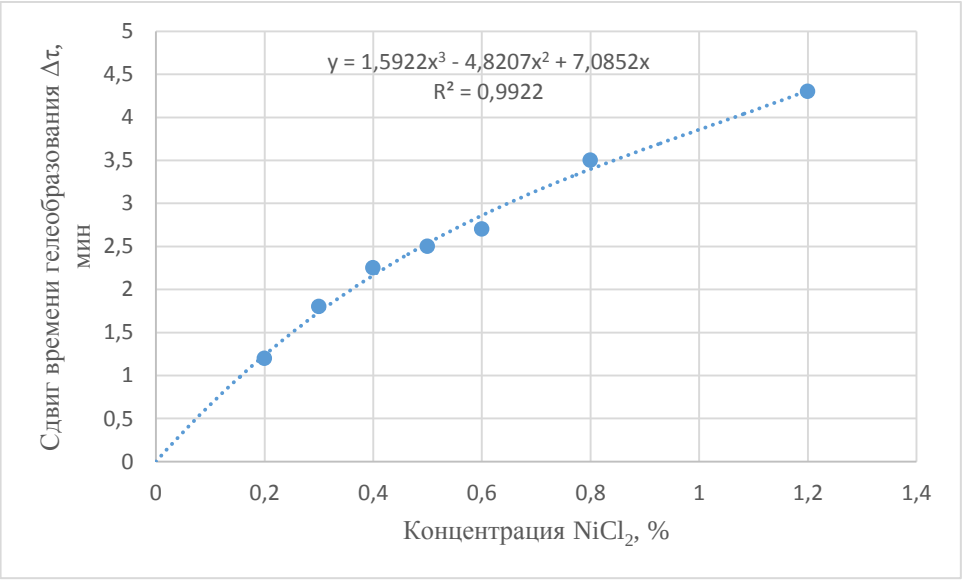


Рисунок 5.1 – Зависимость сдвига времени гелеобразования от концентрации ингибитора $NiCl_2$ в прослойках препрега

Время сдвига точки гелеобразования прослойки ($\Delta\tau$) рассчитывалось согласно формуле (5.1):

$$\Delta\tau = \tau_в - \tau_{пр} + \tau_д \quad (5.1)$$

где $\tau_в$ – время гелеобразования более холодного пакета препрега, с которым контактирует прослойка, $\tau_{пр}$ – время гелеобразования прослойки, $\tau_д$ –

дополнительное время сдвига точки гелеобразования прослойки, необходимое для достижения оптимальных свойств пластика.

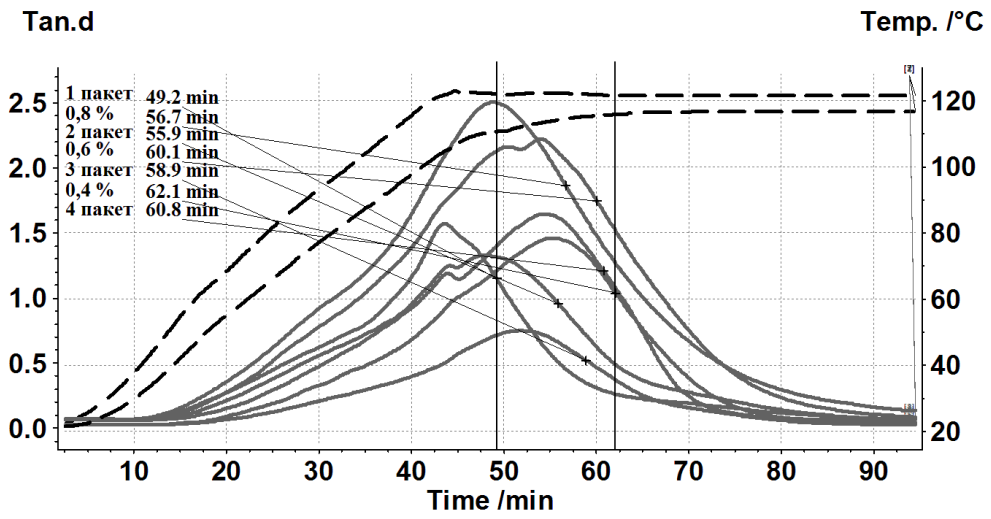
Для установления оптимального сдвига времени гелеобразования было проведено экспериментальное исследование, в результате которого были получены пятнадцатислойные стеклопластики с различным содержанием ингибитора в прослойках, которое было рассчитано при τ_{∂} равном 1 и 2 минуты. Расчетные концентрации ингибитора в прослойках представлены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 - Концентрации ингибитора в прослойках препрега

Номер рецептуры	Расположение прослойки между пакетами	τ, мин	$\Delta\tau_i$, мин	C_i, %
1	1-2	1	3,4	0,8
	2-3	1	2,8	0,6
	3-4	1	2,1	0,4
2	1-2	2	4,4	1,2
	2-3	2	3,8	0,9
	3-4	2	3,1	0,7

Данные диэлектрического анализа отверждения препрегов представлены на рисунках 5.2 и 5.3.

Согласно данным представленным на графиках зависимости тангенса угла диэлектрических потерь от времени при увеличении τ свыше 1 мин время отверждения прослоек и контактирующих с ними слоев сильно увеличивается, что в свою очередь скорее всего будет приводить к ухудшению физико-механических свойств материала.

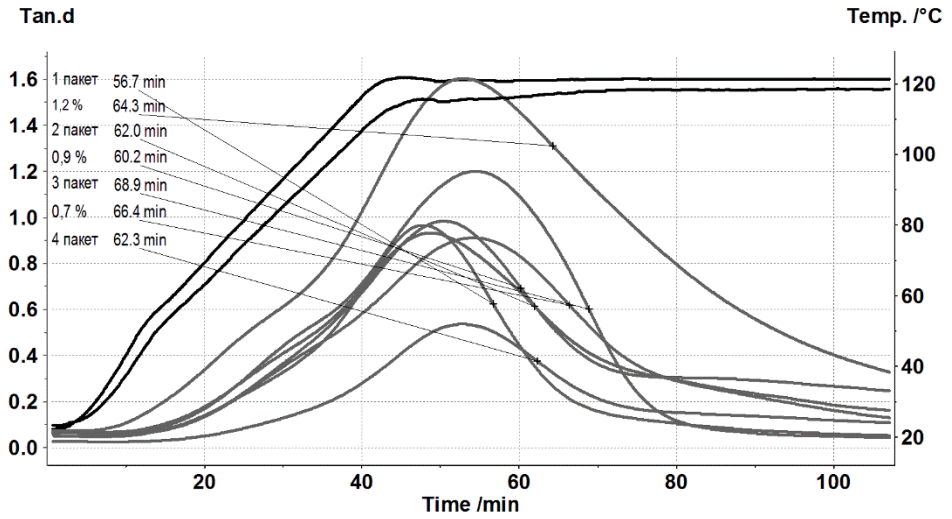


———————— тангенс угла диэлектрических потерь

- - - - температура

+ точка гелеобразования

Рисунок 5.2 – Кинетика послойного отверждения препрега СТ-69Н, содержащего ингибитор в прослойках (рецептура 1)



———————— тангенс угла диэлектрических потерь

- - - - температура

+ точка гелеобразования

Рисунок 5.3 – Кинетика послойного отверждения препрега СТ-69Н, содержащего ингибитор в прослойках (рецептура 2)

5.2 Исследование механических свойств стеклопластиков

В качестве материала для изготовления экспериментальных образцов использовалось связующее ЭДТ-69Н 150 мл и пятнадцатислойный пакет стеклоткани Т-10 для каждого эксперимента.

В таблице 5.2 и на гистограмме (рисунок 5.4) представлены данные исследования предела прочности при статическом изгибе [180, 181].

Таблица 5.2 - Предел прочности при статическом изгибе стеклопластиков

Стеклопластик	Рецептура	Направление приложения нагрузки	Предел прочности при статическом изгибе, МПа	анизотропия, %
СТ-69Н, содержащий ингибитор	1	сверху	505,7	0,9
		снизу	510,3	
	2	сверху	438,5	3,1
		снизу	452,7	
СТ-69Н		сверху	429,6	8,4
		снизу	468,9	

Использование ингибированных прослоек с концентрациями 0,8 %, 0,6 %, 0,4 % способствует повышению предела прочности на 8,8 % для верха и 17,7 % для низа, анизотропия прочности при этом уменьшается на 7,5 %.

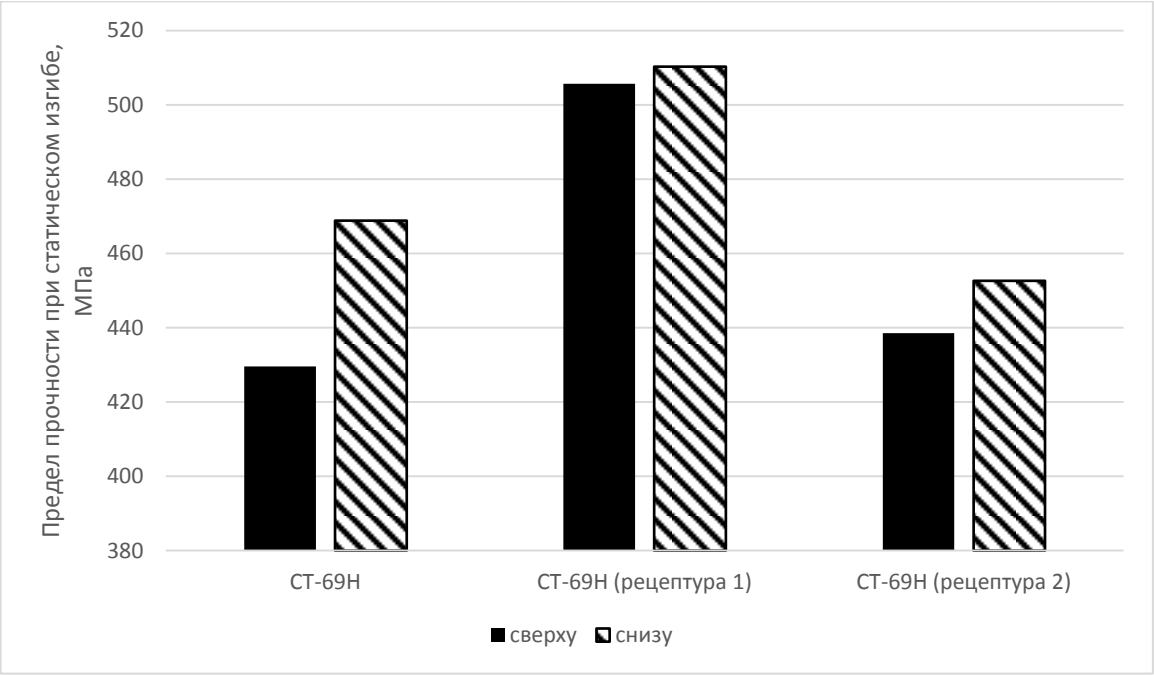


Рисунок 5.4 – Предел прочности при статическом изгибе

В таблицах 5.3 – 5.5 представлены данные исследования предела прочности при сжатии, растяжении, а также твердости образцов стеклопластиков [181].

Таблица 5.3 - Предел прочности при сжатии стеклопластиков

Стеклопластик	Рецептура	Предел прочности при сжатии, МПа
СТ-69Н, содержащий ингибитор	1	351,7
	2	320,9
СТ-69Н		314,3

При использовании рассмотренной технологии наблюдается увеличение предела прочности при сжатии на 11,9 %.

Таблица 5.4 - Предел прочности при растяжении

Стеклопластик	Рецептура	Предел прочности при растяжении, МПа
СТ-69Н, содержащий ингибитор	1	463,7
	2	420,5
СТ-69Н		404,4

Предложенный метод получения стеклопластика способствует увеличению предела прочности при растяжении на 14,7 % при использовании рецептуры 1.

Таблица 5.5 - Твердость стеклопластиков

Стеклопластик	Рецептура	Направление приложение нагрузки	Твердость по Бринеллю, НВ	анизотропия, %
СТ-69Н, содержащий ингибитор	1	сверху	312	1,6
		снизу	307	
	2	сверху	293	3,9
		снизу	305	
СТ-69Н		сверху	274	9,3
		снизу	302	

Показатели твердости в случае приложения нагрузки сверху образца (рецептура 1) возрастают на 12 %, при этом анизотропия снижается на 7,7 %.

5.3 Исследование влияния нанонаполнителей на свойства стеклопластика

В данной работе также рассматривалось влияние нанонаполнителей на поведение стеклопластиков, полученных по предлагаемой методике.

В качестве материала для изготовления экспериментальных образцов использовалось связующее ЭДТ-69Н, содержащее различные концентрации углеродных нанотрубок, и пятнадцатислойный пакет стеклоткани Т-10 для каждого эксперимента.

В таблице 5.6 представлены данные исследования предела прочности при статическом изгибе [166, 182].

Таблица 5.6 - Предел прочности при статическом изгибе

Стеклопластик	Концентрация УНТ / смеси	Направление приложение нагрузки	Предел прочности при статическом изгибе, МПа	анизотропия, %
СТ-69Н + УНТ	0,5	сверху	545,2	8,9
		снизу	593,7	
	1,25	сверху	621,2	8,5
		снизу	678,9	
	2,5	сверху	545,6	8,3
		снизу	584,2	
СТ-69Н		сверху	429,6	8,4
		снизу	468,9	

На рисунке 5.5 в графическом виде представлены данные зависимости прочности при статическом изгибе от концентрации наномодификатора для образцов стеклопластика, которые в ходе испытания нагружались сверху.

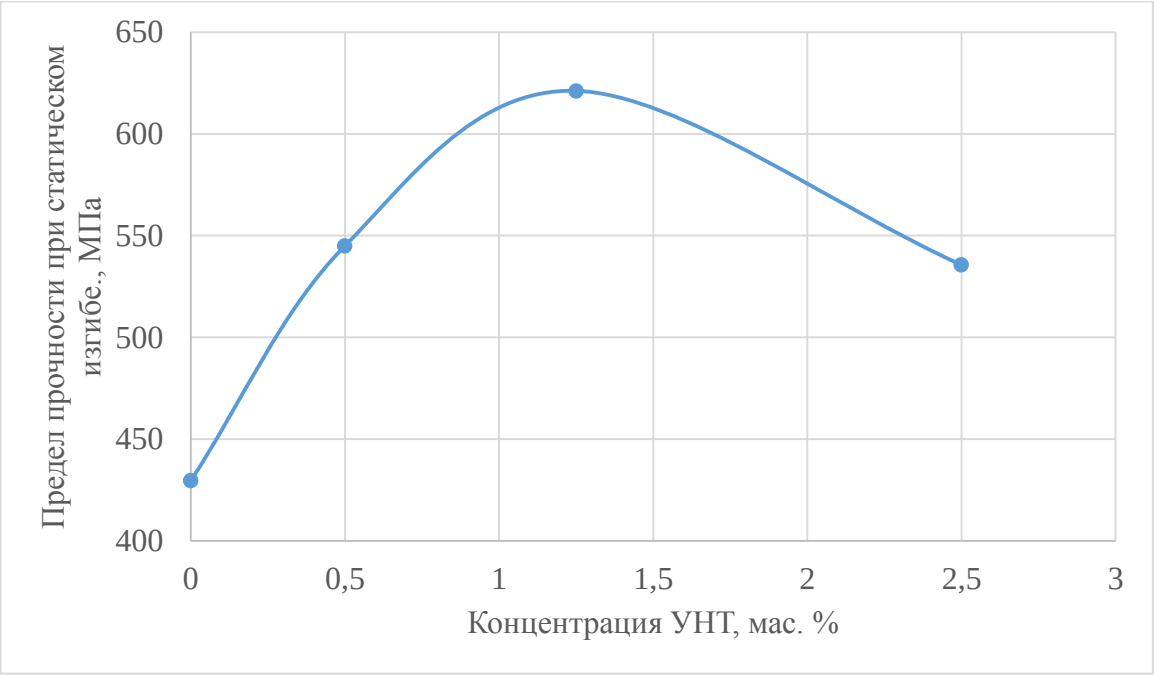


Рисунок 5.5 – Предел прочности при статическом изгибе стеклопластиков, модифицированных наночастицами

Введение смеси многослойных углеродных нанотрубок и аморфного углерода способствует резкому увеличению предела прочности при статическом изгибе. Как представлено на рисунке 5.5 прочностные свойства в зависимости от концентрации нанонаполнителя описываются квадратичным уравнением с максимумом, соответствующем содержанию УНТ 1,25 %. Предел прочности при этом возрастает на 44,6 %. Анизотропия прочностных свойств сохраняется на том же уровне, что и у немодифицированного пластика – 8,5 %.

Использование ингибированных прослоек с концентрациями $NiCl_2$ 0,8 %, 0,6 %, 0,4 % в образцах, содержащих 1,25 % УНТ, как представлено в таблице 5.7 и на гистограмме (рисунок 5.6), способствует повышению предела прочности на 8,8 % при приложении нагрузки сверху и на 17,7 % при приложении нагрузки снизу, анизотропия прочности при этом уменьшается на 7,9 % относительно образцов содержащих только УНТ.

Таблица 5.7 - Анизотропия прочности при статическом изгибе стеклопластиков

Стеклопластик	Направление приложение нагрузки	Предел прочности при статическом изгибе, МПа	анизотропия, %
СТ-69Н + УНТ + ингибитор	сверху	733,2	0,6
	снизу	737,3	
СТ-69Н + УНТ	сверху	621,2	8,5
	снизу	678,9	

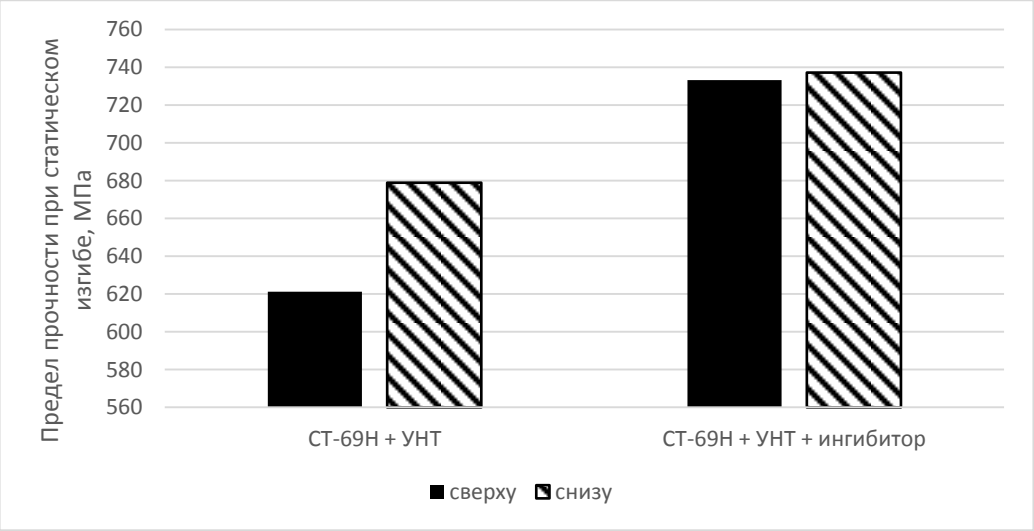


Рисунок 5.6 – Влияние модификатора на прочность при статическом изгибе

В таблице 5.8 приведены данные о влиянии различных концентраций углеродного нанонаполнителя на предел прочности при сжатии стеклопластика.

Таблица 5.8 - Влияние модификатора на предел прочности при сжатии стеклопластика

Стеклопластик	Концентрация УНТ	Предел прочности при сжатии, МПа
СТ-69Н + УНТ	0,6	453,6
	1,25	471,8
	2,4	349,4
СТ-69Н		314,3

Введение наномодификатора в связующее позволяет значительно улучшить показатели прочности при сжатии. Максимальные значения прочности наблюдаются при содержании углеродных нанотрубок 1,25 %, что соответствует 50 % приращению прочности при сжатии.

Результаты экспериментальных исследований влияния ингибированных прослоек на предел прочности при сжатии стеклопластика СТ-69Н, содержащего 1,25 % углеродных нанотрубок, представлены в таблице 5.9.

Таблица 5.9 - Предел прочности при сжатии модифицированных пластиков

Стеклопластик	Предел прочности при сжатии, МПа
СТ-69Н + УНТ + ингибитор	529,4
СТ-69Н + УНТ	471,8

Использование технологии ингибированных прослоек в пластиках, модифицированных нанотрубками способствует увеличению предела прочности при сжатии в 1,68 раз.

Данные исследования влияния углеродного нанонаполнителя на предел прочности при растяжении представлены в таблице 5.10

Таблица 5.10 - Предел прочности при растяжении

Стеклопластик	Концентрация	Предел прочности при растяжении, МПа
СТ-69Н		404,4
СТ-69Н + УНТ	0,6	427,4
	1,25	438,4
	2,4	374,8

Исследование прочности при растяжении показало, что наличие нанонаполнителя в количестве 1,25 % способствует увеличению рассматриваемой

характеристик на 8,4 %. Использование метода ингибированных прослоек совместно с УНТ (таблица 5.11) позволяет увеличить этот показатель на 14,4 % относительно образцов, содержащих только УНТ.

Таблица 5.11 - Предел прочности при растяжении

Стеклопластик	Предел прочности при растяжении, МПа
СТ-69Н + УНТ + ингибитор	501,9
СТ-69Н + УНТ	438,4

В таблице 5.12 приведены результаты исследований влияния различных концентраций углеродного нанонаполнителя на твердость стеклопластика.

Таблица 5.12 - Твердость стеклопластиков

Стеклопластик	Концентрация УНТ	Направление приложение нагрузки	Твердость по Бринеллю, НВ	анизотропия, %
СТ-69Н, содержащий ингибитор	0,6	сверху	293	9
		снизу	322	
	1,25	сверху	303	9,3
		снизу	334	
	2,4	сверху	284	9,6
		снизу	314	
СТ-69Н		сверху	274	9,3
		снизу	302	

Исследование твердости стеклопластиков, содержащих 1,25 % УНТ, показало возрастание показателя на 11 % при том, что анизотропия свойств остается в пределах 9,3 %. Согласно данным представленным в таблице 5.13 введение ингибитора в слои между основными пакетами препрега позволило снизить разнородность показателей твердости до 3 %, при этом значения при приложении нагрузки сверху образца увеличиваются на 10,6 %, относительно образцов, модифицированных только УНТ.

Таблица 5.13 - Твердость модифицированных пластиков

СТ-69Н, содержащий ингибитор	сверху	335	1,2
	снизу	339	
СТ-69Н	сверху	303	9,3
	снизу	334	

5.4 Исследование плотности и водопоглощения

Для исследования водопоглощения из пластин стеклопластиков изготавливались образцы согласно ГОСТ 4650-2014, которые выдерживались сутки при температуре 50 ^{O}С. Испытания проводились в кипящей воде в течение 6 часов. Взвешивание образцов осуществлялось через каждые 30 мин. Результаты экспериментальных исследование представлены на рисунке 5.7. И сведены в таблицу 5.14.

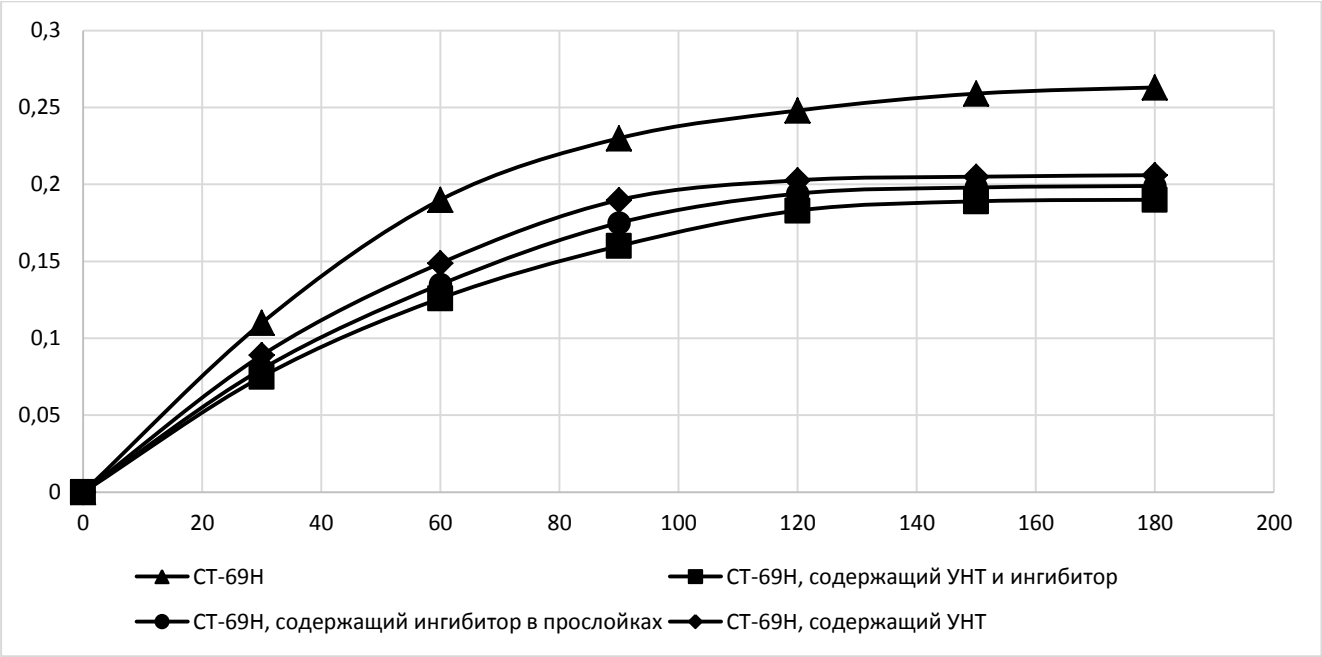


Рисунок 5.7 – Водопоглощение стеклопластиков

Установлено незначительное отклонение показателей водопоглощения модифицированных образцов стеклопластиков от немодифицированных. Использование ингибитора отверждения в прослойках приводит к уменьшению показателя на 0,06 %. Введение УНТ в стеклопластики СТ-69Н и, полученный согласно методике ингибированных прослоек, способствует снижению водопоглощения в абсолютных значениях на 0,05 % и 0,07 % соответственно.

Исследование влияния предложенной методики формования стеклопластиков на плотность проводилось согласно ГОСТ 15139-69 по методу гидростатического взвешивания. Результаты испытаний представлены в таблице 4.14.

Таблица 4.14 - Физические свойства стеклопластиков

Стеклопластик	Плотность, г/см^3	Водопоглощение, %
СТ-69Н	1,96	0,26
СТ-69Н + ингибитор в прослойках	1,98	0,20
СТ-69Н + УНТ	1,97	0,21
СТ-69Н + УНТ + ингибитор	1,99	0,19

Согласно полученным данным можно сделать вывод, что использование предложенной методики получения стеклопластиков с улучшенными физико-механическими характеристиками уменьшает водопоглощение и практически не изменяет плотность материала, так как отклонение показателей от значений немодифицированного стеклопластика не превышает 1 %.

5.5 Исследование структуры стеклопластиков

Исследование структуры проводилось на хрупких сколах, полученных из образцов связующего охлажденных в жидком азоте, и шлифах стеклопластиков.

Как было показано в пункте 4.6 ввод ингибитора отверждения приводит к уменьшению размера фибриллярных надмолекулярных образований (рисунок 4.9). Ввод нанотрубок приводит к более плотной упаковке макромолекул, о чем свидетельствуют данные сканирующей электронной микроскопии (рисунок 5.8).

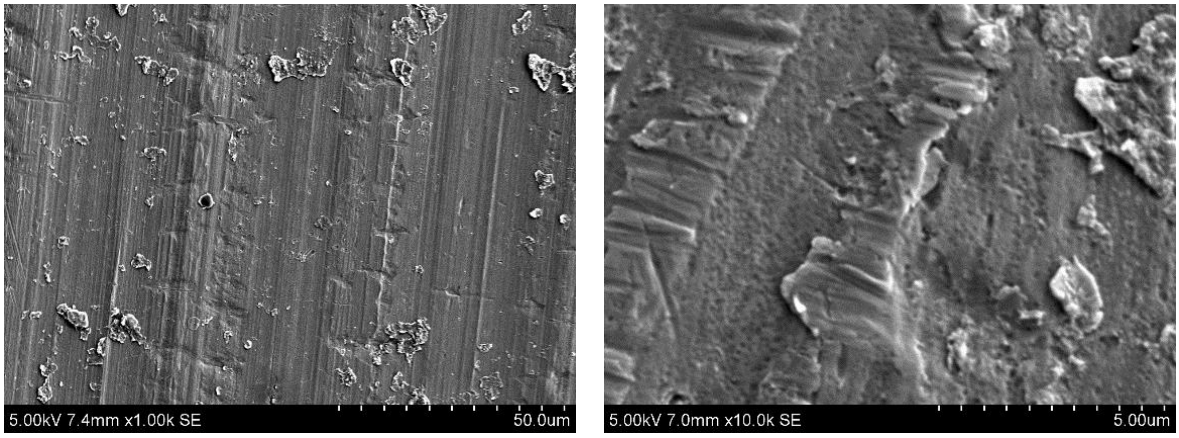


Рисунок 5.8 – Отвержденное связующее ЭДТ-69Н, модифицированное УНТ

УНТ размещаются в связующем в кластерах, состоящих из почти параллельно расположенных одиночных трубок [183], что, по-видимому, приводит к упорядоченному росту параллельных фибриллярных структур.

Введение ингибитора отверждения также, как и в случае с обычным связующим, приводит к уменьшению размеров надмолекулярных образований, но вместе с тем появляются центры кристаллизации по сферолитному типу (рисунок 5.9).

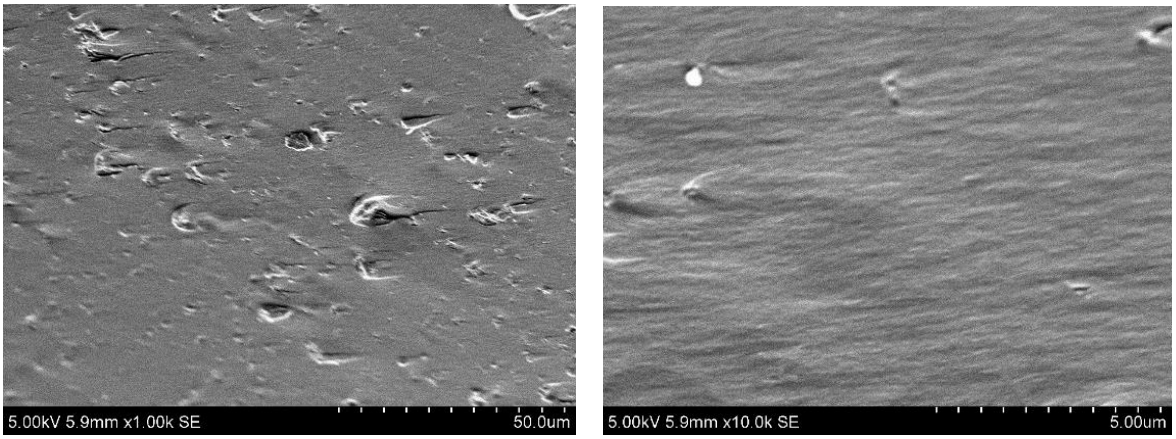


Рисунок 5.9 – Отвержденное связующее ЭДТ-69Н, модифицированное УНТ и содержащее ингибитор

Исследовании структуры эпоксидной матрицы в стеклопластике по толщине показало, что использование ингибированных прослоек способствует образованию более однородных структур (рисунок 5.10).

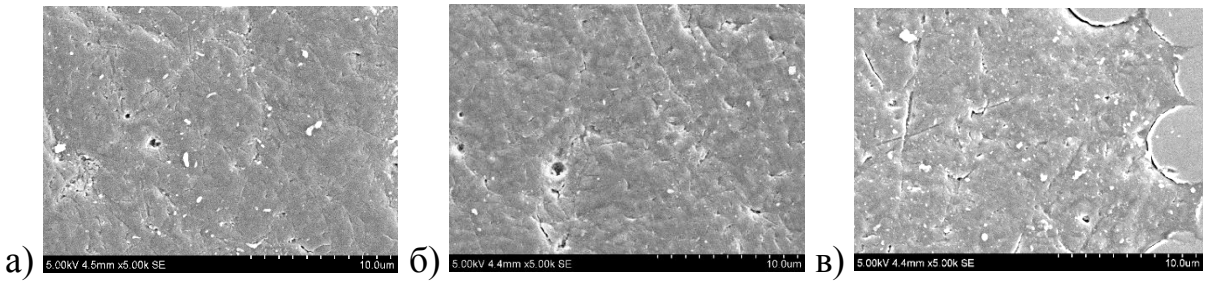


Рисунок 5.10 – Надмолекулярная структура эпоксидной матрицы в стеклопластике, содержащем ингибитор в прослойках:
а, в – по периферии, б – в центре

Исследование стеклопластиков, модифицированных углеродными нанотрубками показало, что разнородность надмолекулярных структур в объеме материала сохраняется (рисунок 5.11), тогда как использование методики

ингибированных прослоек способствует образованию однородных структур (рисунок 5.12).

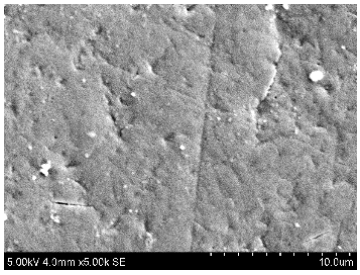
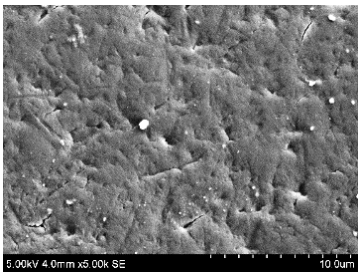
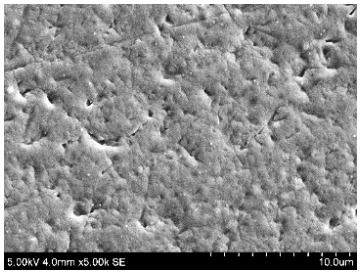
а)  б)  в) 

Рисунок 5.11 – Надмолекулярная структура эпоксидной матрицы в стеклопластике, содержащем нанотрубки: а, в – по периферии, б – в центре

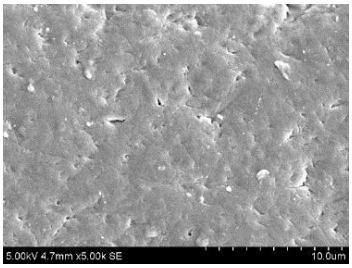
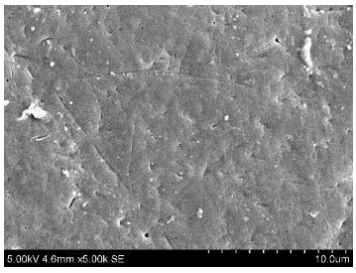
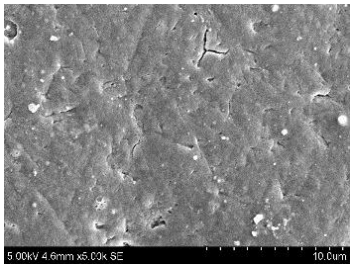
а)  б)  в) 

Рисунок 5.12 – Надмолекулярная структура эпоксидной матрицы в стеклопластике, модифицированном УНТ и содержащем ингибитор в прослойках: а, в – по периферии, б – в центре

Исследование полимерных матриц методом ИК-спектроскопии показало, что введение смеси углеродных нанотрубок и аморфного углерода не приводит к изменению химической структуры также, как и использование ингибированных прослоек (рисунок 5.13).

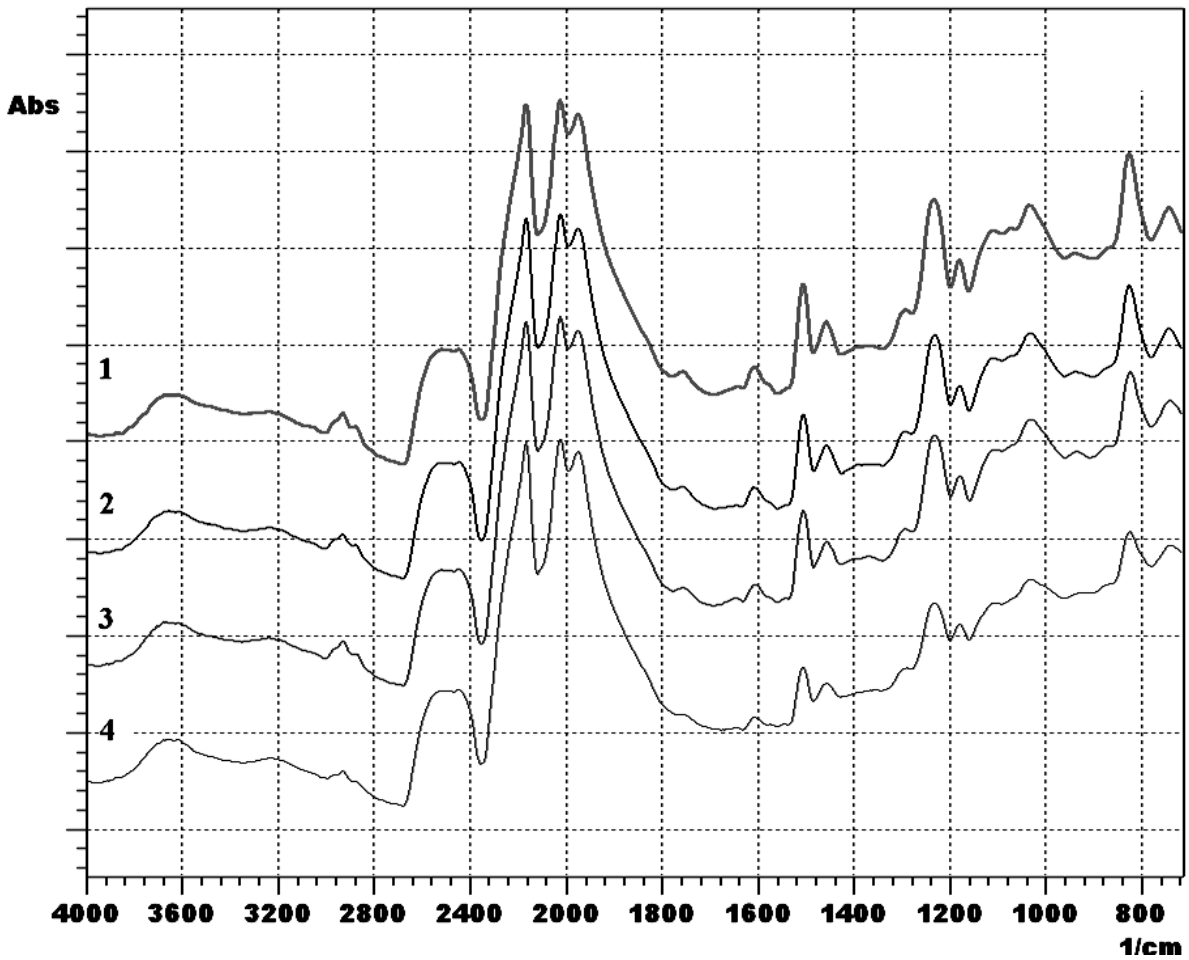


Рисунок 5.13 – ИК спектры

1 – СТ-69Н + УНТ, 2 – СТ-69Н + УНТ + ингибитор

3 – СТ-69Н, 4 – СТ-69Н + ингибитор

5.6 Выводы

1. Использование рассмотренной методики способствует интенсификации технологического процесса по сравнению со способом предложенном в главе 4. Введение ингибитора в слои между пакетами препрега способствует снятию внутренних напряжений, о чем свидетельствуют данные механических испытаний образцов. Согласно представленным исследованиям процесса отверждения с помощью метода диэлектрического анализа введение ингибитора определенной концентрации в прослойки, по-видимому, связано с

возможностью свободной усадки при отверждении отдельных пакетов препрега по толщине материала.

2. Использование в процессе отверждения препрега на основе термореактивного связующего слоев, содержащих ингибитор отверждения, для управления усадкой слоев препрега по толщине, также способствует повышению прочностных характеристик и твердости и их однородности по толщине. Так предел прочности при статическом изгибе увеличивается на 17,7 % и 8,8 % при приложении нагрузки сверху и снизу образца соответственно. Анизотропия прочности при этом уменьшается на 7,5 %. Предел прочности при сжатии и растяжении увеличивается на 11,9 % и 14,7 % соответственно. Показатели твердости в случае приложении нагрузки сверху образца возрастают на 12 %, при этом анизотропия снижается на 7,7 %.

3. Исследовано влияние введения смеси нанотрубок и аморфного углерода в стеклопластик СТ-69Н. Установлено, что зависимость прочностных характеристик от концентрации наполнителя изменяется по квадратичному закону. Максимальные показатели достигаются при введении 1,25 % смеси наномодификатора, при этом анизотропия прочностных свойств сохраняется. Предел прочности при статическом изгибе увеличивается на 44,6 %, предел прочности при сжатии и растяжении возрастает на 50 % и 8,4 % соответственно.

4. Использование совместно с углеродными нанотрубками метода ингибированных прослоек позволяет снизить анизотропию прочности в материале на 7,9 % и вместе с тем способствует увеличению предела прочности при статическом изгибе в 1,7 раз при приложении нагрузки сверху образца и 1,6 раз при приложении нагрузки снизу. Предел прочности при сжатии и растяжении возрастает в 1,7 и 1,2 раз соответственно. Твердость модифицированного стеклопластика увеличивается в 1,2 раз, при этом анизотропия показателей снижается до 1,2 %.

5. Согласно структурным исследованиям полимерной матрицы наличие углеродных нанонаполнителей приводит к измельчению фибриллярных образований и более плотной упаковки. Введение ингибитора отверждения в

модифицированное связующее приводит к еще большему уменьшению фибриллярных образований, однако, в хрупком сколе образца появляются центры кристаллизации по сферолитному типу.

6. Исследование матрицы в шлифах стеклопластика показало, что разнородность структурных образований по толщине сохраняется для образцов, содержащих углеродный нанонаполнитель. Введение ингибитора в слои между основными пакетами препрега способствует росту более мелких и однородных образований по всему объему не зависимо от присутствия углеродного нанонаполнителя.

7. Представленный метод позволяет управлять структурой и свойствами стеклопластиков на основе термореактивного связующего горячего отверждения не зависимо от присутствия углеродных наночастиц.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Впервые установлен факт трансформации надмолекулярной структуры эпоксидного связующего при использовании ингибитора и катализатора процесса отверждения, а именно: уменьшение размеров фибрилл при использовании ингибитора отверждения хлорида никеля; введение катализатора 2-метилимидазола приводит к переходу к смешанной надмолекулярной структуре, у которой сохраняется фибриллярный характер, но появляются центры кристаллизации по сферолитному типу.

2. Разработана методика определения точки гелеобразования методом диэлектрической спектроскопии как точка минимума производной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь от времени при частоте электромагнитных колебаний 10 кГц. Данная методика позволяет отслеживать точку гелеобразования по всему объему материала непосредственно в процессе отверждения.

3. На основе результатов экспериментальных исследований разработан новый способ получения стеклопластика с повышенными физико-механическими характеристиками посредством введения ингибитора отверждения в слои препрега; техническая сущность способа защищена патентом РФ № 2569537.

4. Установлено, что послойное введение модификаторов в пакеты препрега приводит к повышению прочности на изгиб на 11 % при введении катализатора и на 12,7 % при использовании ингибитора. Анизотропия прочностных свойств снижается на 6,8 % при введении катализатора и на 7,7 % для ингибитора. Предел прочности при сжатии и растяжении возрастает на 12,3 % и 11,5 % при введении катализатора отверждения в менее обогреваемые слои препрега и на 26 % и 13,7 % в случае использования ингибитора. Использование предложенной методики способствует образованию однородных структур эпоксидной матрицы в стеклопластике без воздействия на химическую структуру связующего.

5. Исследовано влияние смеси углеродных нанотрубок на прочностные характеристики и однородность структуры стеклопластика. Показано, что присутствие в связующем углеродного нанонаполнителя повышает прочность стеклопластика и практически не сказывается на анизотропии прочностных свойств. Установлено, что оптимальное содержание нанотрубок в композите составляет 1,25 масс. %, при котором показатели прочности увеличиваются.

6. Впервые разработан способ получения стеклопластика с повышенными прочностными показателями и их пониженной анизотропией посредством введения ингибитора в прослойки препрега. Исследования структуры получаемых образцов показали высокую однородность надмолекулярных образований матрицы по всему объему стеклопластика. При этом прочность при изгибе полученного материала увеличивается на 17,7 % , а анизотропия прочности уменьшается на 7,5 %. Использование ингибированных прослоек способствует увеличению предела прочности при сжатии и растяжении на 11,9 % и 14,7 % соответственно.

7. Результаты работы были использованы в процессе изготовления изделий из стеклопластиков в филиале ПАО «Компании «Сухой» КнААЗ им. Ю.А. Гагарина» и внедрены в учебный процесс ФГБОУ ВО «Комсомольский-на-Амуре государственный технический университет» (г. Комсомольск-на-Амуре).

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

ЭС – эпоксидное связующее

ММ – молекулярная масса

ММР – молекулярно-массовое распределение

ММср – средняя молекулярная масса

ЭО – эпоксидный олигомер

tg(δ) – тангенс угла диэлектрических потерь

ДСК - дифференциальная сканирующая калориметрия

ДЕА - диэлектрическая спектроскопия

k - скорость реакции

A - предэкспоненциальный множитель, $с^{-1}$

E_a - энергия активации, Дж/моль

R - универсальная газовая постоянная Дж/мольК

T - температура, К

x – степень превращения

α – кажущаяся степень отверждения

t – время

ДГЭБА – диглицидиловый эфир Бисфенола-А

ИК – инфракрасная спектроскопия

ДМА – динамический механический анализ

ТМА – термический механический анализ

$\sigma_{сн}$ предел прочности при изгибе при приложении нагрузки снизу образца

$\sigma_{св}$ предел прочности при изгибе при приложении нагрузки сверху образца

T_m – Температура пика на кривой ДСК, К

МИ – 2-метилимидазол

$\tau_{инг}$ – время гелеобразования ингибированного препрега

τ – время гелеобразования немодифицированного препрега

τ_i – время гелеобразования i-ого пакета

$\Delta\tau$ – сдвига времени гелеобразования

$\tau_к$ – время гелеобразования катализированного препрега

УНТ – углеродные нанотрубки

$\tau_{пр}$ – время гелеобразования прослойки

$\tau_в$ – время гелеобразования более холодного пакета препрега, с которым контактирует прослойка

$\tau_д$ – дополнительное время сдвига точки гелеобразования прослойки, необходимое для достижения оптимальных свойств пластика

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кербер, М.Л. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: уч. пособие / М.Л. Кербер, В.М. Виноградов, Г.С. Головкин и др.; под ред. А.А. Берлина. –СПб: Профессия, 2008 – 560 с.

2. Батаев, А.А. Композиционные материалы: строение, получение, применение: Учебник / А.А. Батаев, В.А. Батаев. - Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2002. - 384

3. Михайлин, Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. –СПб: Научные основы и технологии, 2008 –822 с.

4. Maxwell, D. Hybrid particulate-filled epoxy polymers / D. Maxwell, R.J. Young, A.J. Kinloch // J. Mater. Sci. Lett. 1984. V. 3. № 1. P. 9-12.

5. Афашагова, З.Х. Механические свойства полимерных гибридных нанокомпозитов / З.Х. Афашагова, Г.В. Козлов, А.И. Буря, А.Х. Маламатов //Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. – 2010. – Т. 15. – №. 3-1n.

6. Зеленский, Э.С. Армированные пластики — современные конструкционные материалы / Э.С. Зеленский, А.М. Куперман, Ю.А. Горбаткина, В.Г. Иванова-Мумжиева, А.А. Берлин // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2001, т. XLV, № 2 сс 56 - 74

7. Бондалетова, Л.И. Полимерные композиционные материалы (часть 1): учебное пособие / Л.И. Бондалетова, В.Г. Бондалетов. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. – 118 с.

8. Буров, А.К. Синтетические волокнистые анизотропные структуры / А.К. Буров, Г.Д. Андреевская М.: Изд-воАН СССР, 1952.

9. Андреевская, Г.Д. Высокопрочные ориентированные стеклопластики / Г.Д Андреевская - М.: Химия, 1966.

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

11. Sutter J. K., Kenner W. S., Pelham L., Miller S.G., Polis D. L., Nailadi C., Hou T. H., Guade D. J., Lerch B. D., Lort R. D., Zimmerman T. J., Walker J., Fikes J., and Bowman C. Comparison of autoclave and out-of-autoclave composites for heavy lift launch vehicles //Proceedings of SAMPE fall technical conference 2010 (Salt Lake City, Utah October 11-14, 2010). – С. 11-14.

12. Джоган, О.М. Методы изготовления деталей из композиционных материалов пропиткой в оснастке. Часть 1. Методы пропитки под давлением / О.М. Джоган, О.П. Костенко // Вопросы проектирования и производства конструкций летательных аппаратов. - 2011. - Вып. 4. - С. 111-125

13. Джоган, О.П. Методы изготовления деталей из композиционных материалов пропиткой в оснастке. Часть 2. Методы вакуумной пропитки / О.М. Джоган, О.П. Костенко // Вопросы проектирования и производства конструкций летательных аппаратов - 2012. - Вып. 1. - С. 80-92.

14. Нелюб, В.А. Применение прямых методов формования при производстве крупногабаритных деталей из стеклопластиков / В.А. Нелюб, Д.В. Гращенков, Д.И. Коган, И.А. Соколов //Химическая технология. – 2012. – Т. 13. – №. 12. – С. 735-739.

15. Advanced Fibre-Reinforced Matrix Products for Direct processes. Hexcel Corporation. Publication No. ITA 272a, 2007

16. Давыдова И. Ф., Кавун Н. С. Термостойкие герметичные стеклотекстолиты //Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2011. – №. 11. – С. 18-20.

17. Centea, T. A review of out-of-autoclave prepregs – Material properties, process phenomena, and manufacturing considerations / T. Centea, L.K. Grunenfelder, S.R. Nutt // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing Volume 70, March 2015, Pages 132–154

18. Чурсова Л.В., Душин М.И., Хрульков А.В. и д р. Особенности технологии изготовления деталей из композиционных материалов методом пропитки под давлением. // Мат. Межотрасл. Научно - технич. конф. «Композиционные материалы в авиакосмическом материаловедении», посвященная 100 - летию со дня рождения А.Т. Туманова. 2009. С. 18.

19. Park, J. A numerical simulation of the resin film infusion process / J. Park, M. K. Kang //Composite Structures. – 2003. – Т. 60. – №. 4. – С. 431-437.

20. Преображенский А. И. Стеклопластики–свойства, применение, технологии //Главный механик. – 2010. – №. 5. – С. 27-36.

21. Коган, Д. И. Полимерные композиционные материалы, полученные путем пропитки пленочным связующим / Д. И. Коган, Л. В. Чурсова, А. П. Петрова //Композиционные материалы. – 2011. – №. 11. – С. 2-6.

22. Хрульков, А.В. Исследования и разработка автоклавных и безавтоклавных технологий формования ПКМ / А.В. Хрульков, М.И. Душин, Ю.О. Попов, Д.И. Коган // Авиационные материалы и технологии: Юбилейный науч.-технич. сб. (приложение к журналу «Авиационые материалы и технологии»); под общ. ред. Акад. РАН, проф. Е.Н. Каблова. – М.: ВИАМ, 2012, с. 292 - 301

23. Mamalis A. G. et al. In-situ process monitoring and reliable cure control applied in RTM production of epoxy/carbon fibre parts //V International conference on science and technology of composite materialsSan Sebastian, Spain. – 2009.

24. White, S. R. Autonomic healing of polymer composites / S.R. White, N.R. Sottos, P.H. Geubelle, J.S. Moore, M.R. Kessler, S.R. Sriram, E.N. Brown, S. Viswanatha //Nature. – 2001. – Т. 409. – №. 6822. – С. 794-797.

25. Kessler, M. R. Self-healing structural composite materials / M.R. Kessler, N. R. Sottos, S.R. White // Composites Part A: applied science and manufacturing. – 2003. – Т. 34. – №. 8. – С. 743-753.

26. Toohey, K.S. Self-healing materials with microvascular networks / K.S. Toohey, N.R. Sottos, J.A. Lewis, J.S. Moore, S.R. White //Nature materials. – 2007. – Т. 6. – №. 8. – С. 581-585.

27. Brown, E.N. Fracture testing of a self-healing polymer composite / E.N. Brown, N.R. Sottos, S.R. White // Experimental Mechanics. – 2002. – Т. 42. – №. 4. – С. 372-379.

28. Dry, C. Procedures developed for self-repair of polymer matrix composite materials / C. Dry //Composite Structures. – 1996. – Т. 35. – №. 3. – С. 263-269.

29. Brown, E.N. Retardation and repair of fatigue cracks in a microcapsule toughened epoxy composite—Part II: In situ self-healing / E.N. Brown, S.R. White, N.R. Sottos //Composites Science and Technology. – 2005. – Т. 65. – №. 15. – С. 2474-2480.

30. Гуляев, И.Н. Полимерные композиционные материалы с функциями адаптации и диагностики состояния / И.Н. Гуляев, Г.М. Гуняев, А.Е. Раскутин // Авиационные материалы и технологии: Юбилейный науч.-технич. сб. (приложение к журналу «Авиационые материалы и технологии»); под общ. ред. Акад. РАН, проф. Е.Н. Каблова. – М.: ВИАМ, 2012, с. 242 – 253

31. Образцов, И.Ф. Оптимальное армирование оболочек вращения из композиционных материалов / И.Ф. Образцов, В.В. Васильев, В.А. Бунаков - М.: Машиностроение, 1977. - 145 с.

32. Смыслов, В.И. Технологические основы и опыт создания элементов ракет из композиционных материалов / О.Г. Смыслов, О.Г. Цыплаков - М : НТЦ «Информтехника», 1993. 260 с .

33. Братухин, А.Г. Современные технологии авиастроения / А.Г. Братухин, Ю.Л. Иванов , Б.М. Марьин; Под ред. А.Г. Братухина, Ю.Л. Иванова. - М.: Машиностроение, 1999. 832 с.

34. Вашуков, Ю. А. Технология ракетных и аэрокосмических конструкций из композитных материалов [Электронный ресурс] Мультимедийный образовательный модуль /Ю.А. Вашуков Минобрнауки Росиии, Самар. гос. аэрокосм. ун-т им. С. П. Королева (Нац. исслед. ун-т). - Электрон. текстовые и граф. Дан. - Самара, 2012. - 1 эл. опт. диск (CD-ROM).

35. Коваленко, В.А. Исследование терморазмеростабильности ферменных конструкций космических аппаратов / В. А.сКоваленко, И. В. Малков, Г. В. Сыровой, Ю.В. Сохач // Вопросы проектирования и производства конструкций летательных аппаратов. – 2011. – №. 2. – С. 20-34.

36. Аверичкин, П.А. Методология применения и оценка эффективности использования композиционных материалов в авиационной технике: дис. … канд. тех. наук: 05.07.05 / П.А. Аверичкин – Ставрополь., 200 –377 с

37. Любин, Дж Справочник по композиционным материалам: в 2 - х кн.– Кн. 2.: пер. с англ. /под ред. Дж. Любина. – М.: Машиностроение, 1988. – 580 с.

38. Васильев, В.В Основы проектирования и изготовления конструкций летательных аппаратов из композиционных материалов / В.В. Васильев, А.А. Добряков, А.А. Дудченко и др.- М.: Изд-во МАИ, 1985. 218 с.

39. Гайдачук, А.В. Состояние и перспективы применения композиционных материалов в газотурбинных двигателях летательных аппаратов Двигателях летательных аппаратов / А.В. Гайдачук // Авиационно -космическая техника и технология. –2004. –No 3. –С. 11 –20.

40. Гуняев, Г.М. Полимерные композиционные материалы в конструкциях летательных аппаратов/ Г.М. Гуняев, В.В. Кривонос, А.Ф. Румянцев, Г.Ф.Железина // Конверсия в машиностроении. –2004. –No 4. –С. 65 –69.

41. Кива, Д. С. Этапы становления и начала развернутого применения полимерных композиционных материалов в конструкциях пассажирских и транспортных самолетов (1970–1995 гг.) / Д.С. Кива //Авиационно-космическая техника и технология. – 2014. – №. 6. – С. 5–16.

42. Буланов, И.М. Сосуды давления из композиционных материалов в конструкциях летательных аппаратов / И.М. Буланов, В.И. Смыслов, М.А. Комков // М.: ЦНИИинформации, 1985. - 308 с.

43. Cook J., Chambers J. Toroidal pressure vessels for breathing apparatus // 19 International Conference SAMPE Europe (Paris, april 1998.) - Paris P. 125–132.

44. Бондалетова Л.И. Полимерные композиционные материалы (часть 1) : учебное пособие / Л.И. Бондалетова, В.Г. Бондалетов.–Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013.–118 с.

45. Гуменюк, Н.С. Применение композитных материалов в судостроении / Н.С. Гуменюк, С.С. Грушин // Современные наукоемкие технологии. – 2013. – №. 8-1. – с. 116-117.

46. Boll, D.J. A microscopy study of impact damage of epoxy-matrix carbon-fibre composites / D.J Boll., W.D. Bascom, J.C. Weidner, W.J. Murri //Journal of materials science. – 1986. – Т. 21. – №. 8. – С. 2667-2677.

47. Батаев, А.А. Композиционные материалы: строение, получение, применение: Учебник / А.А. Батаев, В.А. Батаев – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2002. – 384 с.

48. Кербер, М.Л. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: уч. пособие / М.Л. Кербер, В.М. Виноградов, Г.С. Головкин и др.; под ред. А.А. Берлина. – СПб: Профессия, 2008 – 560 с.

49. Симонов-Емельянов, И.Д. Влияние молекулярной массы полиметилметакрилата на молекулярную подвижность и комплекс физико-механических характеристик / И. Д. Симонов-Емельянов, В. А. Ломовской, Е.Н. Полыванная, А. И. Трофимов, Н. Л. Шембель // Пластические массы. – 2008. – № 12. – С. 9–13.

50. Суриков, П.В. Влияние молекулярной массы и молекулярно-массового распределения на реологические свойства эпоксидных олигомеров / П.В. Суриков, А.Н. Трофимов, Е.И. Кохан, Л.К. Щеулова, И.Д. Симонов-Емельянов //Вестник МИТХТ. – 2009. – Т. 4. – №. 5. – С. 87-90.

51. Зайцев, Ю.С. Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции / Ю. С. Зайцев, Ю. С. Кочергин, М. К. Пактер, Р. В. Кучер. – Киев : Наук. Думка, 1990. – 200 с

52. Кочнова, З. А. Эпоксидные смолы и отвердители: промышленные продукты / З. А. Кочнова, Е. С. Жаворонок, А. Е. Чалых. – М. : Пэйнт-Медиа, 2006. – 200 с.

53. Суриков П. В. и др. Влияние молекулярной массы и молекулярно-массового распределения на реологические свойства эпоксидных олигомеров //Вестник МИТХТ. – 2009. – Т. 4. – №. 5. – С. 87-90.

54. Промышленные полимерные композиционные материалы / Под ред. П.Г. Бабаевского. – М.: Химия, 1980. – 472 с.

55. Plazek D. J., Frund Z. N. Epoxy resins (DGEBA): the curing and physical aging process //Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. – 1990. – Т. 28. – №. 4. – С. 431-448.

56. Воробьева, Г. Я. Химическая стойкость полимерных материалов / Г. Я. Воробьева. – М.: Химия, 1981. – 296 с.

57. Межиковский, С.М. Химическая физика отверждения олигомеров / С.М. Межиковский, В.И. Иржак. – М. : Наука, 2008. – 269 с.

58. Закордонский, В.П. Кинетика поликонденсации и изменение объема при изо-термическом отверждении наполненных эпоксидных композиций / В.П. Закордонский, Е.И. Аксиментьева, П.М. Заморский // Украинский химический журнал. – 1992. – т. 58. - № 1 – с. 93-98.

59. Симонов-Емельянов И.Д. Особенности реокинетики процесса отверждения диановых эпоксидных олигомеров промышленных марок аминным отвердителем / И.Д. Симонов-Емельянов, А.Ю. Зарубина, П.В. Суриков, Л. К. Щеулова (// Вестник МИТХТ. – 2010. – Т. 5. – №. 3. – С. 102-107.

60. Хозин, В.Г. Усиление эпоксидных олигомеров /В.Г. Хозин. – Казань : Изд-во ПИК «Дом печати». – 2004. – 446 с.

61. Malkin, A.Y. Rheokinetics: Rheological Transformations in Synthesis and Reactions of Oligomers and Polymers. / A.Y. Malkin, S.G Kulichikhin. – John & Sons, Incorporated, 1998. – 326 с.

62. Берлин, А. А. Акриловые олигомеры и материалы на их основе / А.А. Берлин, Г.В. Королев, Т.Я. Кефели– М. : Химия, 1983. – 386 с.

63. Plazek, D.J Epoxy resins (DGEBA): The curing and physical aging process / D.J. Plazek, Z.N. Frund // Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, Vol. 28. - № 4. – с. 431-438. – 1990.

64. Чайко, А.К. Фотохимически катализированная катионная полимериза-ция эпок-сидных смол в массе / А.К. Чайко, А.Р. Рудько, В.И. Харченко // Ком-позиционные полимерные материалы. – 1988. – вып. 39. – с. 1-4.

65. Кабанов, В.А. Энциклопедия полимеров. В 4 т. Т. 2. / Ред. коллегия: В.А. Кабанов (глав. ред.) [и др.]. – М., «Советская Энциклопедия», 1977.

66. Власов, С.В. Основы технологии переработки пластмасс: Учебник для вузов / С.В. Власов, Э.Л. Калинчев, Л.Б. Кандырин – М.: Химия, 1995. 528 с.,

67. Rothwell, W.P.,. NMR imaging: Study of fluid absorption by polymer composites / W.P. Rothwell, D.R. Holecek, J.A. Kershaw // Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition. – 1984. – Т. 22. – №. 5. – С. 241-247.

68. Межиковский, С.М. Физикохимия реакционноспособных олигомеров / С.М. Межиковский – М.: Наука, 1998. 470 с.

69. Межиковский, С.М., Иржак В.И. Химическая физика отверждения олигомеров. / С.М. Межиковский, В.И. Иржак – М.: Наука, 2008. 269 с.

70. Бабаевский, П.Г. Отверждающиеся олигомер – олигомерные и олигомер-полимерные композиции / П.Г. Бабаевский // Пластические массы. 1981. № 4. С. 37–41.

71. Симонов-Емельянов, И.Д. Влияние молекулярной массы диановых эпоксидных олигомеров промышленных марок на кинетику усадки при отверждении / И.Д. Симонов-Емельянов, Н.В. Апексимов, А.Н. Трофимов, П. В. Суриков, А.К. Хомяков //Вестник МИТХТ. – 2011. – Т. 6. – №. 4.

72. Симонов-Емельянов, И.Д. Обобщенные зависимости влияния молекулярных характеристик и гетерогенности структуры эпоксидных олигомеров и их смесей на вязкостные и реокинетические свойства / И.Д. Симонов-Емельянов, П.В. Суриков, А.Ю. Зарубина, Л.К. Щеулова, А.Н. Трофимов // Пластические массы. 2010. № 9. С. 3–7.

73. Simon, S.L. Reaction kinetics and TTT cure diagrams for off-stoichiometric ratios of a high-Tg epoxy/amine system / S.L. Simon, J.K. Gillham //Journal of applied polymer science. – 1992. – Т. 46. – №. 7. – С. 1245-1270.

74. Розенберг, Б.А. Образование, структура и свойства эпоксидных матриц для высокопрочных композитов / Б.А. Розенберг, Э.Ф. Олейник //Успехи химии. – 1984. – Т. 53. – №. 2. – С. 273-289.

75. Кулезнев, В. Н. Химия и физика полимеров / . В.Н. Кулезнев, В.А. Шершнев– 1988. – 311 с.

76. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения / В.В. Киреев – М.: Высш. школа. 1992. –512 с.

77. Малкин, А.Я. Полистирол. Физико-химические основы получения и переработки / А.Я. Малкин, С.А. Вольфсон, В.Н. Кулезнев – 1975.

78. Привалко, В.П. Молекулярное строение и свойства полимеров / В.П. Привалко – 1986.

79. Hosemann, R. Novel aspects of the real paracrystal / R. Hosemann, W. Vogel, D. Weick, F.J. Balta-Calleja //Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography. – 1981. – Т. 37. – №. 1. – С. 85-91.

80. Hindeleh, A.M. Microparacrystals: the intermediate stage between crystalline and amorphous / A.M. Hindeleh, R. Hosemann //Journal of materials science. – 1991. – Т. 26. – №. 19. – С. 5127-5133.

81. Козлов, Г.В. Кластерная модель аморфного состояния полимеров / Г.В. Козлов, В.У.Новиков //Успехи физических наук. – 2001. – Т. 171. – №. 7. – С. 717-764.

82. Yeh, G.S.Y. A structural model for the amorphous state of polymers: Folded-chain fringed micellar grain model / G.S.Y. Yeh //Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics. – 1972. – Т. 6. – №. 3. – С. 465-478.

83. Тугов И.И. Химия и физика полимеров / И.И. Тугов, Г.И. Косыгина – М.: Химия, 1989.-432 с.

84. Вундерлих, Б. Физика макромолекул: Кристаллическая структура, морфология, дефекты.–Т. 1. – 1976.

85. Деев, И.С. Микроструктура эпоксидных матриц / Л.П. Кобец, И.С. Деев //Механика композитных материалов.1986. №1. С. 3–8.

86. Деев, И.С. Фрактография эпоксидных полимеров / Л.П. Кобец, И.С. Деев //Высокомолекулярные соединения. Сер. А. 1996. Т. 38. №4. С. 627–633.

87. Деев, И.С. Исследование микроструктуры и микрополей деформаций в полимерных композитах методом растровой электронной микроскопии / Л.П. Кобец, И.С. Деев //Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1999. Т. 65. №4. С. 27–34.

88. Деев, И.С. Структурообразование в наполненных термореактивных полимерах / Л.П. Кобец, И.С. Деев //Коллоидный журнал. 1999. Т. 61. №5. С. 650–660.

89. Кобец, Л.П. Структурообразование в термореактивных связующих и матрицах композиционных материалов на их основе / Л.П. Кобец, И.С. Деев //Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 67–78.

90. Литвинов, В.Б. Структурно-механические свойства высокопрочных углеродных волокон / В.Б. Литвинов, Л.П. Кобец, М.С. Токсанбаев, И.С. Деев, Л.М. Бучнев // Композиты и наноструктуры. – 2011. – №. 3. – С. 39-50

91. Деев, И.С. Исследование микроструктуры и микмрополей деформаций в полимерных композитах методом растровой электронной микроскопии / И.С. Деев, Л.П. Кобец // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 1999. – Т. 31. – №. 65. – С. 27-34.

92. Иржак, В. И. Сетчатые полимеры: Синтез, структура, свойства / В. И. Иржак, Б.А. Розенберг, Н.С. Ениколопян – Наука, 1979. -248 с.

93. Волков, В.П. Фазовая структура эпоксидно-каучуковых систем / В.П. Волков, Г.Ф. Рогинская, А.Е. Чалых, Б.А. Розенберг //Успехи химии. – 1982. – Т. 51. – №. 10. – С. 1733-1752.

94. Деев, И.С. Исследование методом сканирующей электронной микроскопии деформации микрофазовой структуры полимерных матриц при механическом нагружении [Электронный ресурс] / И.С. Деев, Е.Н. Каблов, Л.П. Кобец, Л.В. Чурсова // Электронный научный журнал "ТРУДЫ ВИАМ". – 2014. - №. 7 - Режим доступа: http://viam-works.ru/ru/articles?art_id=685.

95. Senturia, S.D. In-situ measurement of the properties of curing systems with microdielectrometry / S.D. Senturia, N.F. Sheppard, H.L. Lee, D.R. Day //The Journal of Adhesion. – 1982. – Т. 15. – №. 1. – p. 69-90.

96. Senturia, S.D. Understanding Dielectric Cure Monitoring / S.D. Senturia – Massachusetts inst of tech cambridge center for materials science and engineering, 1982. – №. TR-5.

97. Senturia, S.D. The feasibility of electrical monitoring of resin cure with the charge-flow transistor / S.D. Senturia, N.F. Sheppard, S.Y. Poh, H.R. Appelman //Polymer Engineering & Science. – 1981. – Т. 21. – №. 2. – С. 113-118.

98. Sheppard, N.F. Dielectric properties of bisphenol-a epoxy resins / N.F. Sheppard, S.D. Senturia //Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. – 1989. – Т. 27. – №. 4. – С. 753-762.

99. Senturia, S.D. Dielectric analysis of thermoset cure / S.D. Senturia, N.F. Sheppard //Epoxy resins and composites IV. – Springer Berlin Heidelberg, 1986. – С. 1-47.

100. Hedvig, P. Dielectric spectroscopy of polymers / P. Hedvig – Wiley, 1977.

101. Fricke, H. The Maxwell-Wagner dispersion in a suspension of ellipsoids / H. Fricke // The Journal of Physical Chemistry. – 1953. – Т. 57. – №. 9. – С. 934-937.

102. Uhlig, H.H.. The Dependence of the Dielectric Constants of Gases on Temperature and Density / H.H. Uhlig, F.G. Keyes //The Journal of Chemical Physics. – 1933. – Т. 1. – №. 2. – С. 155-159.

103. Friedman, H.L. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic / H.L. Friedman //Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia. – Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company, 1964. – Т. 6. – №. 1. – С. 183-195.

104. Salin, I.M. Kinetic analysis of high-resolution TGA variable heating rate data / I.M. Salin, J.C. Seferis //Journal of applied polymer science. – 1993. – Т. 47. – №. 5. – С. 847-856.

105. Vyazovkin, S. Isoconversional kinetic analysis of thermally stimulated processes in polymers / S. Vyazovkin, N. Sbirrazzuoli //Macromolecular Rapid Communications. – 2006. – Т. 27. – №. 18. – С. 1515-1532.

106. Crane, L.W. Analysis of curing kinetics in polymer composites / L.W. Crane, P.J. Dynes, D.H. Kaelble //Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition. – 1973. – Т. 11. – №. 8. – С. 533-540.

107. Коптелов, И.А. Методические проблемы исследования кинетики термического разложения полимеров. I. Дифференциальный термический анализ / И.А. Коптелов, С.В. Карязов //Пластические массы. – 2008. – №. 7. – С. 24-28.

108. Горбачева, В.О. Дифференциально-термический анализ полимеров / В.О. Горбачева, Н.В. Михайлов //Высокомолекулярные соединения. – 1965. – Т. 7. – №. 1-6. – С. 28.

109. Sesták, J. Doubts on Kissinger's method of kinetic evaluation based on several conceptual models showing the difference between the maximum of reaction rate and

the extreme of a DTA peak / J. Sesták, P. Holba, Z. Zivkovic //Journal of Mining and Metallurgy. Section B: Metallurgy. – 2014. – Т. 50. – №. 1. – С. 77.

110. Jeziorny, A. Parameters characterizing the kinetics of the non-isothermal crystallization of poly (ethylene terephthalate) determined by DSC / A. Jeziorny //Polymer. – 1978. – Т. 19. – №. 10. – С. 1142-1144.

111. Lorenzo, A.T. DSC isothermal polymer crystallization kinetics measurements and the use of the Avrami equation to fit the data: guidelines to avoid common problems / A.T. Lorenzo, M.L. Arnal, J. Albuerne, A.J. Müller //Polymer testing. – 2007. – Т. 26. – №. 2. – С. 222-231.

112. Алексашин, В.М. Применение методов термического анализа для исследования клеевых композиций / В.М. Алексашин, Н.В. Антюфеева //Клеи. Герметики. Технологии. – 2005. – №. 12. – С. 28-31.

113. Дорошенко, Ю. Е. Влияние наполнителя на кинетику отверждения фенолуретановой композиции / Ю. Дорошенко, И. Горбунова, М. Кербер, Т. Кравченко, С. Тузова, // Пластические массы. – 2013. - №.8. – с. 3-6.

114. Зюкин, С.В. Изучение влияния содержания термопластичных модификаторов и режима отверждения на свойства эпоксиаминного связующего / С.В. Зюкин, М.П. Аринина, Н.В. Жиронкина, И.Ю. Горбунова, М.Л. Кербер //Успехи в химии и химической технологии. – 2012. – Т. 26. – №. 3 (132).

115. Кукушкина, Ю.В. Анализ кинетических моделей процесса отверждения композиции на основе ЭД-20 и диаминодифенилсульфона / Ю.В. Кукушкина, С.В. Зюкин, И.Ю. Горбунова //Успехи в химии и химической технологии. – 2011. – Т. 25. – №. 3 (119).-с. 106-109.

116. Cui, H.W. Using Agrawal integral equation, dynamic mechanical analysis (DMA), and differential scanning calorimeter (DSC) methods to study the glass transition kinetics of nanocomposites of polybenzoxazine and exfoliated montmorillonite from a polyhedral oligomeric silsesquioxane surfactant and click chemistry / H.W. Cui, S.W. Kuo //Applied Clay Science. – 2014. – Т. 91. – С. 1-5.

117. Ramis, X. Kinetic study by FTIR, TMA, and DSC of the curing of a mixture of DGEBA resin and γ-butyrolactone catalyzed by ytterbium triflate / X. Ramis, J.M.

Salla, C. Mas, A. Mantecón, A. Serra //Journal of applied polymer science. – 2004. – T. 92. – №. 1. – C. 381-393.

118. Hardis, R. Cure kinetics characterization and monitoring of an epoxy resin using DSC, Raman spectroscopy, and DEA / R. Hardis, J.L. Jessop, F.E. Peters, M.R. Kessler //Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2013. – T. 49. – C. 100-108.

119. Opfermann, J. Thermische Analyseverfahren in Industrie und Forschung / J. Opfermann, G. Wilke, W. Ludwig, S. Hagen, M. Gebhardt, E. Kaisersberger, // I. Herbstschule Meisdorf. Jena: Friedrich-Schiller-Universitat, 1991. P. 51–79.

120. Opfermann, J. Kinetic analysis using multivariate nonlinear regression / J. Opfermann // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2000. V. 60. P. 641–658.

121. Slopiecka, K Thermogravimetric analysis and kinetic study of poplar wood pyrolysis / K. Slopiecka, P. Bartocci, F. Fantozzi //Applied Energy. – 2012. – T. 97. – C. 491-497.

122. Blyakhman, Y.M.. Molecular mobility study on set epoxy resins of different molecular weights, using the dielectric method / Y.M. Blyakhman, T.I. Borisova, T.M. Levitskaya //Polymer Science USSR. – 1970. – T. 12. – №. 10. – C. 2602-2607.

123. Acitelli, M.A. Kinetic of epoxy cure: (t) the system Bisphenol-A diglycidyl ether/m-phenylenediamine / M.A. Acitelli, R.B. Prime, E. Sacher // Polymer. – 1971. - №. 12.- p. 335

124. Adamec, V. Electrical properties of an epoxy resin during and after curing / V. Adamec // Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry. – 1972. – T. 10. – №. 5. – C. 1277-1295.

125. Karkanas, P.I. Cure modeling and monitoring of epoxy/amine resin systems. I. Cure kinetics modeling / P.I. Karkanas, I.K. Partridge //Journal of applied polymer science. – 2000. – T. 77. – №. 7. – C. 1419-1431.

126. Yousefi, A. Kinetic studies of thermoset cure reactions: a review / A. Yousefi, P.G. Lafleur, R. Gauvin //Polymer Composites. – 1997. – T. 18. – №. 2. – C. 157-168.

127. Tajima Y.A. Monitoring cure viscosity of epoxy composite / Y.A. Tajima //Polymer Composites. – 1982. – T. 3. – №. 3. – C. 162-169.

128. Sheppard, N.F., Senturia, S.D. Dielectric properties of bisphenol-a epoxy resins / N.F. Sheppard, S.D. Senturia // Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. – 1989. – Т. 27. – №. 4. – С. 753-762.

129. Fava R.A. The interpretation of electrical resistivity measurements during epoxy resin cure / R.A. Fava, A.E. Horsfield // Journal of Physics D: Applied Physics. – 1968. – Т. 1. – №. 1. – С. 117.

130. McGowan, E.J. Measurement of cure in casting resins by means of electrical properties / E.J. McGowan, K.N. Mathes //Annual Report 1962 Conference on Electrical Insulation. – IEEE, 1962. – С. 17-19.

131. Никишечкин, В.Л Управление механическими свойствами стеклопластиков за счет предварительного электрофизического воздействия на полимерное связующее : диссертация ... кандидата технических наук : 05.16.09 / Никишечкин Вячеслав Леонидович. - Комсомольск-на-Амуре. -2012. – 133с.

132. Зеленов, Ю.В. Прогнозирование изменения физических свойств полимерных материалов при разных способах их модификации / Ю.В. Зеленов, В.И. Хромов //Пластические массы. – 2002. – №. 11-С. – С. 11-17.

133. Кандырин, К.Л. Модифицирующая система нового поколения / Кандырин К.Л., Берилло С.А., Потапов Е.Э. // Каучук и резина. - 1995. - №2. - С.26-29.

134. Щербаков, А.Б. О возможности модификации каучуков общего назначения фторопластами / А.Б. Щербаков, Г.А. Соколова, Ю.Н. Ващенко, В.В. Вахненко // Каучук и резина. -1995.- №4.- С.20-22.

135. Жиряков Б.М. Нетрадиционные способы обработки материалов / Б.М. Жиряков, А.К. Фаннибо — М.: ЦНИИПИ, 1976. - 24 с

136. Кестельман, В.Н. Физические методы модификации полимерных материалов / В.Н. Кестельман. — М.: Химия, 1980. — 224 с.

137. Мачюлис, А.Н. Термическая обработка полимерных материалов в машиностроении / А.Н. Мачюлис, Э.Э. Торнау, Я.Н. Кестельман — М.: Машиностроение, 1968. — 268 с.

138. Неверов, А.Н. Радиационная химия полимеров / А.Н. Неверов, Ю.В. Жерднев. — МП.: Химия 1966. — 179 с.

139. Мачюлис, А.Н. Методика оценки влияния стабилизаторов на термостабильность поликапроамида / А.Н. Мачюлис, А.В. Стинкас, Р.Б. Баневичюс, М.И. Пучина Заводская лаборатория. -1968. - №1. - С. 52 - 55.

140. Кестельман Я.Н. Термическая обработка полимерных материалов в машиностроении / Я.Н. Кестельман. - М.: Машиностроение, 1968. - 268 с.

141. Крыжановский, В.К. Технологические и деформационные особенности формования штучных изделий из стеклопластиков / В.К. Крыжановский, Ю.А. Необердин, В.В. Бурлов, М.В. Юрзанова //Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2014. – Т. 22. – №. 13 (149).

142. Kryzhanovskii V. K., Burlov V. V., Panimatchenko A. D. Thermal deformation properties of oligoepoxide-based binders / V.K. Kryzhanovskii, V.V. Burlov, A.D. Panimatchenko //Polymer Science. Series D. – 2008. – Т. 1. – №. 3. – С. 197-206.

143. Kryzhanovskii, V.K. Study of the effect of laproxides on the physical properties and deformation behaviour of epoxy-bisphenol A polymers / V. K. Kryzhanovskii, V.V. Burlov, A.D. Semenova, Y.V. Zhorova // International Polymer Science and Technology. – 2012. – Т. 39. – №. 11. – С. T_33.

144. Жорова, Ю.В. Реактопласты с регулируемой инверсией высокоэластической деформативности : автореферат дис. …. кандидата технических наук : 05.17.06 / Жорова Юлия Викторовна. - Санкт-Петербург 2013 - 20 с.

145. Coleman, J.N. Mechanical reinforcement of polymers using carbon nanotubes / J.N. Coleman, U. Khan, Y.K. Gun'ko //Advanced materials. – 2006. – Т. 18. – №. 6. – С. 689-706.

146. Охлопкова, А.А. Разработка полимерных нанокомпозитов триботехнического назначения для нефтегазового оборудования / А.А. Охлопкова, П.Н. Петрова, О.В. Гоголева //Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело. – 2009.

147. Охлопкова, А.А. Разработка полимерных нанокомпозитов триботехнического назначения для нефтегазового оборудования / А.А. Охлопкова, П.Н. Петрова, О.В. Гоголева // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело. – 2009.

148. Охлопкова А. А. и др. Полиолефиновые композиты триботехнического назначения для узлов трения автомобилей / А.А. Охлопкова, П.Н. Петрова, С.А. Слепцова, О.В. Гоголева // Химия в интересах устойчивого развития. – 2005. – Т. 13. – С. 797-803.

149. Ахматова О.В. Композиционные материалы на основе модифицированного эпоксидного олигомера и нанонаполнителей : автореферат дис. ... кандидата технических наук : 05.17.06 / Ахматова Оксана Владимировна. - Москва 2011. – 16 с.

150. Moniruzzaman M. Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes / M. Moniruzzaman, K.I. Winey //Macromolecules. – 2006. – Т. 39. – №. 16. – С. 5194-5205.

151. Fiedler, B. Fundamental aspects of nano-reinforced composites / B. Fiedler, F.H. Gojny, M.H. Wichmann, M.C Nolte, K. Schulte //Composites science and technology. – 2006. – Т. 66. – №. 16. – С. 3115-3125.

152. Кристенсен Р. Введение в механику композитов / Кристенсен Р.М. – М.: Книга по Требованию, 2013. – 336 с

153. O’Neill, J.M. Thermally induced distortions in the moulding of laminated channel sections / J.M. O’Neill, T.G. Rogers, A.J.M. Spencer // Mathematical Engineering in Industry. 1988. Vol. 2. P. 65–72.

154. Fernlund, G. Experimental and numerical study of the effect of cure cycle, tool surface, geometry, and lay-up on the dimensional fidelity of autoclave-processed composite parts / G. Fernlund, N. Rahman, R. Courdji // Composites Part A. 2002. Vol. 33. P. 341–351.

155. Поздеев, А.А. Остаточные напряжения: теория и приложения / А.А. Поздеев, Ю.И. Няшин, П.В. Трусов -М.: Наука, 1982.-112 с.

156. Роуланс, Р. Остаточные напряжения\ Роуланс Р.\\ Экспериментальная механика.-М.: Мир, 1990.-с. 283-335.

157. Биргер И.А. Остаточные напряжения \ И.А. Биргер-М.: Машгиз, 963.-232 с.

158. Виноградов, В.М. Остаточные напряжения в изделиях из композиционных материалов // Пластики ' конструкционного назначении (Реактопласты)/ Под. ред. Е. Б. Тростянской. - М.: Химия. 1974. -С. 46-74.

159. Виноградов В.М. Остаточные напряжения в изделиях из термопластов// Термопласты конструкционною назначения / Под. ред. Е. Б. Тростянской. — М.: Химия, 1975. — С. 83-110.

160. Виноградов, В.М. Остаточные напряжения в деталях из пластических масс / В.М. Виногорадов // Пластические массы. - 1975.-№ 4. - С. 20 -31

161. Виноградов, В.М. Остаточные напряжения в изделиях из наполненных пластических масс / В.М. Виногорадов // Пластические массы. — 1976. — № 11. — С. 51 — 54

162. Буров, А.Е. Прогнозирование изменения формы композитного уголкового элемента за счет технологических напряжений / А.Е. Буров, 2011, с.136-140

163. Пат. 2248496 Российская Федерация, МПК F16L58/10. Способ защиты внутренней поверхности трубопровода / Крыжановский В.К., Бурлов В.В. Паниматченко А.Д. заявители и патентообладатели Крыжановский В.К., Бурлов В.В. Паниматченко А.Д. - № 2003119539/06; заявл. 20.06.2003; опубл. 20.03.2005,. Бюл. № 8.

164. Пат. 2266459 Российская Федерация, МПК F16L 13/10 (2000.01). Способ неразъемного соединения тонкостенных стеклопластиковых труб / Бурлов В.В. Паниматченко А.Д., Крыжановский В.К. заявители и патентообладатели Бурлов В.В. Паниматченко А.Д., Крыжановский В.К. - № 2003136437/06; заявл. 20.05.2005; опубл. 20.12.2005,. Бюл. № 35.

165. Паниматченко А.Д. Технология, свойства и применение термодеформируемых эпоксидных пластиков : автореферат дис. ... кандидата технических наук : 05.17.06 / Паниматченко Алла Дмитриевна - Санкт-Петербург 2013 - 20 с.

166. Onishchenko, D.V. Features modifying epoxy binder polymer composite system multiwall carbon nanotubes obtained by means of mechanical activation / D.V.

Onishchenko, V.P. Reva, A.E. Protsenko, V.V. Petrov // Journal on Composite Mechanics and Design – 2013.- vol. 19.- № 2.- С. 147 – 153

167. Проценко, А.Е. Технологические возможности повышения прочности многослойных полимерных композиционных материалов / А.Е. Проценко, А.А. Чернышов, В.В. Телеш // Наука и технологии, Материалы XXXIII Всероссийской конференции по проблемам науки и технологии. -. Миасс: МСНТ, 2013.- Т. 1. - С. 31 – 33

168. Власова, А.С. Исследование и разработка технологии получения ПКМ на основе стеклотканей и эпоксидного связующего ЭДТ-69Н, содержащего катализатор / А.С. Власова А.Е. Проценко, В.В. Телеш // Научно – техническое творчество аспирантов и студентов, Комсомольск-на-Амуре, 2013 – стр. 97-99

169. Protsenko, A.E. The way to regulate anisotropy of the strength properties of FRP based on hot curing thermoset binders / A.E. Protsenko, V.V. Telesh, A.N. Protsenko // 14th International Conference “Aviation and Cosmonautics – 2015”.16–20 November, 2015.- Moscow, 2015.- с.. 490-491

170. Проценко, А.Е. Исследование возможности получения полимерных композиционных материалов с улучшенными физико-механическими характеристиками / А.Е. Проценко, В.В. Телеш // Научно – техническое творчество аспирантов и студентов. - Комсомольск-на-Амуре, 2015. – с. 427-429.

171. William, B.S. ASTM-E698 kinetic study of hns-iv near the melting point // B.S. William, J.W. Fronabarger // 45th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit - 5 August 2009, Denver, Colorado – Denver, 2009. –с. 1-12

172. Мизякина, Н.В. Исследование возможности повышения прочностных свойств стеклопластиков на основе катализированного связующего марки ЭДТ-69Н / Н.В. Мизякина, А.Е. Проценко, В.В. Телеш // Научно – техническое творчество аспирантов и студентов // Комсомольск-на-Амуре, 2014. – с. 441-443.

173. Проценко, А.Е Перспективная технология получения стеклопластиков повышенной прочности / А.Е. Проценко, В.В. Телеш // Потенциал современной науки, Липецк, 2014, с. 21-24

174. Степанов М.Н. Статистическая обработка результатов механических испытаний. – М.: Машиностроение, 1972. – 232 с.

175. Проценко, А.Е Применение катализаторов отверждения для повышения прочностных свойств многослойных полимерных композиционных материалов / А.Е. Проценко, В.В. Телеш // Материалы XXXIV Всероссийской конференции по проблемам науки и технологии, г. Миасс. - М.: РАН, 2014.- с. 108 – 113

176. Protsenko, A.E. Methods of control of the anisotropy of strength properties of multilayer polymer composite materials binders / A.E. Protsenko, V.V. Telesh, A.N. Protsenko // “Fundamental and Applied Studies in the Pacific and Atlantic Oceans Countries” The 1st International Academic Congress, Tokyo, 2014.- с. 486 - 489

177. Protsenko, A.E. The way to regulate residual stress in fiberglass reinforced plastics based on hot curing thermoset binders / A.E. Protsenko, V.V. Telesh, V.V. Petrov, A.N. Protsenko // 11th International Saint-Petersburg Conference of Young Scientists “Modern problems of polymer science”, November 9 – 12, 2015. Saint-Petersburg. Program and abstract book – SPb, pp. 54.

178. Protsenko, A.E.. Inhibition and cathalysis as a method to improve the mechanical properties of a fiberglass-reinforced plastic / A.E. Protsenko, V.V. Telesh // Mechanics of Composite Materials.- 2015.- Vol. 51.- № 5.- С. 555 – 560

179. Патент № 2569537 Российская Федерация МПК B32B27/38 Способ получения слоистого пластика / А.Е. Проценко, В.В. Телеш. - № 2014138075/05; заявлено 19.09.2014, опубликовано 27.11.2015, Бюл. № 33. – 7 с

180. Проценко, А.Е Управление прочностными характеристиками полимерных композиционных материалов на основе термореактивных связующих горячего отверждения посредством локального химического воздействия / А.Е. Проценко, В.Н. Войтов, В.В. Телеш // Фундаментальные и прикладные проблемы науки. Том. 2. – Материалы X Международного симпозиума, посвященного 70-летию Победы. – М.: РАН, 2015. - с. 49 – 53.

181. Проценко, А.Е Управление механическими свойствами стеклопластика посредством локального химического воздействия/ А.Е. Проценко, В.В. Телеш // Ученые записки КнАГТУ, 2016.- № II-1 (26).- с. 82 – 88.

182. Onishchenko, D.V. Modification of the epoxy binder of a polymeric composite by multilayer carbon nanotubes / D.V. Onishchenko, V.P. Reva, A.E. Protsenko, V.V. Petrov // Materials Science. – 2014. – Т. 50. – №. 3. с. 431 – 434.

183. Чеботарева, Е. А. Полимерные композиционные материалы: формирование структуры и влияние её на свойства (Обзор) / Е. А. Чеботарева, Л. Р. Вишняков //Вестник Инженерной академии Украины. – 2012. – №. 2. – С. 157-163.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

УТВЕРЖДАЮ
Первый заместитель директора по производству
Филиала ПАО "Компания "Сухой" "КнААЗ им. Ю.А. Гагарина"
С.О. Огарков
«20» апреля 2016 г.

АКТ
внедрения в производство результатов диссертационной работы

Результаты диссертационной работы Проценко А.Е. по теме «Повышение прочностных свойств стеклопластика путем регулирования процесса отверждения» представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук, были использованы в процессе изготовления изделий из стеклопластиков в филиале ПАО "Компании "Сухой" "КнААЗ им. Ю.А. Гагарина".

Использование указанных результатов позволяет повысить прочность материала при статическом изгибе на 12,7 %, при сжатии на 26 %, при растяжении на 13,7 %; снизить анизотропию прочностных свойств на 6,8 %.

Результаты получены при выполнении проекта РФФИ № 14-08-31294 «Разработка методов понижения анизотропии прочностных свойств и увеличения предела прочности многослойных полимерных композиционных материалов».

По результатам разработок получен 1 патент, опубликовано 4 статьи.

Начальник НПО
Главный научный сотрудник Р.Ф. Крупский

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

УТВЕРЖДАЮ
Ректор ФГБОУ ВО «Комсомольский-на-Амуре
государственный технический университет»
доктор технических наук, профессор
Э.А. Дмитриев
«01» сентября 2016 г.

АКТ
О внедрении результатов диссертационной работы
Проценко Александра Евгеньевича
«Повышение прочностных свойств стеклопластика путем
регулирования процесса отверждения»

Комиссия в составе:

председатель: Макурин Игорь Валерьевич, к.э.н., доцент, первый проректор ФГБОУ ВО «КнАГТУ»,

члены комиссии: Телеш Василий Васильевич, к.х.н., доцент, декан факультета экологии и химической технологии; Шакирова Ольга Григорьевна, к.х.н., доцент, заведующая кафедрой технологии переработки нефти и полимеров; Петров Виктор Викторович, д.т.н., профессор кафедры технологии переработки нефти и полимеров.

составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы на соискание ученой степени кандидата технических наук «Повышение прочностных свойств стеклопластика путем регулирования процесса отверждения» внедрены и использованы в учебном процессе на факультете экологии и химической технологии при изучении дисциплин:

- «Полимерные композиционные материалы» направления подготовки 18.03.01 «Химическая технология»;
- «Материаловедение и технология конструкционных материалов» направления подготовки 18.03.01 «Химическая технология»;
- «Оборудование заводов и основных производств» направления подготовки 18.03.01 «Химическая технология».

Использование результатов диссертационной работы Проценко А.Е. в учебном процессе позволяет улучшить качество подготовки бакалавров, повысить уровень знаний по указанным дисциплинам.

Председатель комиссии И.В. Макурин

Члены комиссии:

В.В. Телеш
О.Г. Шакирова
В.В. Петров