



УДК 620.165.79

DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-1-12-12

**ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ
СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ ДЛЯ
ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ
ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ОТВЕРЖДЕНИЯ
ЭПОКСИДНОГО КЛЕЯ ВК-36Р**

Е.Ю. Чуцкова

В.М. Алексашин

кандидат технических наук

Д.Я. Баринов

Л.А. Дементьева

Январь 2015

Всероссийский институт авиационных материалов (ФГУП «ВИАМ» ГНЦ) – крупнейшее российское государственное материаловедческое предприятие, на протяжении 80 лет разрабатывающее и производящее материалы, определяющие облик современной авиационно-космической техники. 1700 сотрудников ВИАМ трудятся в более чем тридцати научно-исследовательских лабораториях, отделах, производственных цехах и испытательном центре, а также в четырех филиалах института. ВИАМ выполняет заказы на разработку и поставку металлических и неметаллических материалов, покрытий, технологических процессов и оборудования, методов защиты от коррозии, а также средств контроля исходных продуктов, полуфабрикатов и изделий на их основе. Работы ведутся как по государственным программам РФ, так и по заказам ведущих предприятий авиационно-космического комплекса России и мира.

В 1994 г. ВИАМ присвоен статус Государственного научного центра РФ, многократно затем им подтвержденный.

За разработку и создание материалов для авиационно-космической и других видов специальной техники 233 сотрудникам ВИАМ присуждены звания лауреатов различных государственных премий. Изобретения ВИАМ отмечены наградами на выставках и международных салонах в Женеве и Брюсселе. ВИАМ награжден 4 золотыми, 9 серебряными и 3 бронзовыми медалями, получено 15 дипломов.

Возглавляет институт лауреат государственных премий СССР и РФ, академик РАН, профессор Е.Н. Каблов.

УДК 620.165.79

DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-1-12-12

Е.Ю. Чуцкова¹, В.М. Алексахин¹, Д.Я. Баринов¹, Л.А. Дементьева¹

ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИДНОГО КЛЕЯ ВК-36Р

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии проведены измерения теплового эффекта реакции отверждения эпоксидного клея ВК-36Р, произведены кинетические расчеты на их основе, разработана кинетическая модель реакции отверждения эпоксидного связующего. На основе полученной кинетической модели проведена оценка изменения концентраций реагентов и степени превращения в процессе полимеризации согласно выбранной кинетической модели. Выявлены особенности исследования многоступенчатых реакций отверждения эпоксидного клея.

Ключевые слова: *термический анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, отверждение, кинетическая модель.*

E.U. Chutskova, V.M. Aleksashin, D.Y. Barinov, L.A. Dementieva

THE DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY APPLICATION FOR KINETIC REGULARITIES INVESTIGATION OF THE EPOXY ADHESIVE VK-36R CURING PROCESS

The reaction heat of the curing epoxy adhesive VK-36R was measured by differential scanning calorimetry. Kinetic calculations based on them were produced. A kinetic model of the curing reaction of the epoxy binder was developed. On the basis of the kinetic model change in concentrations of reactants and the degree of conversion in the polymerization process according to the selected kinetic model were evaluated. The study features of the epoxy adhesive multi-stage curing reaction were revealed.

Keywords: *thermal analysis, differential scanning calorimetry, curing process, kinetic model.*

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

Введение

В настоящее время полимерные композиционные материалы (ПКМ) широко используются для создания изделий авиационной техники [1]. Для комплексного исследования процесса формирования термореактивных матриц в органических пластиках в международной экспериментально-методической практике широко применяется термический анализ [2]. Изучение научно-технической документации (НТД) и международных стандартов [3–8] подтверждает эффективность термических методов исследования образцов связующего в полимерных материалах. Наибольшее распространение среди них получили дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), термомеханический анализ (ТМА) и динамический механический анализ (ДМА) [9, 10]. Методами ТМА и ДМА определяют теплостойкость материалов, а также реологические свойства связующего (вязкость, текучесть, гелеобразование), тогда как зависимости удельной мощности тепловыделения (поглощения) от времени или температуры (кривые ДСК) характеризуют наиболее показательные температурные и калориметрические характеристики реакции отверждения: температуру начала активной реакции, температуру пика и количество теплоты, выделяющейся в ходе реакции (тепловой эффект), которые отражают скорость и глубину отверждения полимерной матрицы [11–13].

Материалы и методы

Благодаря современному программному обеспечению метод ДСК позволяет определить кинетические параметры реакции отверждения эпоксидного связующего различного химического состава, которые совместно с термоаналитическими исследованиями становятся основой для моделирования процессов отверждения термореактивных связующих в произвольно заданных температурно-временных условиях [14, 15].

Для расчета кинетических параметров используются результаты ДСК, полученные при трех различных скоростях нагрева (безмодельная кинетика), которые анализируются по ASTM E 698 и с помощью методов Фридмана и Озава–Флинн–Уолла. Однако эти методы [3, 16] предусматривают только расчет энергии активации E_a и предэкспоненциального множителя A . Для определения порядка реакции n используется метод многовариантной нелинейной регрессии для многостадийных реакций либо метод Берхардта–Даниэльса [4], основанный на обработке пика на кривой ДСК, полученной при одной скорости нагрева (ASTM E 2041–2004), однако последний может использоваться только для анализа одностадийной реакции.

Конечной целью кинетических расчетов при исследовании процессов отверждения является прогнозирование изменения концентраций компонентов реакционной смеси и степени завершенности реакции (степени превращения) в зависимости от температуры, продолжительности выдержки при выбранной температуре и скорости нагрева, либо наоборот: определение продолжительности отверждения при заданной температуре и степени конверсии [14]. Моделирование процесса отверждения и определение степени превращения в процессе полимеризации эпоксидной смолы осуществлялись с помощью компьютерной программы Thermokinetics 3 фирмы Netzsch (Германия). Программа позволяет рассчитывать изменение степени превращения связующего в зависимости от продолжительности отверждения при заданной температуре.

Для исследования процесса отверждения в качестве связующего выбран высокопрочный модифицированный пленочный эпоксидный клей ВК-36Р. Данное связующее применяется для изготовления крупногабаритных агрегатов специального назначения сложного конструкционного исполнения из ПКМ. В качестве связующего клеевая пленка ВК-36Р обладает рядом положительных качеств: отсутствием органических растворителей, что позволяет получать герметичные обшивки из ПКМ и снизить пожароопасность, а также универсальностью технологии для одновременного формования обшивки и ее приклеивания к сотовому заполнителю, экономичностью и экологической безопасностью [17–19]. Пленочные клеи широко внедрены в конструкцию изделий авиакосмической техники ведущих КБ, они обеспечили высокий уровень прочности клеевых соединений и благодаря этому – повышенный ресурс и надежность клееных конструкций в процессе эксплуатации [20–22].

Результаты

Проведены измерения теплового эффекта реакции отверждения и получены ДСК-кривые для клея ВК-36Р со скоростями нагрева 5, 10 и 20°C/мин (рис. 1). Из анализа ДСК-кривых видно, что реакция полимеризации проходит с высокой скоростью, т. е. носит взрывной характер. В композиции ВК-36Р применяется отвердитель латентного типа, который проявляет свою активность при строго определенной температуре. В данной реакции в первую очередь происходит растворение отвердителя в эпоксидной смоле, что сдерживает начало отверждения. Отвердитель в данном случае обладает каталитическим эффектом, наравне с олигомером является элементом химической структуры отвержденной матрицы полимера и в такой же степени отвечает за эксплуатационные свойства материала. Стабильность свойств получаемой матрицы во многом зависит от равномерности распределения данного отвердителя в эпоксидной смоле.

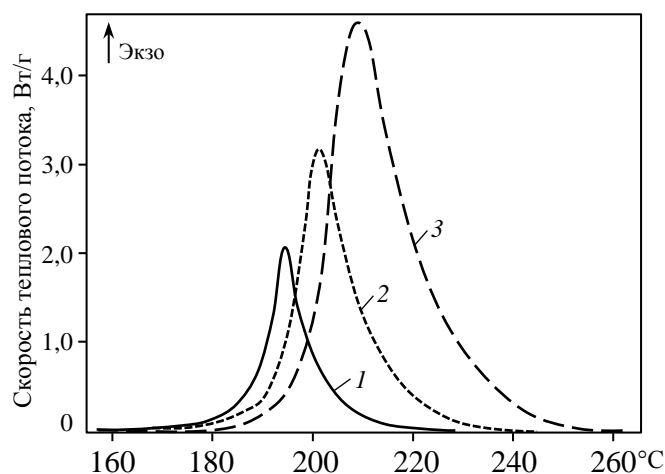


Рисунок 1. Кривые ДСК для клея ВК-36Р при скорости нагрева 5 (1), 10 (2) и 20°С/мин (3)

При анализе композиции ВК-36Р по методу Фридмана для построения набора прямых с одинаковой степенью превращения (изоконверсионных прямых) используется модифицированный график в координатах «логарифм скорости реакции–обратная температура» (рис. 2). Изменение значений энергии активации в течение реакции отверждения (рис. 3) означает наличие нескольких стадий. Каждая группа параллельных прямых (см. рис. 2) соответствует одной стадии с постоянным значением энергии активации, т. е. в данном случае можно рассматривать, по крайней мере, три стадии.

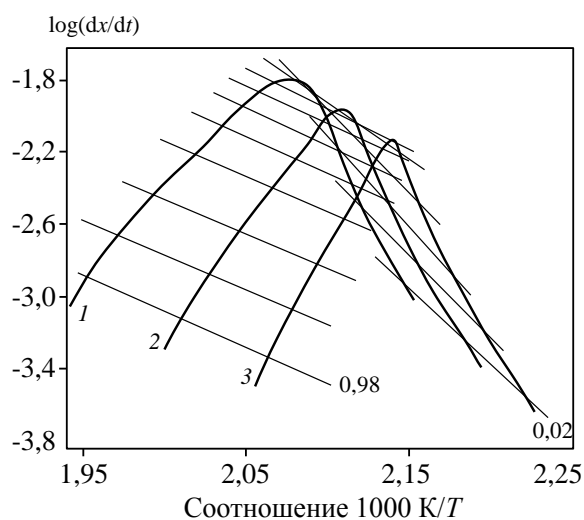


Рисунок 2. Кинетический анализ отверждения композиции ВК-36Р по методу Фридмана при скорости нагрева 20 (1), 10 (2) и 5°С/мин (3) (— линии равной степени превращения)

Важное условие для использования модель-независимого анализа (изоконверсионных методов) состоит в том, что должны получаться одни и те же продукты реакции

независимо от скорости нагрева, т. е. должны происходить неразветвленные (неконкурирующие) реакции. Таким образом, все процессы с конкурирующими реакциями выпадают из модель-независимой оценки энергии активации.

Видно также (см. рис. 2), что на графике, полученном по методу Фридмана, наклон экспериментальных кривых в начале реакции (это диапазон с более высокими значениями соотношения $1000\text{ K}/T$ (где T – температура) и малыми значениями степени превращения) больше, чем наклон линий равной степени превращения, это свидетельствует о том, что реакция протекает с ускорением.

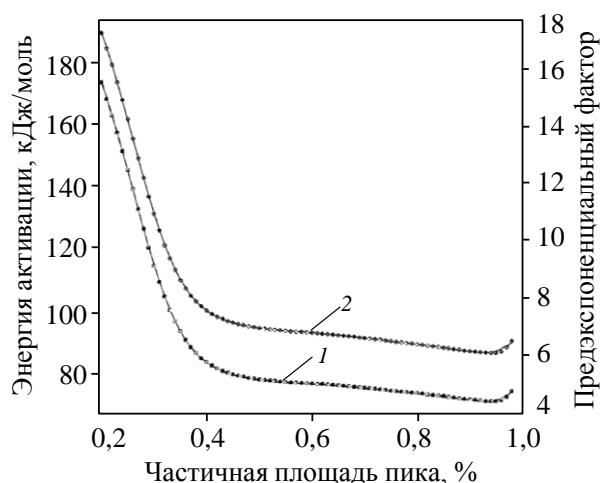


Рисунок 3. Изменение энергии активации (1) и предэкспоненциального фактора (2) в течение процесса отверждения клея ВК-36Р

При модель-независимой оценке по методу Фридмана энергия активации сильно зависит от частичной площади пика, что является важным показателем присутствия многостадийной реакции. С помощью программы Netzsch Peak Separation в каждой зависимости теплового потока от температуры при трех скоростях нагрева обнаружено три пика (рис. 4), причем два из них (при 5 и 10°С/мин) – эндотермические. Температура, при которой эндотермический процесс достигает пика, мало зависит от скорости нагрева, т. е. предположительно – это не химический, а физический процесс, например фазовый переход.

Каждая стадия при трех скоростях нагрева выделена и исследована как отдельный процесс с помощью универсальной программы Thermokinetics 3 фирмы Netzsch по методу многовариантной нелинейной регрессии [16].

Для корректировки измеряемых величин выбрана тангенциальная интегральная базовая линия, являющаяся наиболее универсальным типом базовых линий благодаря своим корректирующим возможностям. Она приводит к соответствующей касательной в начале и в конце кривой измерения и позволяет компенсировать не только разницу в

величине удельной теплоемкости веществ, вступающих в реакцию, и продуктов реакции, но и разницу в их температурной зависимости.

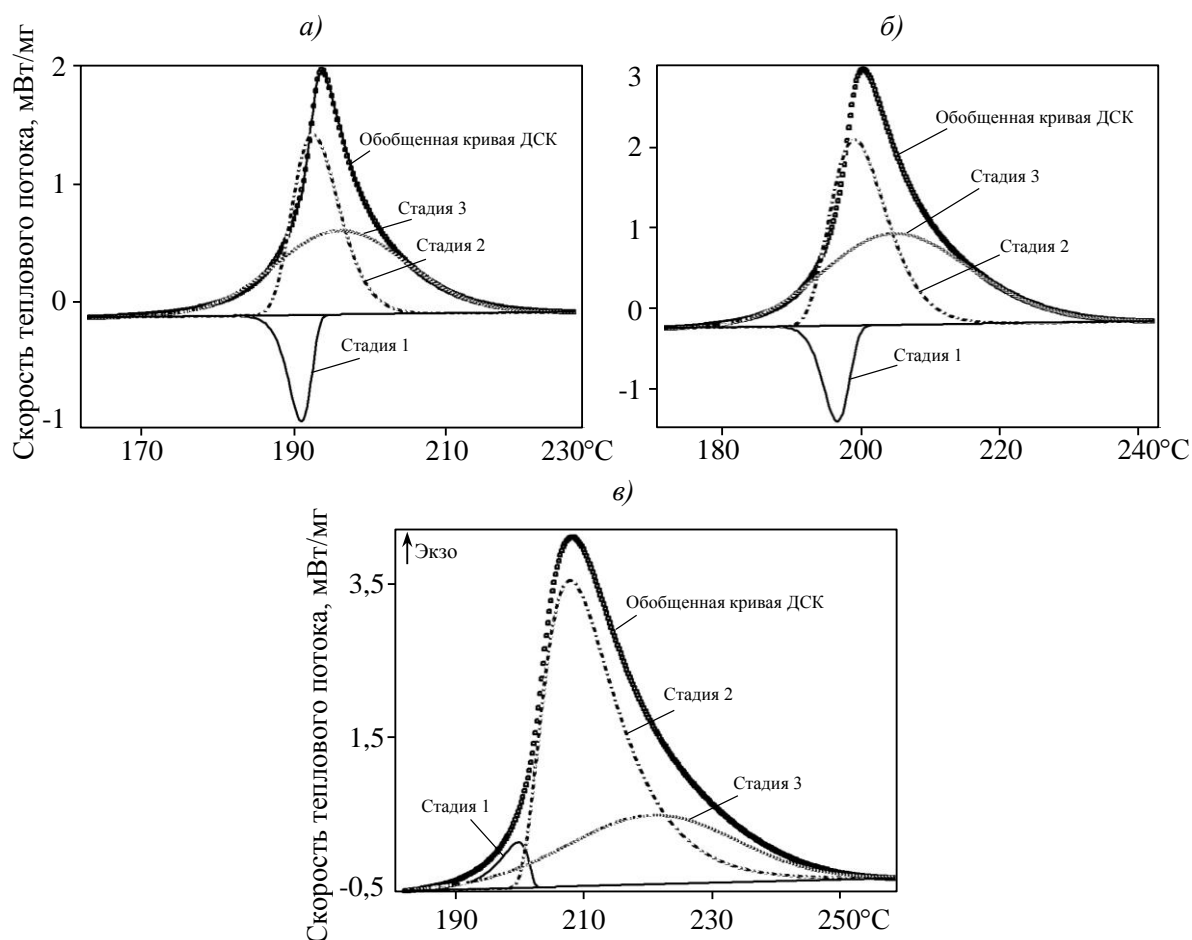


Рисунок 4. Три стадии процесса отверждения клея ВК-36Р при скорости нагрева 5 (а), 10 (б) и 20°С/мин (в)

В результате проведенных расчетов установлено, что первая стадия (эндотермическая) процесса отверждения образцов на основе исследуемого связующего подчиняется кинетической модели n -мерного ядрообразования (рост ядер) согласно Аврами–Ерофееву:

$$\frac{de}{dt} = -A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot f(e, p),$$

$$f(e, p) = d \cdot e \cdot (-\ln(e))^{(d-1)/d},$$

вторая и третья стадия процесса подчиняются модели Праут–Томпкинса, реакции n -го порядка с автоускорением:

$$\frac{de}{dt} = -A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot f(e, p),$$

$$f(e, p) = e^n \cdot p^a,$$

где $f(e, p)$ – функция, определяющая вид кинетического уравнения; A – предэкспоненциальный множитель; E_a – энергия активации; R – универсальная газовая постоянная; T – температура; d – коэффициент процесса роста ядер; n – порядок реакции; e – концентрация исходного вещества; p – концентрация продукта; a – показатель степени.

Коэффициент корреляции расчетных кривых с экспериментальными значениями составил во всех трех случаях $>0,98$.

С учетом полученных кинетических параметров проведен обобщенный расчет, где параметры для каждой стадии использовались как начальные значения для параметров обобщенной модели. Методом итераций подобран наиболее подходящий тип реакции, представленный на рис. 5.

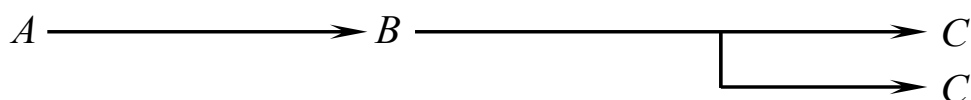


Рисунок 5. Схема трехстадийной реакции с конкурирующими стадиями: A , B , C – концентрации исходного компонента, промежуточного и конечного продукта соответственно

В универсальной программе Thermokinetics 3 производилась подстройка введенных начальных параметров с учетом взаимовлияния стадий реакции. Полученные оптимальные кинетические параметры представлены в таблице.

Оптимальные кинетические параметры трехстадийной реакции

Параметр	Значения параметров		
	по модели n -мерного ядрообразования согласно Аврами–Ерофееву – стадия 1	по реакции n -го порядка с автоускорением по модели Праут–Томпкинса	
		стадия 2	стадия 3
Энергия активации E_a , кДж/моль	219,46	81,13	77,65
Предэкспоненциальный множитель A	22,79	7,43	6,72
Порядок реакции n	–	2,46	1,07
Коэффициент d	1,97	–	–
Показатель степени a	–	0,28	1,05
Тепловой эффект, Дж/г, при скорости нагрева, °С/мин	5	285,02	
	10	280,66	
	20	267,58	

Коэффициент корреляции расчетных кривых с экспериментальными значениями в обобщенном трехстадийном процессе составил 0,999 (рис. 6).

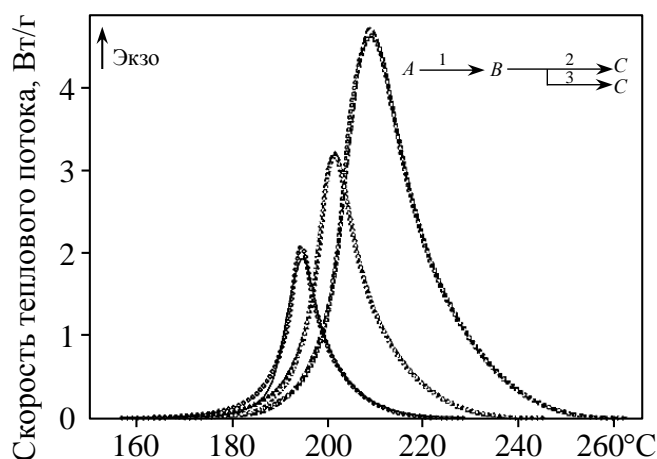


Рисунок 6. Проверка корректности расчета кинетических параметров реакции отверждения (— расчетная кривая; экспериментальные значения при скорости нагрева 5 (♦), 10 (Δ) и 20°C/мин (□)), протекающей по трем стадиям: 1 – n -мерное ядрообразование согласно Аврами–Ерофееву; 2, 3 – реакции n -го порядка с автоускорением по модели Праут–Томпкинса

С учетом кинетических моделей, которым подчиняются стадии исследуемого процесса, получена система уравнений, описывающая процесс отверждения связующего ВК-36Р:

$$\begin{cases} \frac{da}{dt} = -A_1 \cdot \exp\left(-\frac{E_{a_1}}{RT}\right) \cdot d \cdot e \cdot (-\ln(e))^{(d-1)/d}; \\ \frac{db}{dt} = A_1 \cdot \exp\left(-\frac{E_{a_1}}{RT}\right) \cdot d \cdot e \cdot (-\ln(e))^{(d-1)/d} - A_2 \cdot \exp\left(-\frac{E_{a_2}}{RT}\right) \cdot b^{n_2} \cdot c^{a_2} - A_3 \cdot \exp\left(-\frac{E_{a_3}}{RT}\right) \cdot b^{n_3} \cdot c^{a_3}; \\ c = 1 - a - b. \end{cases}$$

Начальные условия:

$$a_0 = 0,99990;$$

$$b_0 = 0,00009;$$

$$c_0 = 0,00001,$$

где $a = [A]/[A_0]$; $b = [B]/[B_0]$; $c = [C]/[C_0]$ – концентрации исходных веществ и продуктов реакции, индексы 1...3 указывают на номер стадии.

Обсуждение и заключения

Проведение кинетических расчетов, выбор типа реакции, кинетической модели и ее параметров позволяют прогнозировать изменение степени завершенности реакции (степени превращения) в зависимости от температуры, продолжительности выдержки при выбранной температуре и скорости нагрева.



Рисунок 7. Температурная зависимость ДСК-сигнала (— · —) согласно заданной температурной программе (---)

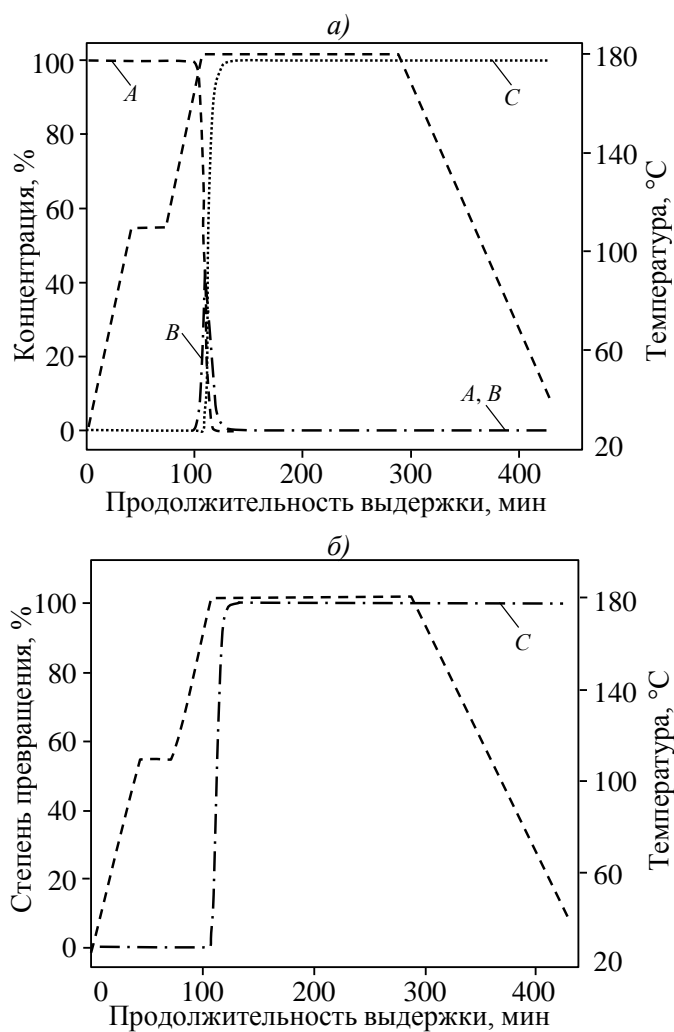


Рисунок 8. Временные зависимости (— · —) концентрации формальных реагентов (а) и степени превращения конечного продукта (б) согласно заданной температурной программе (---): *A*, *B*, *C* – концентрации исходного компонента, промежуточного и конечного продуктов соответственно

Для исследования эффективности режима отверждения необходимо задать температурную программу, согласно которой планируется проводить термообработку (рис. 7). Видно, что реакция в этом случае проходит в полном объеме.

Согласно выбранной модели получены временные зависимости концентрации реагентов (рис. 8, *а*) и степени превращения (рис. 8, *б*) в трехстадийной реакции при соблюдении режима отверждения в электропечи, рекомендованного разработчиком связующего. Концентрация исходного компонента *A* уменьшается стремительно, промежуточный продукт *B* достигает максимума концентрации очень быстро для того, чтобы перейти в конечный продукт *C*.

Таким образом, исследование кинетических закономерностей процесса отверждения связующего позволяет выявлять особенности реакции полимеризации и совершенствовать температурный режим отверждения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 7–17.
2. Алексашин В.М., Антюфеева Н.В. Развитие методов термического анализа в исследованиях полимерных композиционных материалов /В сб. 75 лет. Авиационные материалы. Избранные труды «ВИАМ» 1932–2007: Юбилейный. науч.-технич. сб. М.: ВИАМ. 2007. С. 245–249.
3. ASTM E 698–05. Standard Test Method for Arrhenius Kinetic Constants for Thermally Unstable Materials.
4. ASTM E 2041–04. Standard Test Method for Heat of Reaction of Thermally Reactive Materials by Differential Scanning Calorimetry (DSC).
5. РТМ 1.2.161–98. Определение реакционной способности термореактивных связующих и препрегов методом дифференциальной сканирующей калориметрии. М.: ВИАМ. 1998.
6. DIN 65467–1999. Системы полимерные с усилением и без усиления авиационно-космического назначения. Метод испытания с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии.
7. ISO 11357-2:1999. Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (DSC). Часть 2. Определение температуры стеклования.

8. ISO 11357-5:1999. Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (DSC). Часть 5. Определение характеристических температур и времени по кривым реакции, определение энтальпии реакции и степени превращения.
9. Лощинин Ю.В., Пахомкин С.И., Фокин А.С. Влияние скорости нагревания при исследовании фазовых превращений в алюминиевых сплавах методом ДСК //Авиационные материалы и технологии. 2011. №2. С. 3–6.
10. Акатенков Р.В., Кондрашов С.В., Фокин А.С., Мараховский П.С. Особенности формирования полимерных сеток при отверждении эпоксидных олигомеров с функционализированными нанотрубками //Авиационные материалы и технологии. 2011. №2. С. 31–37.
11. Алексашин В.М. Особенности взаимодействия компонентов и влияние их на процессы и технологию формирования эпоксидных органопластиков: Автореф. дис. к.т.н. М.: ВИАМ. 2001. 27 с.
12. Антюфеева Н.В., Комарова О.А., Павловский К.А., Алексашин В.М. Опыт применения калориметрического контроля реакционной способности препрега КМУ-11тр //Труды ВИАМ. 2014. №2. Ст. 06 (viam-works.ru).
13. Алексашин В.М., Александрова Л.Б., Матвеева Н.В., Машинская Г.П. Применение термического анализа для контроля технологических свойств терморезактивных препрегов конструкционных полимерных композиционных материалов //Авиационная промышленность. 1997. №5–6. С. 38–43.
14. Антюфеева Н.В., Алексашин В.М., Железина Г.Ф., Столянков Ю.В. Методические подходы термоаналитических исследований для оценки свойств препрегов и углепластиков //Все материалы. Энциклопедический справочник. 2012. №4. С. 18–27.
15. Алексашин В.М., Антюфеева Н.В. Применение методов термического анализа для исследования клеевых композиций //Клеи. Герметики. Технологии. 2005. №12. С. 28–31.
16. Opfermann J., Delesky H. Optimization of the curing process of epoxy-resin-based casting compounds using the DSC and kinetic analysis //NETZSCH Applications Service. 1995. 30 p.
17. Хайрулин И.И., Алексашин В.М., Петрова А.П. Применение методов термического анализа для исследования клея-расплава //Клеи. Герметики. Технологии. 2006. №5. С. 26–30.

18. Лукина Н.Ф., Петрова А.П., Котова Е.В. Термостойкие клеи для изделий авиакосмической техники //Труды ВИАМ. 2014. №3. Ст. 06 (viam-works.ru).
19. Дементьева Л.А., Сереженков А.А., Лукина Н.Ф., Куцевич К.Е. Клеевые препреги и слоистые материалы на их основе //Авиационные материалы и технологии. 2013. №2. С. 19–21.
20. Препрег и изделие, выполненное из него: пат. 2427594 Рос. Федерация; опубл. 27.08.2011.
21. Каблов Е.Н. Материалы для изделия «Буран» – инновационные решения формирования шестого технологического уклада //Авиационные материалы и технологии. 2013. №S1. С. 3–9.
22. Каблов Е.Н. Шестой технологический уклад //Наука и жизнь. 2010. №4. С. 2–7.

REFERENCES LIST

1. Kablov E.N. Strategicheskie napravlenija razvitija materialov i tehnologij ih pererabotki na period do 2030 goda [Strategic directions of development of materials and processing technologies for the period up to 2030] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №S. S. 7–17.
2. Aleksashin V.M., Antjufeeva N.V. Razvitie metodov termicheskogo analiza v issledovanijah polimernyh kompozicionnyh materialov [Development of thermal analysis studies polymeric composite materials] /V sb. 75 let. Aviacionnye materialy. Izbrannye trudy «VIAM» 1932–2007: Jubilejnyj. nauch.-tehnič. sb. M.: VIAM. 2007. S. 245–249.
3. ASTM E 698–05. Standard Test Method for Arrhenius Kinetic Constants for Thermally Unstable Materials.
4. ASTM E 2041–04. Standard Test Method for Heat of Reaction of Thermally Reactive Materials by Differential Scanning Calorimetry (DSC).
5. RTM 1.2.161–98. Opredelenie reakcionnoj sposobnosti termoreaktivnyh svjazujushhih i prepregov metodom differencial'noj skanirujushhej kalorimetrii [Determination of the reactivity of the thermosetting binder and the prepregs using differential scanning calorimetry]. M.: VIAM. 1998.
6. DIN 65467–1999. Sistemy polimernye s usileniem i bez usilenija aviacionno-kosmicheskogo naznachenija. Metod ispytaniya s pomoshh'ju differencial'noj skanirujushhej kalorimetrii [Polymeric systems with and without amplification gain aerospace. Test method using differential scanning calorimetry].

7. ISO 11357-2:1999. Plastmassy. Differencial'naja skanirujushhaja kalorimetrija (DSC). Chast' 2. Opredelenie temperatury steklovanija [Plastics. Differential Scanning Calorimetry (DSC). Part 2: Determination of glass transition temperature].
8. ISO 11357-5:1999. Plastmassy. Differencial'naja skanirujushhaja kalorimetrija (DSC). Chast' 5. Opredelenie harakteristicheskikh temperatur i vremeni po krivym reakcii, opredelenie jental'pii reakcii i stepeni prevrashhenija [Plastics. Differential Scanning Calorimetry (DSC). Part 5: Determination of characteristic temperatures and the time for the reaction curve, the determination of the enthalpy of reaction and degree of conversion].
9. Loshhinin Ju.V., Pahomkin S.I., Fokin A.S. Vlijanie skorosti nagrevanija pri issledovanii fazovykh prevrashhenij v aljuminievykh splavah metodom DSK [Effect of heating rate in the study of phase transformations in aluminum alloys by DSC] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2011. №2. S. 3–6.
10. Akatenkov R.V., Kondrashov S.V., Fokin A.S., Marahovskij P.S. Osobennosti formirovanija polimernyh setok pri otverzhenii jepoksidnykh oligomerov s funkcionalizovannymi nanotrubkami [Features of formation of polymer networks when cured epoxy oligomers with funktsializovannymi nanotubes] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2011. №2. S. 31–37.
11. Aleksashin V.M. Osobennosti vzaimodejstvija komponentov i vlijanie ih na processy i tehnologiju formirovanija jepoksidnykh organoplastikov [Features of interaction of the components and their influence on the processes and technologies of epoxy organic plastics]: Avtoref. dis. k.t.n. M.: VIAM. 2001. 27 s.
12. Antjufeeva N.V., Komarova O.A., Pavlovskij K.A., Aleksashin V.M. Opyt primenenija kalorimetricheskogo kontrolja reakcionnoj sposobnosti preprega KMU-11tr [Experience of using colorimetric reaction control prepreg CMU-11tr] //Trudy VIAM. 2014. №2. St. 06 (viam-works.ru).
13. Aleksashin V.M., Aleksandrova L.B., Matveeva N.V., Mashinskaja G.P. Primenenie termicheskogo analiza dlja kontrolja tehnologicheskikh svojstv termoreaktivnykh prepregov konstrukcionnykh polimernyh kompozicionnykh materialov [Application of thermal analysis to control the processing properties of thermoset prepregs structural polymer composite materials] //Aviacionnaja promyshlennost'. 1997. №5–6. S. 38–43.
14. Antjufeeva N.V., Aleksashin V.M., Zhelezina G.F., Stoljankov Ju.V. Metodicheskie podhody termoanaliticheskikh issledovanij dlja ocenki svojstv prepregov i ugleplastikov [Methodological approaches thermoanalytical studies to assess the properties of pre-

- pregs and carbon fiber reinforced plastics] //Vse materialy. Jenciklopedicheskij spravochnik. 2012. №4. C. 18–27.
15. Aleksashin V.M., Antjufeeva N.V. Primenenie metodov termicheskogo analiza dlja issledovanija kleevyh kompozicij [Application of thermal analysis to study the adhesive compositions] //Klei. Germetiki. Tehnologii. 2005. №12. C. 28–31.
 16. Opfermann J., Delesky H. Optimization of the curing process of epoxy-resin-based casting compounds using the DSC and kinetic analysis //NETZSCH Applications Service. 1995. 30 p.
 17. Hajrulin I.I., Aleksashin V.M., Petrova A.P. Primenenie metodov termicheskogo analiza dlja issledovanija kleja-rasplava [Application of thermal analysis for the study of hot melt adhesive] //Klei. Germetiki. Tehnologii. 2006. №5. S. 26–30.
 18. Lukina N.F., Petrova A.P., Kotova E.V. Termostojkie klei dlja izdelij aviakosmicheskoy tehniki [Heat-resistant adhesives for aerospace products] //Trudy VIAM. 2014. №3. St. 06 (viam-works.ru).
 19. Dement'eva L.A., Serezhenkov A.A., Lukina N.F., Kucevich K.E. Kleevye prepregi i sloistye materialy na ih osnove [The adhesive prepreg and laminates based on them] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2013. №2. S. 19–21.
 20. Prepreg i izdelie, vypolnennoe iz nego [Prepreg and article made from it]: pat. 2427594 Ros. Federacija; opubl. 27.08.2011.
 21. Kablov E.N. Materialy dlja izdelija «Buran» – innovacionnye reshenija formirovanija shestogo tehnologicheskogo uklada [Materials for the product «Buran» – innovative solutions forming the sixth technological order] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2013. №S1. S. 3–9.
 22. Kablov E.N. Shestoj tehnologicheskij uklad [Sixth technological way] //Nauka i zhizn'. 2010. №4. S. 2–7.