

На правах рукописи



Габдрахманова Гульназ Мазгаровна

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

2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и
композитов

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Казань – 2025

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева-КАИ»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Амирова Лилия Миниахмедовна

Официальные оппоненты:

Малышева Галина Владленовна, доктор технических наук, доцент, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)», кафедра ракетно-космические композитные конструкции, профессор.

Сулейманов Альфред Мидхатович, доктор технических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский государственный архитектурно-строительный университет», кафедра строительных материалов, заведующий кафедрой.

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН», г. Москва

Защита состоится «04» июня 2025 года в 14:00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.312.09, созданного на базе ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68, зал заседаний Ученого совета.

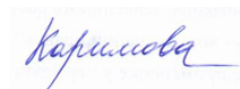
С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет и на сайте <https://www.kstu.ru/servlet/contentblob?id=546205>

Отзывы на автореферат и диссертацию в двух экземплярах с подписями, заверенными печатью, просим направлять по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68, ученый совет, e-mail: uprak@kstu.ru

В отзыве указываются фамилия, имя, отчество (полностью), ученая степень с указанием специальности, ученое звание, наименование организации и должность лица, представившего отзыв, с указанием структурного подразделения, почтовый адрес, телефон и адрес электронной почты (при наличии) (п. 28 Положения о присуждении ученых степеней)

Автореферат разослан «__» _____ 2025 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат технических наук



Каримова Лиана
Катифьяновна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы и степень разработанности. При производстве изделий из ПКМ особенно важно сочетание повышенных теплофизических и физико-механических свойств изделия наряду с высокой технологичностью его изготовления. Порошковые технологии открывают широкие возможности для применения связующих разного состава, позволяя проводить пропитку армирующего наполнителя твердыми связующими, а также вводить функциональные наполнители без риска их фильтрации сухим наполнителем во время технологического процесса.

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

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

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

Целью работы является разработка связующих и технологии получения углекомполитов на основе модифицированных порошковых бензоксазиновых, цианоэфирных и эпоксидных смесей.

Достижение поставленной цели требовало решения следующих **задач**:

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

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

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

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

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

Объектами исследования являются эпоксидная смола на основе бисфенола А D.E.R. 671 (Dow Chemical Company), бензоксазиновое соединение на основе бисфенола А и анилина (ВА-а), циановый эфир на основе фенольной новолачной смолы (торговая марка Primaset PT-30 фирмы Lonza), тетрагидрофталевый ангидрид (ТГФА), графит литейный ГЛ-1, углеткани с поверхностной плотностью 200 ± 10 г/м² (УТР1000-3-200С2 и УТР1000-3-200П, ТУ 1916-019-45680943-2012).

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

Методология и методы исследования. Для определения размеров гранул полимерных порошков использован микроскоп OLYMPUS GX51. Измерение размера частиц и обработка фотоизображений проведено с помощью аналитической программы SIAMS 700. Термограммы ДСК образцов смесей получены на дифференциальном сканирующем калориметре модели 204 F1 Phoenix (Netzsch). Кинетический анализ проведён на основе данных ДСК с использованием программного обеспечения Thermokinetics 3 (Netzsch). ИК-спектры смесей до и после отверждения записаны с помощью прибора TENSOR 27 (BRUKER). Измерения краевого угла смачивания проведены с помощью прибора FM40Mk2 EasyDrop (Kruss) с 1-кратным увеличением камеры. Реологические свойства смесей определены на ротационном динамическом реометре RheoStress 6000 (HAAKE). Прогноз отверждения и определение зоны перколяционного перехода проведен с помощью диэлектрического анализа на системе DIAMON Plus INASCO. Образцы отвержденных полимеров исследованы методом динамического механического анализа на приборе DMA Q800 (TA Instruments). Механические испытания образцов углекомпози́та проведены на электромеханической универсальной испытательной машине Instron 5882 (100 кН).

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

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

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

Теоретическая значимость. Разработан и теоретически обоснован подход к получению углекомполитов на основе эпоксидно-циан-бензоксазиновых порошковых связующих методом электростатического напыления, заключающийся в получении консолидированных пластин на основе твердых препрегов с воздухопроницаемой структурой и технологически неограниченным временем жизни под вакуумным мешком без применения дополнительного давления, служащий основой простой, эффективной и легко автоматизируемой технологии производства бездефектных изделий при компрессионном формовании.

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

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

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

На основе закономерностей влияния объемной концентрации токопроводящего наполнителя на технологические, электрические и механические свойства был разработан состав порошкового связующего с достигнутым пределом перколяции в углекомполите и повышенной трансверсальной электропроводностью и способ получения препрега и армированного углекомполита на его основе.

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

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Составы порошковых связующих на основе бензоксазинов, цианоэфиров, эпоксидных смол, порошкового отвердителя и токопроводящего наполнителя для эффективной переработки методом термоформования.

2. Технологические режимы процесса консолидации пластин и термоформования изделий.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Соответствие диссертации паспорту научной специальности. Диссертационное исследование соответствует п. 2,3 паспорта научной

специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов.

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1.Электростатическое напыление порошкового связующего

Метод порошкового напыления может быть модернизирован при помощи подачи статического электричества на напыляемый образец из углеродного волокна. Сущность электростатического метода напыления заключается в том, что заряженные частицы порошка под воздействием сил электрического поля движутся к изделию и осаждаются на его поверхности. Связующее предварительно измельчалось до размера частиц не более 100 мкм (рисунок 1).

Электростатическое напыление проводилось в переносном комплексе для нанесения порошковых покрытий "МИНИСТАРТ" с помощью пистолета-распылителя порошковой краски СТАРТ-50. Углеродная ткань закреплялась в токопроводящей рамке и подсоединялась к токопроводнику камеры (рисунок 2, а). Напыление проводилось с двух сторон. После завершения процесса напыления углеродная ткань нагревалась до необходимой температуры, связующее оплавлялось и пропитывало армирующий материал за счет низкого поверхностного натяжения расплава матрицы с электростатическим зарядом на поверхности. Для получения наилучшего результата поочередно комбинировалось напыление и оплавление. Процесс хорошо контролируем, а массовую долю матрицы можно регулировать.

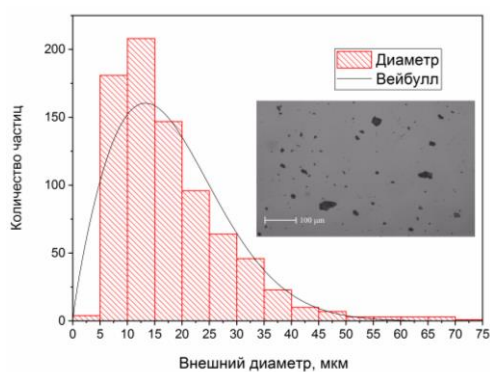
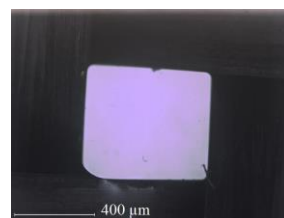


Рисунок 1 –
Микрофотография и
распределение частиц
эпокси-бензоксазинового
связующего по размерам



а



б

Рисунок 2 – Распылитель СТАРТ-50 и камера
для напыления "МИНИСТАРТ" с углетканью в
токопроводящей рамке (а) и микрофотографии
поверхности ткани и пустот между нитями
после напыления в электростатическом поле (б)

После плавления распыляемый полимер растекается, смачивая волокна в нитях так, что на поверхности ткани не остается видимых его частиц. Пустоты между нитями остаются свободными от полимера, что еще больше облегчает удаление воздуха при консолидации сухих препрегов в пластины. Микрофотографии поверхности ткани после напыления и плавления полимера представлены на рисунке 2, б.

Для оценки роли электрического заряда в смачивании углеродного волокна микрокапля расплава полимера наносилась на углеродную пластину, моделирующую углеродное волокно, и измерялся контактный угол. При этом в одном случае к пластине был приложен электрический заряд, а во втором – нет. Из рисунка 3 видно, что наличие заряда при напылении в электростатическом поле позволяет уменьшить угол смачивания, что приводит к увеличению пропитывающей способности полимера и повышению качества пропитки.

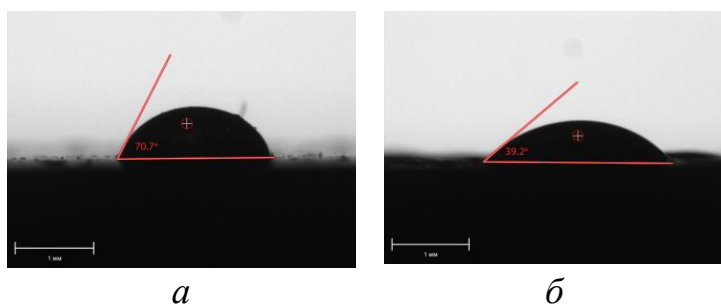


Рисунок 3 – Влияние электрического заряда при напылении на краевой угол смачивания поверхности графита смолой при 80 °С: *a* – без влияния заряда; *б* – распыление в электростатическом поле

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

2. Конструкционные ПКМ с высокой теплостойкостью

Бензоксазиновые смолы требуют достаточно высоких температур отверждения, поэтому технологическим окном их переработки является зона от температуры плавления смесей до начала процесса отверждения (рисунок 4). На основании полученных данных для проведения реологических экспериментов выбран температурный диапазон 70-120 °С. Температурные зависимости вязкости эпокси-бензоксазиновых связующих различного состава в температурном диапазоне представлены на рисунке 5.

При одинаковой температуре увеличение количества бензоксазина в смеси приводит к значительному увеличению ее вязкости. Режимы отверждения выбраны на основании данных ДСК в неизотермическом режиме при скоростях нагрева 1, 2,5 и 5 °С/мин. В рамках известной кинетической модели по уравнению Камал-Соурера получены кинетические данные. В результате определения температурных параметров отверждения эпокси-бензоксазиновых

составов выбран следующий режим отверждения: 180°C - 60 мин; 220 °C - 60 мин.

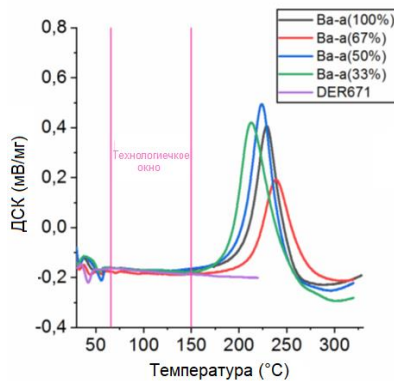


Рисунок 4 - Кривые ДСК порошковых композиций BA-a/D.E.R. 671

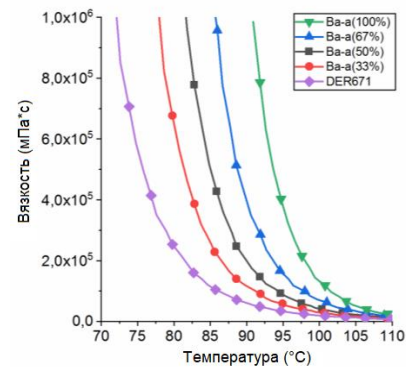


Рисунок 5 – Влияние содержания бензоксазина на вязкость композиций BA-a/D.E.R. 671

Анализ теплофизических свойств полимера на основе эпокси-бензоксазиновых смол различного состава проводился методом динамического механического анализа при скорости нагрева 5 °C /мин (рисунок 6, таблица 1).

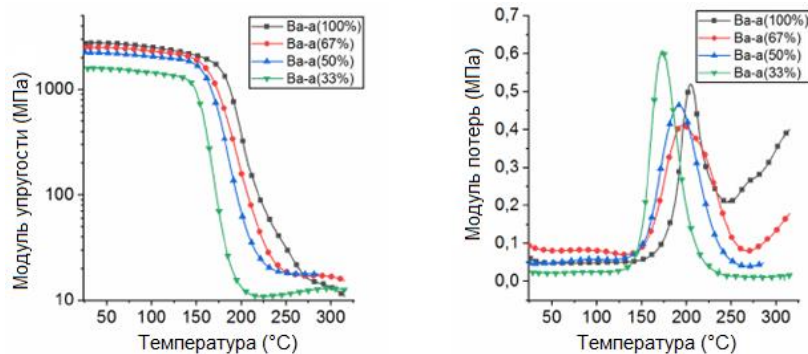


Рисунок 6 – ДМА кривые полимера на основе бензоксазин/эпоксидной системы при скорости нагрева 5 °C/мин

Количественную оценку сетчатой структуры сшитого полимера проводили путем определения межузловой молекулярной массы (M_c) по уравнению:

$$M_c = \frac{3\rho RT}{E_\infty}, \quad (1)$$

где E_∞ — высокоэластический модуль упругости, ρ — плотность полимера, T — абсолютная температура, а R — газовая постоянная.

Из таблицы 1 следует, что температура стеклования возрастает с увеличением концентрации бензоксазина, однако плотность сшивки максимальна при 50 % концентрации бензоксазина. Это явление связано с тем, что гидроксильные группы, остающиеся свободными в бензоксазинах, вступают в реакцию при сополимеризации эпоксидных смол с бензоксазинами.

Таблица 1 - Свойства полимеров на основе системы DER671/BA-a с различным содержанием бензоксазина

Система	T_g , °C (DMA)	E' , МПа (26 °C)	E_{∞} , МПа	Плотность, г/см ³	M_c г/моль	ρ_E , 10 ⁻³ моль/см ³
BA-a (100 %)	206	2709	14,3	1,21	1190	1,02
BA-a (67 %)	197	2463	17,3	1,17	921,5	1,27
BA-a (50 %)	191	2229	17,8	1,18	886,4	1,33
BA-a (33 %)	173	1588	10,7	1,20	1379,3	0,87



Рисунок 7 – Стадии исследования консолидации технологического пакета

Процесс консолидации пластин изучался с помощью универсального модульного ротационного динамического реометра с имитацией вакуумного мешка, путем измерения толщины технологического пакета при повышении температуры (рисунок 7).

Изменение параметров связующего и технологического пакета в процессе консолидации показано на рисунке 8. Режим консолидации был выбран на основании приведенных выше данных ДСК и реологии. По результатам исследований, температура процесса консолидации должна находиться в диапазоне от 105°C (достижение минимальной вязкости для всех полимерных композиций) до 150 °C (отверждение еще не началось).

Моделирование кинетики отверждения связующих позволяет прогнозировать изменение степени конверсии по времени при различных температурах (рисунок 9). Видно, что жизнеспособность порошковых связующих при комнатной температуре значительно выше, чем у жидких связующих.

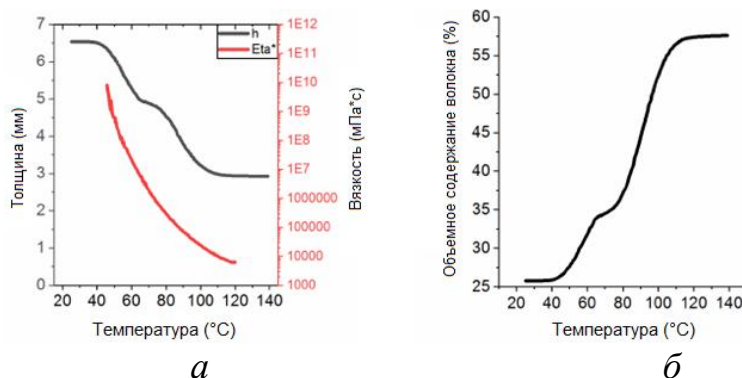


Рисунок 8 – Зависимость от температуры:

а - вязкости связующего и толщины технологического пакета в процессе консолидации; б - объемного содержания волокна при консолидации

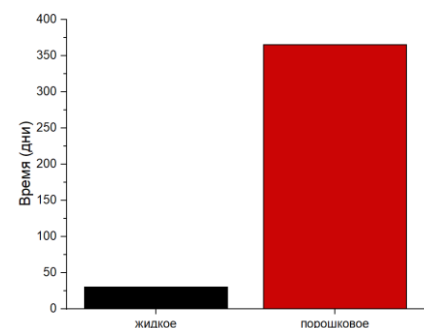


Рисунок 9 – Время достижения конверсии равной 5 % порошкового и жидкого связующего при температуре +25°C

Согласованный анализ данных литературы и наших исследований показал, что процесс термоформования должен осуществляться при вязкости связующего 75-350 Па·с, так как в данном диапазоне вязкости межслоевое трение имеет минимальное значение, что повышает качество изделия. При более высоких значениях вязкости межслоевое трение увеличивается, а при низких значениях возникает смешенное трение из-за контакта слоев ткани между собой и с оснасткой.

В данной работе для регулирования вязкости эпокси-бензоксазиновой системы был выбран способ – частичное отверждение связующего. Для оценки возможности частичного отверждения порошковых связующих при получении консолидированных пластин были проведены реокинетические исследования композиций. Согласно этой модели, значения вязкости связующего колеблются в диапазоне от 50 до 350 Па·с при температуре 160 °С, что достигается при 20% конверсии связующего, т.к. при данной температуре достаточно быстро происходит процесс формования (рисунок 10). На рисунке 11 показано изменение вязкости эпокси-бензоксазинового связующего от температуры при различной степени конверсии. Из рисунка 11 видно, что частичное отверждение связующего позволяет подобрать вязкость, попадающую в диапазон 75-350 Па·с

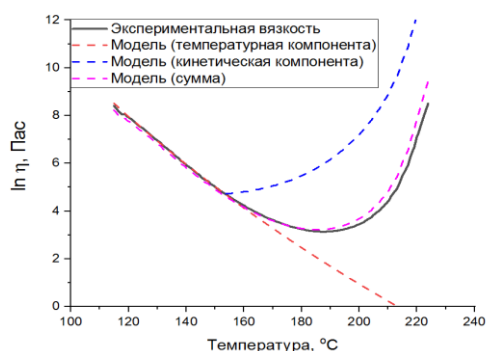


Рисунок 10 – Экспериментальная зависимость вязкости связующего BA-a(1)- D.E.R.671(1) в рамках реокинетической модели

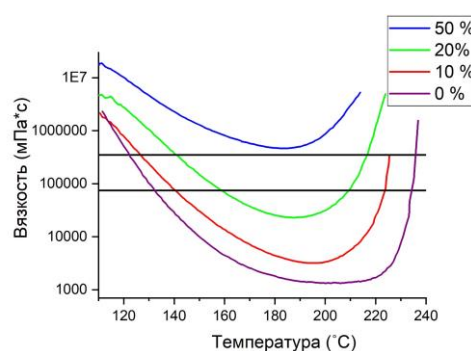


Рисунок 11 – Зависимость изменения вязкости связующего от температуры при различной степени конверсии

Ранее было установлено, что подходящей температурой для процесса термоформования является 160 °С. На рисунке 12 показано изменение вязкости эпокси-бензоксазинового связующего от времени при изотермическом режиме. Из полученных данных следует, что процесс термоформования при температуре 160 °С и вязкости связующего 75-350 Па·с длится 5,5 мин.

Консолидированные пластины отверждали по режиму (рисунок 13) под прессом для изготовления образцов для физико-механических испытаний (таблица 2).

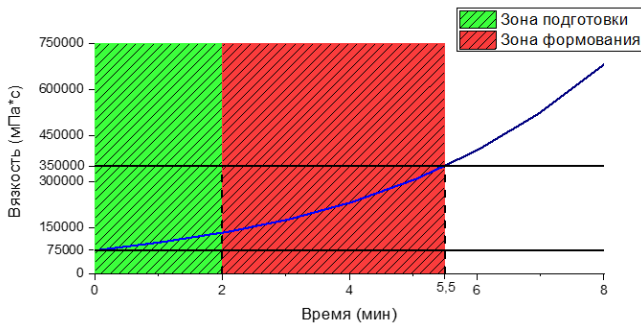


Рисунок 12 – Изменение вязкости связующего от времени при 160 °C

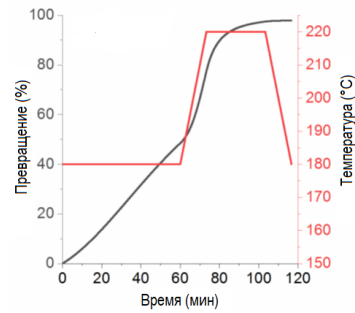


Рисунок 13 – Температурный режим и конверсия полимера в процессе компрессионного формования

Таблица 2 – Механические свойства образцов углепластика с различным содержанием бензоксазина

Содержание бензоксазина	σ_{tens} , МПа	E_{tens} , ГПа	σ_{comp} , МПа	E_{comp} , ГПа
ВА-а (33 %)	$752,3 \pm 23,6$	$61,7 \pm 0,6$	$525,1 \pm 16,8$	$56,4 \pm 1,2$
ВА-а (50 %)	$786,7 \pm 31,0$	$63,4 \pm 1,0$	$594,7 \pm 20,7$	$58,8 \pm 0,7$
ВА-а (67 %)	$779,4 \pm 53,9$	$59,5 \pm 3,5$	$513,9 \pm 36,7$	$55,9 \pm 2,7$
ВА-а (100 %)	$680,5 \pm 50,8$	$65,9 \pm 3,8$	$498,2 \pm 26,3$	$55,4 \pm 3,8$

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

В данной работе продемонстрирована возможность получения тестового изделия из углепластика на основе нового эпокси-бензоксазинового полимера. В качестве тестового изделия была выбрана геометрия двойного купола, которая часто используется в качестве эталона для термоформования (рисунок 14).



а



б

Рисунок 14 - Общий вид рамы с закрепленной в ней деталью (а) из консолидированных плит на основе бензоксазинового связующего после извлечения из пресса (б)

Для получения связующего с высокими технологическими характеристиками, а также высокой теплостойкостью рассмотрены составы на основе тройных систем цианэфир – эпоксидный олигомер – бензоксазин (таблица 3). Для выбора режимов оплавления и консолидации было проведено исследование по изучению реологических свойств связующих (рисунок 15). Для подбора режима отверждения связующих в ходе формования изделий было исследовано отверждение композиций в неизотермическом режиме методом ДСК (рисунок 16).

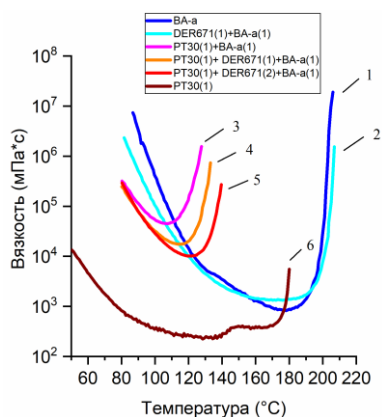


Рисунок 15 - Зависимость вязкости порошковых композиций от температуры

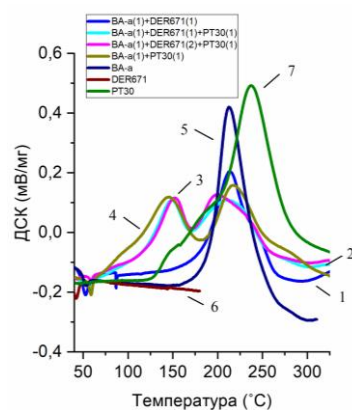


Рисунок 16 - ДСК кривые порошковых композиций

Для количественной оценки влажностного расширения исследуемых составов проводился эксперимент на термомеханическом анализаторе. Согласно данным, приведенным в таблице 3, коэффициент влажностного расширения повышается с увеличением содержания цианового эфира, в то время как коэффициент линейного теплового расширения, наоборот, уменьшается, что может быть объяснено разной структурой полимеров и плотностью сшивки.

Таблица 3 - Содержание компонентов порошковых связующих и свойства полимеров

№	Содержание компонентов, масс.ч.			Температура стеклования, °C (DMA)	КЛТР, $\cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$ при 30-175°C	Коэффициент влажностного расширения 10^5
	PT-30	D.E.R.671	BA-a			
1	0	0	100	174	58	3,0
2	0	50	50	142	50	4,6
3	50	0	50	255	53	5,2
4	33	33	33	175	57	5,6
5	25	50	25	197	59	5,8
6	100	0	0	336	49	7,9

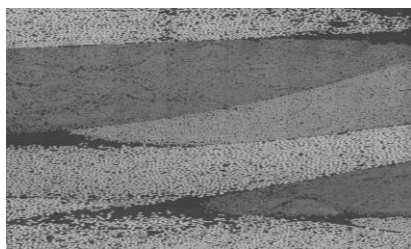


Рисунок 17 -
Микрофотография
поперечного сечения
углепластика в режиме
отражения

По аналогии с предыдущими составами получены образцы углепластиков, изготовленные термоформованием консолидированных пластин. Микрофотография углепластикового образца представлена на рисунке 17. Для определения коэффициента объемного наполнения волокном с использованием ПО анализировалось изображение выделением пустот, областей, заполненных смолой, и волокна. Установлено, что пористость полученных образцов не превышает 0,1%, а коэффициент объемного наполнения составляет $57,5 \pm 1,3\%$.

3. Наполненные функциональные ПКМ

Повышение электропроводности композитов необходимо для защиты конструкций от ударов молний и электромагнитных помех, борьбы с обледенением и при производстве легких электронных компонентов. Введение дисперсного токопроводящего наполнителя в волокнисто-армированные композиты является эффективным способом повышения трансверсальной электрической проводимости.

При анализе электропроводности выделяют «контактную» проводимость, обеспечиваемую контактом частиц наполнителя. Для теоретического анализа данного явления обычно применяют контактные модели и перколяционные методы, рассматривающие вероятности образования кластеров касающихся друг друга частиц. В этом случае теория предсказывает характерные критические концентрации наполнителей (предел перколяции), при которых происходит резкое, практически скачкообразное изменение проводимости по следующим законам:

$$\sigma_{\text{комп}} \approx \sigma_{\text{нап}} (\alpha - \alpha^*)^\beta, \text{ при } \alpha > \alpha^* \quad (2)$$

$$\sigma_{\text{комп}} \approx \sigma_{\text{матр}} (\alpha^* - \alpha)^{-1}, \text{ при } \alpha < \alpha^* \quad (3)$$

$$\sigma_{\text{комп}} \approx \sigma_{\text{нап}} (\sigma_{\text{матр}} / \sigma_{\text{нап}})^\delta, \text{ при } \alpha \approx \alpha^* \quad (4)$$

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

Основной задачей при модификации эпоксидной матрицы токопроводящим наполнителем является выбор концентрации, обеспечивающей повышение электрических характеристик при минимальном количестве наполнителя. Токопроводящее порошковое эпоксидное связующее получали путем смешения твердой эпоксидной смолы D.E.R.671, графита ГЛ-1 (от 0 до 50 об. %) и ангидридного отвердителя (ТГФА) в стехиометрическом количестве. Экспериментально определение зоны перколяционного перехода графитонаполненных систем проводилось с помощью системы Diamon Plus (INASCO). Оценку электрического сопротивления связующего с различным

содержанием токопроводящего наполнителя проводили при постоянном токе равном 5 В с применением двух медных электродов диаметром 30 мм (рисунок 18).



Рисунок 18 – Схема установки для измерения трансверсальной проводимости композитного пакета, состоящая из электродов (1) и электроизолятора (2)

Результаты измерения электрической проводимости связующего и углекомпозиата, наполненного графитом представлены на рисунке 19. Значение параметров перколяции представлено в таблице 4. Поскольку термопрессование необходимо проводить при температурах, максимально приближенных к температуре отверждения, для оценки влияния графитового наполнителя на вязкость и коэффициент трения была выбрана температура 130°C (рисунок 20).

Таблица 4 – Значение параметров перколяции для связующего, наполненного графитом

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

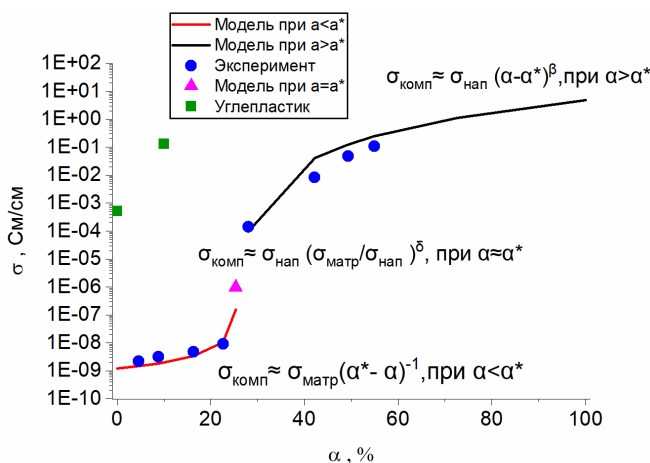


Рисунок 19 - Зависимость удельной проводимости связующего и углекомпозиата от концентрации графита

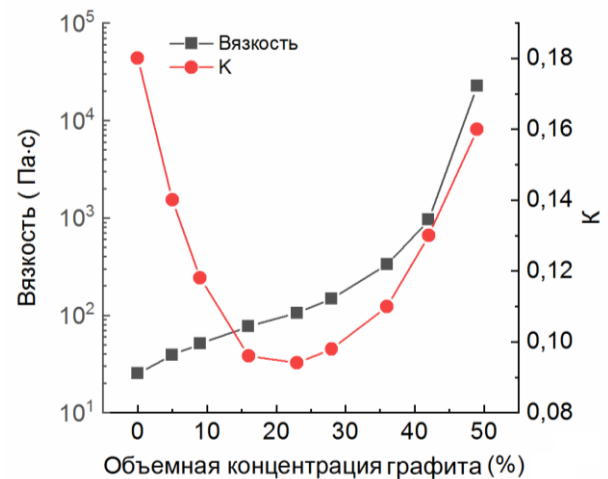


Рисунок 20 - Зависимость вязкости и коэффициента межслоевого трения от концентрации графита при температуре 130°C

Как видно из рисунка 20 наименьшие значения коэффициента трения по оснастке достигаются в области содержания графита 15-30 об.%, то есть когда вязкость связующего при температуре 130 °C находится в области 80-170 Па·с, что вполне согласуется с литературными данными. Из рисунка 19 и таблицы 4

видно, что предел перколяции наступает при объемной концентрации токопроводящего наполнителя равной, примерно 25%, что хорошо согласуется с моделью трехмерной задачи связей Джеймса Гарланда и Дэвида Таннера.

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

Реологические характеристики связующего имеют различную чувствительность к точке перколяции. На рисунке 21 приведены зависимости комплексной вязкости (η^*), модулей сдвига (G' и G'') и отношения модулей (G'/G'') от концентрации графита при частоте осцилляции 0,1 Гц. Видно, что наиболее чувствительными к перколяционному переходу являются модуль накопления (G') и отношение модулей (G'/G''). По реологическим характеристикам видно, что порог перколяции наступает приблизительно при концентрации графита в эпоксидном связующем 27 об.%, в то время как по электропроводности перколяционный переход фиксируется при 23 об.%. Реологический метод и метод определения электропроводности дают близкие результаты.

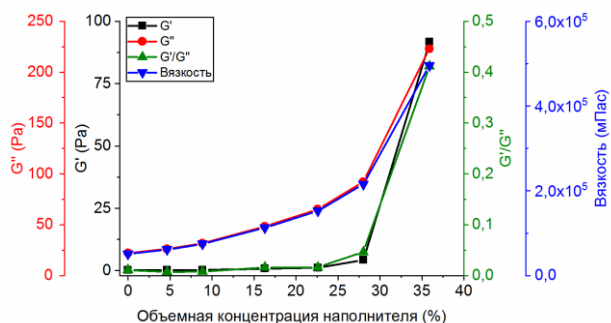


Рисунок 21 - Концентрационные зависимости модуля накопления (G'), модуля потерь (G''), комплексной вязкости (η^*) и отношения модулей (G'/G'') от содержания графита

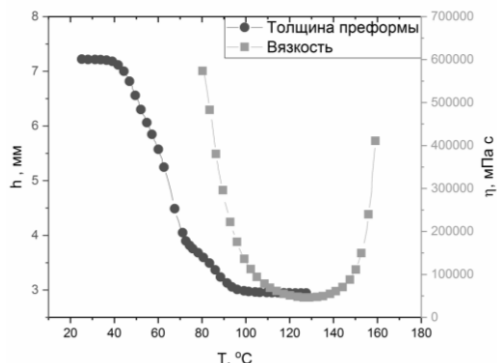


Рисунок 22 - Изменение толщины преформы из 10 слоев препрега при повышении температуры со скоростью 3°C/мин и давлении 1 атм

На рисунке 22 приведены температурные зависимости толщины технологического пакета из 10 слоев и вязкости связующего от температуры. На основе полученных данных выбран температурный режим консолидации в интервале 100-120 °C. В таблице 5 приведены характеристики углекомпозиита на основе токопроводящего порошкового связующего.

Таблица 5 – Характеристики углекомпозита на основе токопроводящего порошкового связующего

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

Получено связующее с высокими электропроводностью и теплопроводностью, а также высокой теплостойкостью и высокими физико-механическими свойствами композита после отверждения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные и практические результаты работы заключаются в следующем:

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

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

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

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

5. На основе полученных концентрационных закономерностей электрофизических свойств была определена концентрация токопроводящего

наполнителя, обеспечивающая достижение предела перколяции в углекомposite с учетом вклада волокна.

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

Список работ по материалам диссертации

Статьи в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки России по специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов (технические науки):

1. Хамидуллин, О.Л. Сравнительный анализ термического расширения и теплоемкости полимеров на основе ряда эпоксисоволачных смол в широком диапазоне температур / О.Л. Хамидуллин, **Г.М. Мадиярова (Габдрахманова)**, А.В. Резвых, К.А. Андрианова, Л.М. Амирова // Вестник технологического университета. – 2021. – Т. 24. – №. 5. – С. 40-44.

2. Резвых, А.В. Влажностное расширение полимеров на основе ряда эпоксисоволачных смол / А.В. Резвых, **Г.М. Мадиярова (Габдрахманова)**, О.Л. Хамидуллин, Л.М. Амирова // Вестник технологического университета. – 2022. – Т. 25. – №. 3. – С. 46-50. DOI:10.55421/1998-7072_2022_25_3_46.

3. Антипин, И.С. Безрастворный синтез бензоксазиновых мономеров различного строения и полимеры на их основе / И.С. Антипин, Л.М. Амирова, К.А. Андрианова, **Г.М. Мадиярова (Габдрахманова)**, Т.А. Шумилова, М.А. Казымова, Р.Р. Амиров // Вестник технологического университета. – 2023. – Т.26, № 9. – С. 17-25. (K2). DOI:10.55421/1998-7072_2023_26_9_17.

4. **Мадиярова (Габдрахманова), Г.М.** Порошковые олигомерные связующие и получение теплостойких углепластиков на их основе / Г.М. Мадиярова (Габдрахманова), Л.М. Амирова, О.Л. Хамидуллин, И.С. Антипин, Р.Р. Амиров // Бутлеровские сообщения – 2024. – Т. 79. № 7. С. 52-60 (K2) DOI:10.37952/ROI-jbc-01/24-79-7-52.

Статьи в научных журналах, входящих в международные базы данных и системы цитирования Web of Science и Scopus:

5. Khamidullin, O.L. Structural effects on heat capacity, moisture absorption and thermal expansion of epoxy-novolac polymers / O.L. Khamidullin, **G.M. Madiyarova (Gabbrakhmanova)**, L.M. Amirova // Chemical Physics. – 2024. – P. 112422 (WOS, Q2) DOI: 10.1016/j.chemphys.2024.112422.

6. Khamidullin, O.L. Conductive Powder Binders for Production of Carbon Composites / O.L. Khamidullin, **G.M. Gabdrakhmanova**, D.A. Bubnov, K.A. Andrianova, L.M. Amirova // Russian Aeronautics. – 2024. – Vol. 67. – № 3. – P. 709-717 (Scopus, Q4) DOI:10.3103/S1068799824030279.

Патенты:

7. Пат. RU 2813113, С1 Российская федерация. Способ получения армированного углекомполита на основе порошкового связующего, содержащего твердую эпоксидную смолу и бифункциональный бензоксазин (варианты) / Амирова Л.М., Антипин И.С., Балькаев Д.А., Хамидуллин О.Л., **Мадиярова (Габдрахманова) Г.М.**, Амиров Р.Р. Заявитель и патентообладатель: ФГАОУ ВО «КФУ» – № 2023114975, заявл. 07.06.2023, опубл. 06.02.2024. Бюл. 20.

8. Пат. RU 2820925, С1 Российская федерация. Токопроводящее порошковое связующее на основе эпоксидной композиции и способ получения препрега и армированного углекомполита на его основе (варианты) / Хамидуллин О.Л., **Мадиярова (Габдрахманова) Г.М.**, Амирова Л.М., Мигранов Т.И., Хамматов Э.И. Заявитель и патентообладатель: ФГБОУ ВО «КНИТУ-КАИ» – № 2023120610, заявл. 07.08.2023, опубл. 11.06.2024 Бюл. 17.

9. Пат. RU 2813882, С1 Российская федерация. Порошковое связующее на основе циановой композиции и способ получения армированного углекомполита на его основе (варианты) / Хамидуллин О.Л., **Мадиярова (Габдрахманова) Г.М.**, Амирова Л.М., Мигранов Т.И., Семёнов Р.С. Заявитель и патентообладатель: ФГБОУ ВО «КНИТУ-КАИ» – № 2023114975, заявл. 23.08.2023, опубл. 19.02.2024. Бюл. 5.

Статьи в других рецензируемых научных изданиях перечня ВАК Минобрнауки России:

10. Хамидуллин, О.Л. Контроль параметров термореактивных связующих непосредственно в процессе формования изделий из полимерных композитных материалов / О.Л. Хамидуллин, **Г.М. Мадиярова (Габдрахманова)**, Д.А. Бубнов, Л.М. Амирова // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2024. – Т.90, № 10. С. 39-45 (K1) DOI:10.26896/1028-6861-2024-90-10-39-45.

11. Хамидуллин, О.Л. Реологические аспекты термопрессования изделий из консолидированных пластин на основе термореактивных связующих / **Г.М. Габдрахманова**, О.Л. Хамидуллин, К.А. Андрианова, Л.М. Амирова // Известия высших учебных заведений. Машиностроение. – 2025. – №. 1. – С. 98-111 (K1). DOI 10.18698/0536-1044-2025-1.

Статьи в сборниках материалов и тезисов Международных и Всероссийских конференций:

12. **Мадиярова (Габдрахманова), Г.М.** Влияние сетчатой структуры эпоксидных полимеров на коэффициент линейного температурного расширения / Г.М. Мадиярова (Габдрахманова), О.Л. Хамидуллин, Д.А. Шишкина, Р.Р. Сабирзянов, Л.М. Амирова // 19-я Международная конференция «Авиация и космонавтика». – Москва: 2020. – С. 686-687.

13. **Мадиярова (Габдрахманова), Г.М.** Оценка термического расширения эпоксидных полимеров с различной плотностью сшивки / Г.М. Мадиярова

(Габдрахманова), А.В. Резвых // XLVII Международная молодёжная научная конференция «Гагаринские чтения – 2021». – Москва: 2021. – С. 1016-1017.

14. Резвых, А.В. Изучение водопоглощения и коэффициента влажностного расширения эпоксидных полимеров с различной плотностью сетки / А.В. Резвых, **Г.М. Мадиярова (Габдрахманова)**, О.Л. Хамидуллин // Международная молодёжная научная конференция, посвящённая 60-летию полёта в космос Ю.А. Гагарина «XVI Королёвские чтения». – Самара: 2021 – Т.1. – С. 74-75.

15. Резвых, А.В. Изучение влияния влаги на коэффициент линейного температурного расширения эпоксидных полимеров с различной функциональностью / А.В. Резвых, **Г.М. Мадиярова (Габдрахманова)** // Международная молодёжная научная конференция «XXV Туполевские чтения (школа молодых ученых)». – Казань: 2021. – Т.1. – С. 559-561.

16. Хамидуллин, О.Л. Оценка теплоемкости, влажностного и термического расширения полимеров на основе ряда эпоксисилоновых смол / О.Л. Хамидуллин, **Г.М. Мадиярова (Габдрахманова)** // XIX Международная конференция по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры-2022». – Суздаль: 2022. –Т.2. – С. 148-149.

17. **Мадиярова (Габдрахманова), Г.М.** Влажностное и термическое расширение эпоксидных полимеров с различной степенью полимеризации / Г.М. Мадиярова (Габдрахманова), О.Л. Хамидуллин, Д.Р. Сафиуллин // V Всероссийская с международным участием школы конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Материалы и технологии XXI века». – Казань: 2022. – С. 157.

18. **Мадиярова (Габдрахманова), Г.М.** Порошковое эпоксидное электропроводящее связующее и получение углепластика на его основе / Г.М. Мадиярова (Габдрахманова), Э.И. Хамматов, О.Л. Хамидуллин, Л.М. Амирова // Всероссийская с международным участием школы конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Материалы и технологии XXI века». – Казань: 2023.– С. 227.

19. **Мадиярова (Габдрахманова), Г.М.** Разработка порошкового эпоксидцианозфирного связующего и получение углепластика на его основе / Г.М. Мадиярова (Габдрахманова), Р.С. Семёнов, О.Л. Хамидуллин // Всероссийская научно-практическая конференция молодых авиаторов России «Авиация будущего: тренды, вызовы и возможности». – Казань: 2023. – С. 104-107.

20. Зайнуллин, Р.Р. Углепластики на основе порошковых эпоксидбензоксазиновых связующих / Р.Р. Зайнуллин, **Г.М. Мадиярова (Габдрахманова)**, Л.М. Амирова // II Международная научная студенческая конференция, посвящённая 220-летию КФУ «Актуальные вопросы химии в 21 Века». – Казань: 2024. – С. 213.

21. Хамидуллин, О.Л. Технология получения композита на основе порошкового связующего / О.Л. Хамидуллин, **Г.М. Мадиярова (Габдрахманова)**, Д.А. Кондрашов // Девятая Всероссийская Каргинская Конференция «Полимеры-2024». – Москва: 2024. – С. 515.

22. Бубнов, Д.А. Оценка электропроводности графитонаполненных эпоксидных связующих / Д.А. Бубнов, О.Л. Хамидуллин, **Г.М. Габдрахманова** // IX Всероссийская научно-техническая конференция «Проблемы и перспективы развития авиации, наземного транспорта и энергетики (АНТЭ-2024)». – Казань: 2024. – С. 124.

23. **Габдрахманова, Г.М.** Структурное влияние на теплоемкость, влагопоглощение и тепловое расширение эпоксисовлачных полимеров / Г.М. Габдрахманова, О.Л. Хамидуллин, Л.М. Амирова // IX Всероссийская научно-техническая конференция «Проблемы и перспективы развития авиации, наземного транспорта и энергетики (АНТЭ-2024)». – Казань: 2024. – С. 125-126.

24. Кондрашов Д.А. Изготовление композиционных материалов на основе эпоксibenзоксазиновых связующих / Д.А. Кондрашов, **Г.М. Габдрахманова**, О.Л. Хамидуллин // IX Всероссийская научно-техническая конференция «Проблемы и перспективы развития авиации, наземного транспорта и энергетики (АНТЭ-2024)». – Казань: 2024. – С. 133-135.