

УДК 678.8

Р.А. Сатдинов<sup>1</sup>, С.Е. Истягин<sup>1</sup>, Е.А. Вешкин<sup>1</sup>**АНАЛИЗ ТЕМПЕРАТУРНО-ВРЕМЕННЫХ ПАРАМЕТРОВ  
РЕЖИМОВ ОТВЕРЖДЕНИЯ ПКМ  
С ЗАДАНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-3-9-9

*Кроме общих требований, предъявляемых к полимерным композиционным материалам, таким как прочность при растяжении, сжатии, изгибе, модули упругости и пр., существуют дополнительные – определяемые назначением конструкции. Известно, что для материалов силовых конструкций такими характеристиками являются прочность при циклических и знакопеременных нагрузках, а также удельные прочностные свойства; в материалах интерьера особое внимание уделяется противопожарным свойствам, а для деталей, входящих в непосредственный контакт с агрессивной или внешней средой, – химическая стойкость и т.д. Как при создании новых материалов, так и при адаптации уже существующего материала к новым проектируемым конструкциям, а также при модификации материалов с помощью различных добавок, требуется проведение всестороннего анализа его фактических свойств.*

*Показано применение термокинетического анализа для прогнозирования режима отверждения препрега и стеклопластика на основе фенолформальдегидного связующего ВСФ-16М. Установлена сложная трехстадийная реакция полимеризации фенолформальдегидного связующего ВСФ-16. На основе проведенного анализа физико-химических свойств выбран наиболее оптимальный режим его отверждения при температуре  $140\pm 5^\circ\text{C}$ . Проведено сравнение расчетных параметров с экспериментальными.*

*Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 17.2. «Разработка стеклопластика на основе ткани с низкой поверхностной плотностью и пожаробезопасного быстроотверждаемого связующего ВСФ-16М» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].*

**Ключевые слова:** полимерные композиционные материалы, термокинетический анализ, физико-химические свойства, фенолформальдегидное связующее, препрег, пластик.

*In addition to the general of requirements for polymeric composite materials such as tensile, compression, flexural modulus of elasticity and so on. There are further defined construction assignment. Known that for bearing structures materials these characteristics are strength and cyclic alternating load and specific mechanical properties, the materials in the interior given special attention fire properties for details entering into direct contact with the aggressive or the environment - chemical resistance, etc. As the design of new materials and in adaptation to already existing material projected new constructs, as well as modifications in material through the various additives require comprehensive analysis of the actual properties.*

*The application of thermokinetic analysis for prediction solidification mode and fiberglass prepreg based on phenol-formaldehyde binder ВСФ-16М. Revealed three step polymerization reaction of a phenol-formaldehyde binder ВСФ-16М. Based on the analysis of physical and chemical properties of the chosen mode is the optimal curing it at a temperature of  $140\pm 5^\circ\text{C}$ . Comparisons are carried with experimental design parameters.*

*The work in the implementation comprehensive scientific direction 17.2. «The development on the basis of fiberglass fabric with low surface density and fast hardening combustible binder WSF-16М» («The strategic directions of development of materials and technologies of their processing for the period till 2030») [1].*

**Keywords:** polymer composite materials, thermo-kinetic analysis, physical and chemical properties, of phenol-formaldehyde binder, prepreg, plastic.

<sup>1</sup>Федеральное 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

Конечные свойства полимерных композиционных материалов (ПКМ) зависят от многих факторов – основными из которых являются использование исходных материалов и технологические процессы их изготовления [1]. Укрупненно их можно разделить на два вида – разброс свойств исходных материалов в диапазоне, указанном в нормативной документации, влияет в первую очередь на характеристики полуфабриката-связующего или препрега.

В научно-технических литературных источниках представлены публикации и исследования, посвященные точности параметров технологических режимов и отдельным составляющим технологических процессов изготовления ПКМ, которые направлены на повышение качества готового продукта [2–5], однако отсутствует комплексный подход к анализу полученных свойств материалов.

Контроль качества исходных компонентов и изготовленного полимера и связующего осуществляется с помощью комплекса механических испытаний и анализа физико-химических свойств [6]. Адекватный анализ полученных результатов является залогом разработки оптимального процесса отверждения связующего при изготовлении материала с необходимыми свойствами [3, 7–10].

Задача данного исследования – применение термокинетического анализа для оптимизации температурных режимов отверждения ПКМ на основе фенолформальдегидных связующих. В рамках научно-исследовательских работ проведены широкий комплекс исследований свойств препрега и анализ отвержденного ПКМ – для прогнозирования температурного режима отверждения материала с заданным уровнем свойств. Исследования проводили на связующем ВСФ-16М и стеклопластике на его основе.

## Материалы и методы

### *Методика исследований*

Подбор оптимального режима отверждения препрега и получение заданных свойств пластика представляет сложную задачу. Для ее решения, необходимы сведения не только о составе материала, но и о совокупности его физических и химических свойств [11]. Однако полнота исходной информации не гарантирует правильности выбора режима. Для этого изготавливают контрольные образцы для испытаний, отличающихся по различным параметрам – таким как плотность, пористость, содержание компонентов в пластике, прочностные показатели.

Метод дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) широко используется для экспресс-оценки свойств связующего или препрега, так как очень чувствителен к изменению свойств связующего и позволяет проверить его качество в препреге при измерении тепловыделения [12, 13]. Метод используется как для препрегов, так и для «чистых» связующих. Данные ДСК используются в качестве исходных для термокинетического анализа [14]. Для этого обычно проводится либо серия изотермических измерений при различных температурах, либо серия из динамических измерений при различных скоростях нагрева.

Кроме тепловых реакций отверждения контрольными параметрами для препрегов могут стать содержания летучих веществ, связующего и растворимых групп. Для пластика такими параметрами являются: температура стеклования, прочность при растяжении, сжатии и изгибе, пористость, плотность, содержание связующего [15].

Далее будут описаны проведенные ранее исследования режимов отверждения пластика с помощью термокинетического анализа и достигнутые, в том числе с его помощью, улучшения характеристик материала.

Для того чтобы быть уверенными в правильности результатов исследований, а также в выводах на их основе, необходимо проводить работы на качественном

материале. В связи с этим проводили предварительный анализ физико-химических свойств препрега и связующего – массовые доли связующего, растворимой смолы, летучих и нелетучих веществ в препреге, время желатинизации и условная вязкость.

#### *Сущность применяемого термокинетического анализа*

В термокинетическом анализе существуют два аспекта: теоретический и технический, которые требуют применения различных подходов. Для *теоретического аспекта* устанавливается модель (гипотетическая), в которой индивидуальные шаги реакции могут быть интерпретированы химически и/или физически. Гипотеза сравнивается с результатами эксперимента, а также с результатами экспериментальных данных других методов анализа. Если гипотеза и эксперимент находятся в противоречии друг с другом, то проводятся дополнительные эксперименты, которые используются для поддержки или усовершенствования гипотезы.

При рассмотрении данного аспекта анализа кинетических реакций следует ответить на три вопроса:

1. Как исследуется механизм реакции?
2. Как вычисляется зависимость степени конверсии от времени?
3. Как смоделировать протекание отдельных реакций с точки зрения молекулярных моделей?

В *техническом аспекте* на первоначальном этапе тестируют выбранный образец. Целенаправленные изменения этого образца часто невозможны, так как, например, производитель компонентов материала не раскрывает их состав. В этом случае кинетическая модель как комбинация индивидуальных ступеней реакции служит эффективным фильтром для уменьшения входных данных при программном расчете.

Обычно изменение свойств тестируемого образца исследуют при условиях, близких к производственному процессу. Для того чтобы построить простейшую модель, следует описать существенные характеристики по данным, полученным при протекании во времени реакции, сопровождающейся изменением температуры.

По основной теореме статистики уровень доверительной вероятности при прогнозировании в анализируемом диапазоне значений существенно высок и прямо пропорционален качеству приближения прогноза к реальному результату. Для термоаналитических измерений это означает, что наиболее широкий возможный диапазон допустимых значений «время/температура» должен входить в диапазон значений изотермических измерений при различных температурах или диапазон значений динамических измерений при изменении скорости нагрева образца.

При практической реализации теоретический и технический аспекты имеют много общего, несмотря на прямо противоположные цели:

- должна быть установлена кинетическая модель;
- кинетическая модель должна содержать, с одной стороны, диаграмму реакции, т. е. комбинацию отдельных стадий реакции, а с другой – конкретное назначение типа реакции для каждой стадии реакции;
- параметры этой модели должны быть заданы таким образом, чтобы описывать эксперимент максимально реалистично.

### **Результаты**

#### *Исследование кинетики отверждения связующего ВСФ-16М*

Перевод терморезистивных фенолформальдегидных смол из жидкого состояния (резол) в твердое неплавкое состояние (резит) происходит в процессе нагревания в результате реакции поликонденсации. При этом скорость этой реакции, а равно и скорость отверждения зависит от температуры среды, содержания свободного фенола, а

также от наличия катализаторов (отвердителей). Изучению каждого из этих факторов и химического механизма отверждения фенолформальдегидных смол посвящено большое количество различных исследований, однако эти работы проведены на чистых образцах резолов со строго определенным соотношением фенола и формальдегида с учетом выбранной технологии для тех или иных изделий [10, 14].

Для определения полноты отверждения изучаемого в данной работе фенолформальдегидного связующего ВСФ-16М и препрега на его основе было необходимо установить оптимальные температурно-временные параметры отверждения, при которых гарантированно достигалась максимальная степень поликонденсации смолы. Процесс тепловыделения у каждой из фенолформальдегидных смол протекает индивидуально – с отличающимися пиками на кривых ДСК, температурными переходами и т. д., особенно при низких температурах. Поэтому для установления оптимальных температурно-временных параметров отверждения необходимо в каждом конкретном случае учитывать специфику ПКМ. В это связи необходимо исследовать кинетические процессы отверждения. Кроме того, связующее ВСФ-16М является самозатухающим, а свои эксплуатационные свойства полимер в полной мере приобретает лишь при полной поликонденсации.

Для оценки основных свойств связующего и препрега проведены их исследования (табл. 1 и 2). Образцы препрега отобраны из рулона через каждые 5 пог. м.

Таблица 1

**Технологические характеристики связующего ВСФ-16М**

Показатель	Требования по ТУ1-595-12-1300-2012	Фактические значения показателей
Внешний вид	Однородный раствор коричневого цвета	
Массовая доля нелетучих веществ, %	72–80	75,5
Условная вязкость по ВЗ-246 (Ø6 мм)	20–60	35
Время желатинизации при 130±2°С, мин	1–3	3

Таблица 2

**Характеристики препрега на основе связующего ВСФ-16М и стеклоткани Т-64**

Шаги отбора образцов, пог. м	Массовая доля, %		
	летучих веществ	связующего	растворимой смолы
5	8,2	37,2	99,2
10	8,0	38,7	99,5
15	7,4	37,9	99,4
20	6,1	39,2	99,2
25	5,0	41,3	99,0
30	4,0	38,4	98,7
35	3,2	41,7	98,0
40	2,7	42,3	94,6
45	2,5	47,9	66,6

Результаты исследований удовлетворяют предъявляемым к препрегу требованиям и могут быть использованы для дальнейших испытаний.

Известно, что присутствие наполнителей разной природы в составе препрегов влияет на процесс отверждения связующего. Такое влияние может проявляться в ускорении (каталитическое влияние) или замедлении (ингибирующее влияние) процессов отверждения связующего при температурной обработке в процессе формования ПКМ [13, 14]. В этой связи процессы отверждения полимерного фенолформальдегидного связующего ВСФ-16М и препрега на его основе и стеклоткани Т-64 исследовали методом термического анализа. Для этого проводили исследования кинетики реакции отверждения и процессов, протекающих в связующем при повышенных температурах на

установке термического анализа NETZSCH DSC 204 [14]. В процессе исследования навеску (массой  $\sim 7$  мг) нагревали со стандартной скоростью  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ . В результате видно (рис. 1, *a*), что реакция отверждения связующего происходит скачкообразно, т. е. подтверждается специфика полимеризации фенолформальдегидных смол с множеством локальных пиков. Однако определять параметры реакции из полученного графика некорректно, так как множественные резкие колебания кривой воспринимаются как «шумы» и не вносят полезную информацию в результаты расчета. Помимо этого, подобные нестабильные графики (рис. 1, *a*) значительно затрудняют верный выбор границ расчета пиков.

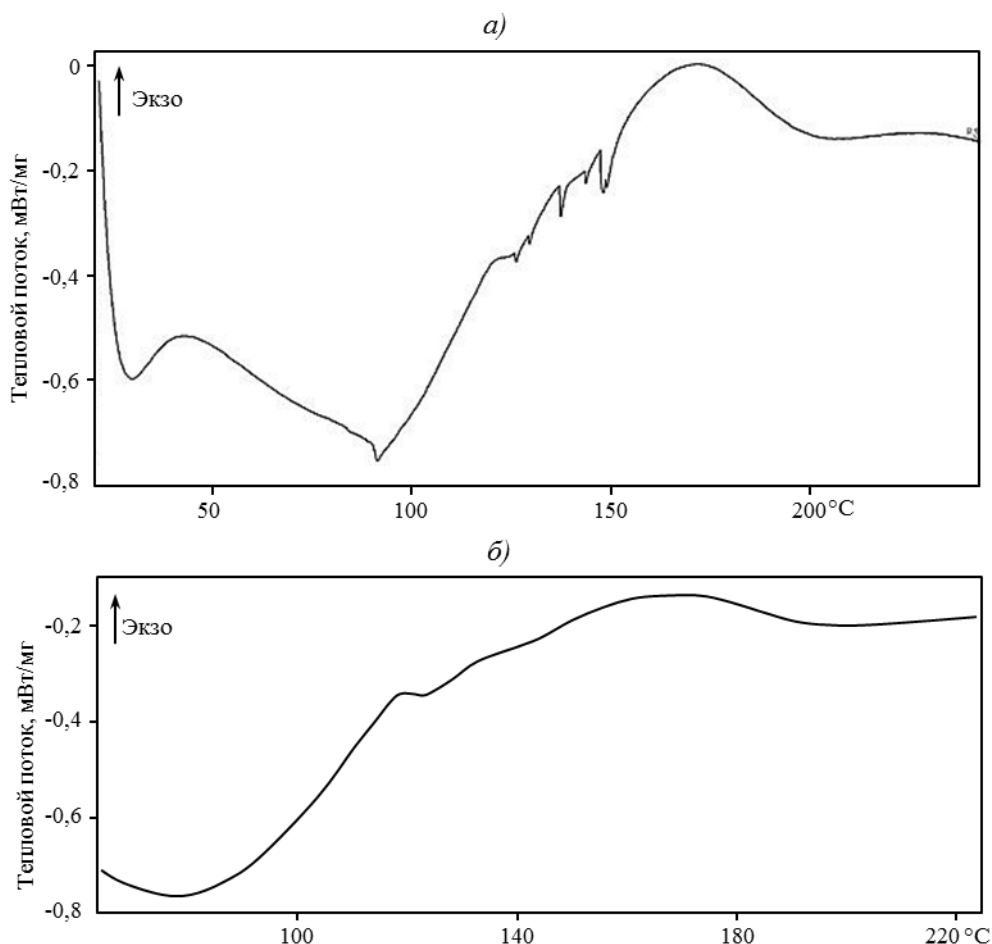


Рис. 1. Графики отверждения связующего ВСФ-16М при нагреве со скоростью  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$  и навеске  $\sim 7$  (*a*) и  $\sim 3$  мг (*б*)

Нестабильность процесса объясняется высокой инерционностью фенолформальдегидных смол как термодинамической системы, а также природой процесса поликонденсации, при котором в некотором интервале температур (обычно от  $100$  до  $150^\circ\text{C}$ ), зависящем от химического состава компонентов связующего, происходит интенсивное выделение низкомолекулярных соединений и паров воды. Очевидно, что чем больше навеска образца, тем выше амплитуда колебаний на кривой ДСК относительно чувствительности прибора, т. е. существует максимальная навеска образца, зависящая от чувствительности прибора, при которой эти колебания не будут регистрироваться и график термодинамического процесса приобретет необходимый вид для корректного анализа. Искажения параметров пика в этом случае не произойдет. В этой связи, для корректного анализа фенолформальдегидных смол, необходимо

установить размер навески образцов для испытаний методом ДСК. В программном обеспечении существует опция сглаживания кривой, но при этом искажается геометрическая форма кривой – изменяются такие ключевые параметры исходного графика, как площадь пика, температуры начала и конца реакции, т. е. сглаживание пика нежелательно. Для снижения влияния указанных факторов проведены повторные исследования с меньшей навеской (~3 мг), инерционные процессы в которой не будут столь существенны. Как видно на рис. 1, б данное предположение подтвердилось – график измерения представляет собой линию без резких скачков термической активности. Дальнейшие измерения с повышением массы навески с 3 мг (с шагом 0,2 мг) показали появление множественных пиков, аналогичных изображенным на рис. 1, а, при массе навески 4 мг. Для корректного ДСК-анализа связующего ВСФ-16М навеска образца должна быть меньше 4 мг, что значительно меньше рекомендуемых 6–8 мг.

С учетом полученных результатов проведены дополнительные измерения со скоростями нагрева 1 и 5°С/мин. Полученные данные использованы для прогнозирования оптимального режима отверждения указанного ранее материала. На рис. 2 изображены графики смоделированных и экспериментальных кривых ДСК с помощью термодинамического анализа в программной среде Netzsch Kinetics 3/1.

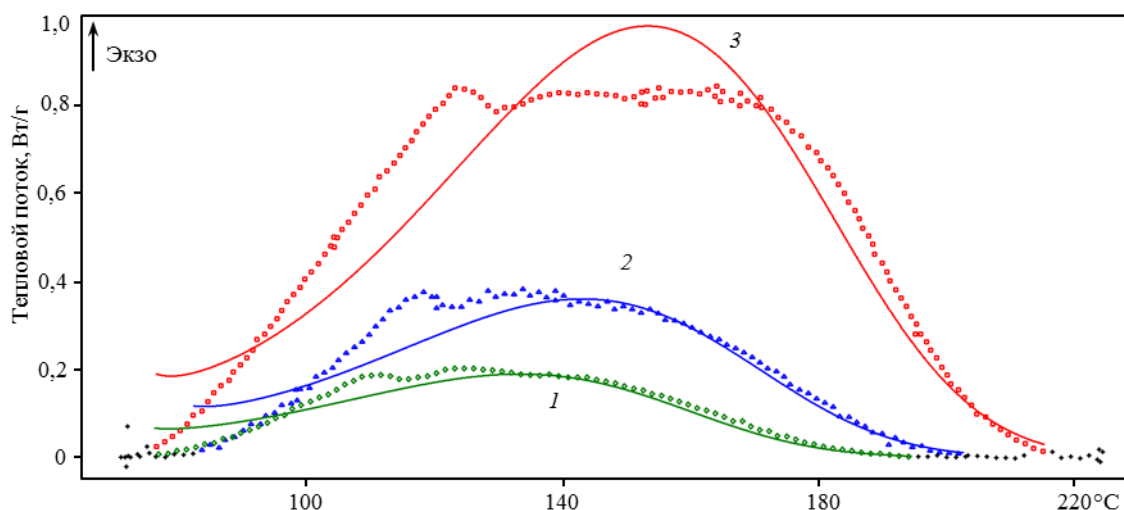


Рис. 2. Кривые ДСК, смоделированные с использованием рассчитанных кинетических параметров (—), и их экспериментальные значения ( $\square$ ,  $\blacktriangle$ ,  $\blacklozenge$ ) для связующего ВСФ-16М при нагреве со скоростью 1 (1); 5 (2) и 10°С/мин (3)

За критерий правильности рассчитанной модели принимали коэффициент корреляции и  $F_{\text{эксп}}$ -критерий Фишера. Коэффициент корреляции при значении 0,97 и  $F_{\text{эксп}}$ -критерий, равный 1, подтверждают адекватность выбранной модели реакции  $A_n$ . Ближайший по точности вид реакции  $F_n$  со значением  $F_{\text{эксп}}$ -критерия, равным 1,18, описывает процесс отверждения менее точно, поэтому далее будет использована модель  $A_n$ . Показателем точности рассчитанного уравнения является сравнение критического значения  $F_{\text{кр}}$  со значением критерия Фишера. Статистический расчет совпадает с выборкой эксперимента, если  $F_{\text{эксп}} < F_{\text{кр}}$ . Как видно на рис. 3, в модели  $F_n - F_{\text{эксп}} > F_{\text{кр}}$ , поэтому распределения экспериментальных и рассчитанных кривых не совпадают. Этот фактор является причиной исключения данной модели из рассмотрения, как не адекватно описывающей процесс полимеризации рассматриваемого связующего. В данном случае  $A_n$  –  $n$ -мерное логарифмическое уравнение Авраами–Ерофеева, описывающее рост ядер вещества, т. е. ядрообразование;  $F_n$  – интегральное уравнение скорости

реакции  $n$ -ного порядка, позволяющее получить зависимость степени превращения от продолжительности реакции.

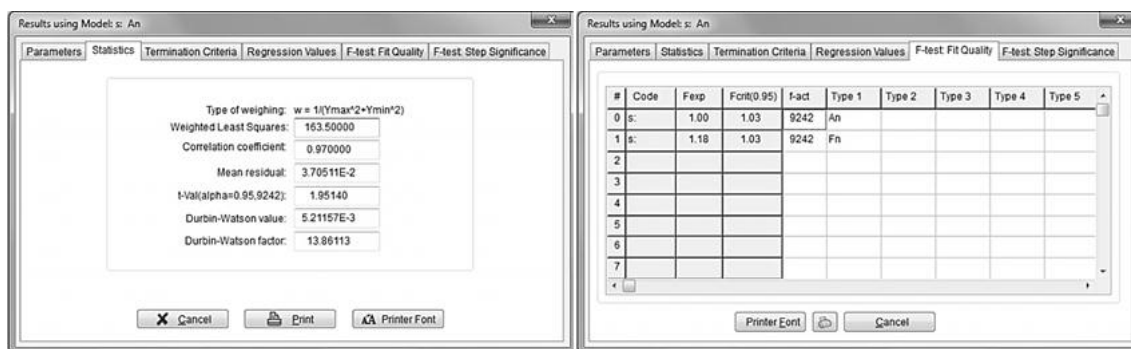


Рис. 3. Статистические параметры рассчитанной модели отверждения в программной среде Netzsch Kinetics 3/1

В связи с тем, что температура отверждения разработанного материала не должна превышать 145°C выбрали температурный интервал – от 120 до 140°C. Спрогнозированы также кривые степени конверсии в зависимости от продолжительности изотермической выдержки (рис. 4).

TME VERSUS FINAL PRODUCT  
Max. Time:min: 60.0

Final Product,%	Temperature:°C		
	120.0	130.0	140.0
2	6.3E-3	3.1E-3	1.5E-3
5	3.6E-2	1.8E-2	8.9E-3
10	0.137	6.7E-2	3.4E-2
15	0.307	0.151	7.7E-2
20	0.555	0.273	0.139
25	0.891	0.438	0.223
30	1.330	0.654	0.332
35	1.892	0.930	0.473
40	2.600	1.278	0.650
45	3.487	1.713	0.871
50	4.595	2.258	1.148
55	5.983	2.939	1.495
60	7.733	3.800	1.932
65	9.967	4.897	2.490
70	12.869	6.323	3.216
75	16.741	8.226	4.183
80	22.116	10.867	5.526
85	30.056	14.768	7.510
90	43.138	21.195	10.779
95		34.628	17.610
98		56.968	28.970

Рис. 4. Прогнозируемое изменение степени превращения связующего в условиях отверждения при изотермических выдержках в диапазоне температур – от 120 до 140°C

В результате предварительного термохимического анализа установлено: 98%-ная конверсия при температуре 130°C достигается за 57 мин выдержки, а при температуре 140°C – за 28 мин. Как установлено ранее, температура 140°C более предпочтительна, чем температура 120°C. В связи с этим дальнейший анализ проводили для температуры 140°C. Для этого с помощью вышеприведенной модели рассчитали продолжительность конверсии связующего при нагреве со скоростью 1°C/мин до 140°C и выдержку при этой температуре (рис. 5 и 6).

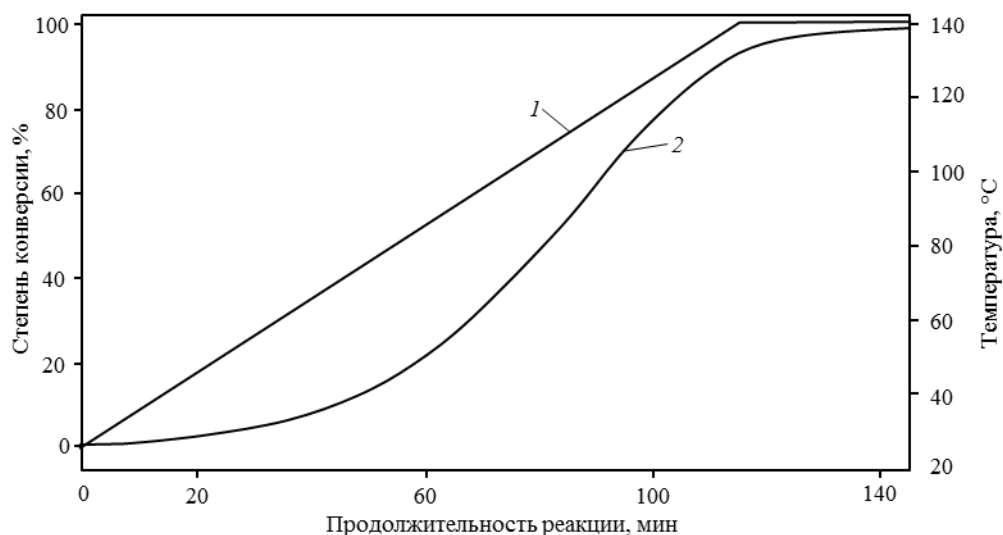


Рис. 5. Зависимость степени конверсии связующего при нагреве до 140°C и продолжительности реакции:

1 – температурная кривая; 2 – кривая степени конверсии

Final Product Table		
Final product%	Time/min	Temperature
60	88.57	113.57
65	91.76	116.76
70	95.02	120.02
75	98.43	123.43
80	102.10	127.10
85	106.22	131.22
90	111.18	136.18
95	118.46	140.00
98	129.82	140.00

User defined		
fractional reaction/ %	Time /min	Temperature/ °C
5.000	31.479	56.479

Рис. 6. Результаты анализа степени конверсии образца при температуре 140°C

Установлено, что предельная конверсия связующего после нагрева до 140°C достигается за 11 мин выдержки при данной температуре. Кинетический анализ препрега показал, что для достижения 98%-ной степени конверсии необходимо увеличить продолжительность выдержки на 2 мин. Такое различие во времени между конверсией связующего и препрега на его основе является несущественным, так как в процессе изготовления пластика продолжительность выдержки увеличивается для полного прогрева технологического пакета. По вышеприведенным результатам исследований выбран режим отверждения пластика с выдержкой 30 мин при температуре 140°C для полного прогревания технологического пакета.

#### *Исследования свойств полученного пластика*

После изготовления панели пластика ее разрезали на образцы, которые испытывали в соответствии с государственными стандартами (табл. 3).

Таблица 3

**Физико-механические характеристики полученного стеклопластика**

Свойства	Значения свойств при формовании					
	вакуумном	прессовом				автоклавном
Удельное давление, МПа	0,095±0,005	0,1±0,005	0,2±0,005	0,3±0,005	0,6±0,005	0,3±0,005
Предел прочности, МПа:						
– при растяжении	600	755	775	770	805	670
– при сжати	490	555	420	440	425	440
– при изгибе	820	980	800	855	845	915
– при сдвиге	52	60	49	58	68	55
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,57	1,74	1,88	1,85	1,87	1,82
Содержание связующего, %	44,3	35,8	32,0	29,5	30,5	36,6
Пористость, %	10,8	5,2	3,6	4,2	3,4	3,6
Степень отверждения, %	98,2	97,6	92,3	94,2	94,9	95,2
Толщина монослоя, мм	0,1	0,09	0,08	0,08	0,075	0,09

**Обсуждение и заключения**

По результатам подбора режима изготовленный стеклопластик вполне удовлетворяет предъявляемым требованиям. Достаточная степень отверждения является залогом соответствия материала требованиям пожаробезопасности.

Таким образом, термокинетический метод анализа степени конверсии связующего может быть рекомендован в качестве метода прогнозирования режима отверждения пластиков.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Вешкин Е.А., Постнов В.И., Абрамов П.А. Пути повышения качества деталей из ПКМ при вакуумном формовании // *Известия Самарского научного центра РАН*. 2012. №4 (3). С. 834–839.
3. Вешкин Е.А., Абрамов П.А., Постнов В.П., Стрельников С.В. Влияние технологии подготовки препрега на свойства ПКМ // *Все материалы*. Энциклопедический справочник. 2013. №9. С. 8–14.
4. Постнов В.П., Вешкин Е.А., Абрамов П.А. Особенности подготовки полимерного связующего для снижения пористости стеклопластиков, получаемых методом вакуумного формования // *Известия Самарского научного центра РАН*. 2011. Т. 13. №4 (2). С. 462–468.
5. Душин М.И., Хрульков А.В., Мухаметов Р.Р. Выбор технологических параметров автоклавного формования деталей из полимерных композиционных материалов // *Авиационные материалы и технологии*. 2011. №3. С. 20–26.
6. Каблов Е.Н. Контроль качества материалов – гарантия безопасности эксплуатации авиационной техники // *Авиационные материалы и технологии*. М.: ВИАМ, 2001. №1. С. 3–8.
7. Соколов И.И., Раскутин А.Е. Углепластики и стеклопластики нового поколения // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн*. 2013. №4. Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 12.07.2016).
8. Коган Д.И., Душин М.И., Борщев А.Н., Вешкин Е.А., Абрамов П.А., Макрушин К.В. Свойства конструкционных углепластиков, изготовленных пропиткой под вакуумом // *Известия Самарского научного центра РАН*. 2012. Т. 14. №4 (2). С. 762–766.
9. Панина Н.Н., Ким М.А., Гуревич Я.М. и др. Связующие для формования изделий из полимерных композиционных материалов // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2013. №10. С. 27–35.
10. Павловский К.А., Ямщикова Г.А., Гуняева А.Г., Ульянов М.Ю. Разработка связующего, не поддерживающего горение углепластика, для изготовления толстостенных изделий из ПКМ методом прессового формования // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн*. 2016.

- №4. Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 21.07.2016). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-4-8-8.
11. Каблов Е.Н. Химия в авиационном материаловедении // Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 3–4.
  12. Антюфеева Н.В., Комарова О.А., Павловский К.А., Алексагин В.М. Опыт применения калориметрического контроля реакционной способности препрега КМУ-11тр // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2014. №2. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 24.07.2016). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-2-6-6.
  13. Антюфеева Н.В., Алексагин 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.
  14. Малышева Г.В., Ахметова Э.Ш., Шимица Ю.Ю. Оценка температур фазовых переходов полимерных связующих методом дифференциально-сканирующей калориметрии // Клеи. Герметики. Технологии. 2014. №6. С. 29–33.
  15. Душин М.И., Коган Д.И., Хрульков А.В., Гусев Ю.А. Причины образования пористости в изделиях из полимерных композиционных материалов (обзор) // Композиты и наноструктуры. 2013. №3. С. 60–68.