

УДК 678.067.5

Д.А. Мельников¹, М.А. Хасков¹, М.А. Гусева¹, Н.В. Антюфеева¹

К ВОПРОСУ О РАЗРАБОТКЕ РЕЖИМОВ ПРЕССОВАНИЯ СЛОИСТЫХ ПКМ НА ОСНОВЕ ПРЕПРЕГОВ

DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-2-9-9

Представлены основные подходы и методы определения оптимальных температурно-временных режимов прессования слоистых ПКМ на основе препрегов. Рассмотрены с точки зрения трех основных технологических параметров прессования (температура, давление, время) основные стадии режимов прессования слоистых ПКМ на основе препрегов. Проведен подбор режима прессования для стеклопластика на основе препрега, состоящего из расплавленного эпоксидного связующего и стеклоткани. Показано, каким образом возможна корректировка режима прессования при увеличении толщины формуемой заготовки. Проведены исследования процесса отверждения при различных скоростях нагрева на ДСК и рассчитаны кинетические параметры реакции отверждения связующего. Для учета толщины плиты рассмотрено одновременное решение одномерных задач теплопроводности и химического взаимодействия.

Ключевые слова: стеклопластики, прессование, растворные и расплавные связующие, температурно-временной режим формования, препрег.

D.A. Melnikov¹, M.A. Khaskov¹, M.A. Guseva¹, N.V. Antyufeeva¹

TO THE QUESTION OF THE DEVELOPMENT OF PRESSING MODE FOR LAMINATED PCMs BASED ON PREPREGS

The main approaches and methods for determining the optimal temperature-time regimes for pressing laminated PCM based on prepregs are presented. The main stages of pressing regimes of layered PCM based on prepregs are considered from the point of view of the three main technological parameters of pressing (temperature, pressure, time). The pressing regimes for fiberglass PCM based on a melt epoxy binder fiberglass prepreg has been selected. It was shown that correction of pressing regimes depends on thickness of the molded workpiece. Investigations of the process of curing the prepreg at different heating rates on DSC have been carried out and the kinetic parameters of the binder curing reaction have been calculated. The simultaneous solutions of heat transfer and chemical problems are carried out to take into account the thickness of the composite.

Keywords: GRP, compression molding, solution and melt binders, molding temperature-time regime, prepreg.

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

Начиная с 1950–60-х гг. полимерные композиционные материалы (ПКМ) начали применять для производства деталей авиационной техники. В настоящее время объемы и области их применения увеличились многократно и продолжают расти. Существенный вклад в этот процесс внесли работы ФГУП «ВИАМ» [1, 2].

Практика показала, что путем подбора состава и свойств компонентов композиционных материалов (матрицы и наполнителя, их соотношения, ориентации наполнителя) можно обеспечить получение практически любых изделий с заранее заданным сочетанием эксплуатационных и технологических свойств [3, 4]. В особо жестких

условиях эксплуатации незаменимость композитов обеспечивается сочетанием таких важнейших характеристик, как высокая механическая прочность, теплостойкость, коррозионная стойкость, малая плотность. Различных вариантов и комбинаций исходных материалов и технологий их переработки в композиционные материалы и изделия существует бесконечное множество, ограниченное лишь уровнем развития науки и техники. Одним из главных преимуществ промышленного применения композитов является, прежде всего, обработка без отходов (литье, прессование, экструзия) с получением изделий любой формы, что существенно снижает производственные затраты [5].

Стеклопластики, получаемые методом прессования, эффективно используются как конструкционные материалы в различных отраслях промышленности. Их производство и области применения постоянно расширяются. Отличительная особенность конструкционных материалов этого класса состоит в существенной зависимости свойств материала в изделии от технологии изготовления данного изделия. Технологические факторы во многом определяют свойства стеклопластиков в деталях [6]. Метод прессования имеет несколько разновидностей: прямое прессование, литьевое прессование, прессование с предварительным формованием заготовок и т. д. Для переработки листовых слоистых ПКМ на основе препрегов применяют метод прямого горячего прессования. Процесс прессования заключается в одновременном воздействии на материал высокого давления и температуры. Под влиянием повышенной температуры смола, находящаяся в пропитанном наполнителе, разжижается и под давлением более глубоко пропитывает листы наполнителя, образуя пакет, склеивая их друг с другом. В это же время смола, содержащаяся в верхних слоях пакета, равномерно растекается по поверхности материала, образуя блестящую прозрачную пленку. Затем смола отверждается под воздействием высокой температуры и давления и окончательно скрепляет друг с другом слои наполнителя, в результате чего образуется плотный и монолитный лист пластика. Текучесть и вязкость расплавленной смолы, связанные со степенью отверждения, реакционной способностью и температурой, должны обеспечить возможность удаления воздушных включений, прежде чем вязкотекучая смола станет твердой. Слишком большая текучесть ведет к снижению количества смолы на поверхности пластика за счет ее выдавливания из материала [7].

В настоящее время широко изучены и описаны [8, 9] теплофизические, кинетические и реологические характеристики связующего при отверждении, предложены автоматизированные системы для контроля процесса отверждения при формовании ПКМ [10]. Однако последовательного описания подбора температурно-временных режимов прессования для слоистых стеклопластиков на основе препрегов (особенно в части момента подачи давления) в научно-технической литературе найдено не было.

В данной статье будут рассмотрены основные подходы и методы, позволяющие эффективно определять оптимальные температурно-временные режимы прессования стеклопластика на основе препрега. При описании процесса разработки режима прессования для выбранного стеклопластика, будут сделаны специальные оговорки и дополнения, так как высокая вариативность возможных исходных данных (тип связующего; наличие растворителя в составе связующего; тип наполнителя; наличие и тип замасливателя; модификаторы, влияющие на реакционную способность связующего; толщина формируемого пакета и т. д.) приводит к заметным изменениям как в самих режимах, так и в методах, позволяющих их подбирать.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 13.2. «Конструкционные ПКМ» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [11].

Материалы и методы

В качестве объекта исследования выбран стеклопластик, получаемый методом прессования, из препрега на основе расплавленного эпоксидного связующего ВСЭ-37 (ТУ1-595-12-1440–2014) и стеклянной ткани марки Т-10-14 (ГОСТ 19170–2001).

Измерение реологических свойств связующего производили на ротационном вискозиметре Брукфильда с термоячейкой по ГОСТ 25271–93.

Дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) проводили на приборе DSC 204 F1 Phoenix (фирмы Netzsch) в динамической атмосфере азота (80 мл/мин). Для кинетических расчетов исследуемые образцы отверждали при трех различных скоростях нагревания: 1; 2,5 и 5 К/мин. Моделирование процессов отверждения с учетом теплофизических свойств связующего проводили с помощью программного обеспечения Netzsch Thermal Simulation 2.1, в основе которого лежит численное решение тепловой и химической задач методом конечных разностей.

Результаты

Стандартный режим прессования плит ПКМ из препрегов на основе непрерывных волокон и полимерных отверждающихся связующих состоит из следующих основных стадий.

1. Предварительный прогрев слоев препрега с целью максимального выделения и удаления газообразных продуктов, дополнительной пропитки наполнителя и доведения вязкости связующего в препреге до значений, приемлемых для подачи давления.

2. Подача давления для удаления газообразных включений и уплотнения слоев препрега.

3. Термическая обработка для окончательного отверждения связующего.

Рассмотрим подробнее каждую стадию прессования с точки зрения трех основных параметров, определяющих качество формируемого ПКМ: температура, время, давление.

Предварительный прогрев слоев препрега с целью максимального выделения и удаления газообразных продуктов, пропитки наполнителя и доведения вязкости связующего в препреге до значений, приемлемых для подачи давления

Давление

Первая стадия прессования проводится при «контактном» давлении, т. е. давлении $\sim(0,005–0,010)$ кН/м², которое обеспечит прилегание нагреваемых плит пресса к формируемому пакету препрега, но не будет способствовать выдавливанию связующего.

Температура и время

Для определения оптимального температурно-временного режима выдержки пакета на данной стадии необходимо определить количество температурных уровней и время выдержки на каждом из них, которые будут зависеть от типа связующего, характера его реакционной способности, типа наполнителя и его замасливателя, толщины формируемой заготовки и т. д. Несмотря на многообразие возможных вариантов целями выдержки при температуре на данной стадии будут являться:

– обеспечение дополнительной пропитки наполнителя связующим путем снижения его вязкости;

– выделение максимально возможного количества порообразующих газов из пакета препрега (сорбированная влага в связующем и наполнителе, растворители в составе связующего, выделение газообразных продуктов в ходе поликонденсационной реакции отверждения и т. д.);

– проведение первоначальной стадии отверждения для повышения вязкости связующего до значения приемлемого для подачи давления.

Каждый подобранный температурно-временной уровень должен быть обусловлен технологической необходимостью. Так, для препрега на основе растворного связующего необходимо предусмотреть стадию удаления растворителя, обычно выше температуры его кипения, а для формования толстостенной плиты – учесть длительность прогрева большого количества слоев препрега и т. д.

Рассмотрим подбор температурно-временного режима для данной стадии на примере расплавленного связующего ВСЭ-37 и стеклоткани Т-10-14. Связующее ВСЭ-37 – это расплавленное эпоксидное связующее, не содержащее в своем составе растворителей, при отверждении которого не выделяются газообразные продукты [12]. Таким образом, в первую очередь необходимо определить температурно-временной диапазон, на котором вязкость связующего будет наименьшей на протяжении достаточного для пропитки наполнителя времени. Для этого может быть применен метод определения вязкости связующего при постоянной скорости нагрева (рис. 1). Вязкость определяли на реометре Брукфильда, скорость нагрева составляла 5°С/мин. В случае необходимости скорость нагрева можно варьировать исходя из реакционной способности исследуемой композиции или каких-либо других особенностей.

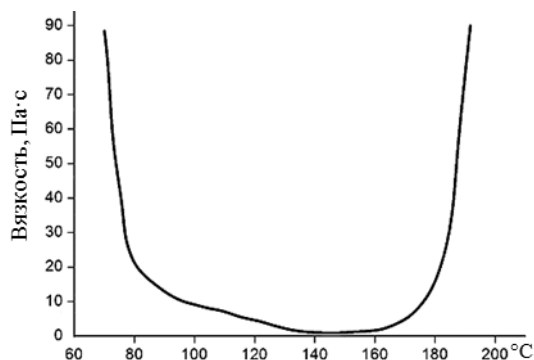


Рис. 1. Реокинетическая кривая связующего ВСЭ-37 при динамическом нагреве со скоростью 5°С/мин

По реокинетической кривой вязкости при динамическом нагреве необходимо определить температуру, при которой вязкость связующего достаточно низкая, а реакция отверждения протекает еще не слишком интенсивно. При выборе данной температуры необходимо найти баланс между максимальным временем пропитки при минимальной вязкости и общей длительностью режима, скоростью нарастания вязкости связующего и точностью подачи давления (по времени). По рис. 1 потенциальная температура выдержки для данного этапа составляет 145°С. При определении вязкости необходимо учитывать скорость нагрева, обычно – от 1 до 5°С/мин (рекомендуется выбирать скорость нагрева, аналогичную скорости нагрева при прессовании). Поскольку скорость нагрева в прессе, на котором предполагается формование, составляет 3°С/мин, то и вязкость необходимо определять по такому же режиму. В случае если требуются дополнительные температурные выдержки при формовании на данной стадии – их также необходимо учесть при определении реологических реокинетических кривых связующего. Основная цель определения вязкости связующего для данного этапа – определить точное значение вязкости связующего в препреге в момент подачи давления. Кривая изотермической выдержки связующего ВСЭ-37 при 145°С (скорость подъема температуры до 145°С составляет 3°С/мин) приведена на рис. 2. Повышение вязкости связующего при увеличении продолжительности выдержки свидетельствует о начале процесса отверждения. Вязкость связующего для подачи давления при прессовании ПКМ лежит в диапазоне от 8 до 100 Па·с при давлении от 0,2 до 100 МПа [13] и определяется формой детали, типом наполнителя, условиями уплотнения и сохранения заданного соотношения «волокно–матрица». Для прессования плит стеклопластика на основе препрега из связующего ВСЭ-37 и стеклоткани Т-10-14 выбрано значение вязкости в момент подачи давления, которое составило 10±5 Па·с. По данным кривой на рис. 2 видно, что при выдержке при температуре 145°С вязкость нарастает с 5 до 15 Па·с за 8 мин, поэтому можно принять продолжительность выдержки до подачи давления, равную 70±4 мин.

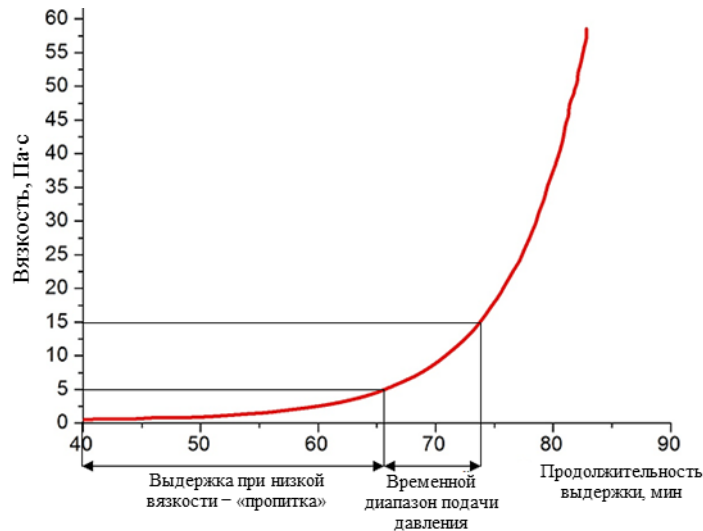


Рис. 2. Реокинетическая кривая связующего ВСЭ-37 при изотермической выдержке при температуре 145°C

В случае формирования толстостенных плит срединные слои препрега в пакете – из-за теплопереноса, удаленности от нагревательных элементов и постоянного отвода тепла – прогреваются слабее, чем наружные слои (расположенные вблизи обогреваемых плит пресса), из-за чего возникает градиент температуры по толщине формируемого пакета и, как следствие – градиент вязкости (схема представлена на рис. 3).

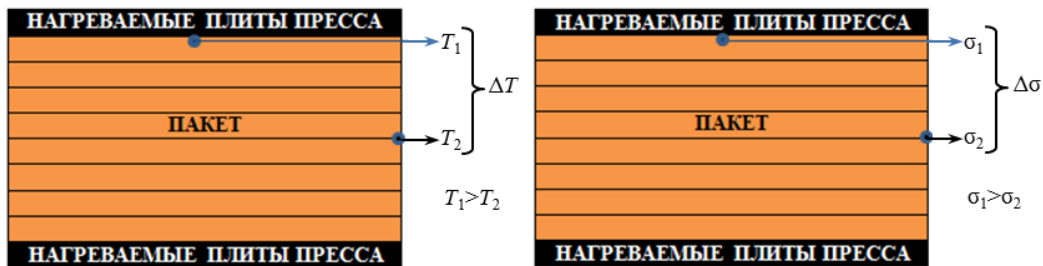


Рис. 3. Схема температурно-вязкостного градиента в пакете препрега до момента подачи давления (T – температура; σ – вязкость)

Для корректировки режима с учетом градиента температуры, необходимо установить, насколько срединные слои отстают по температуре от наружных – данный параметр установлен экспериментально. В середину пакета с краю (наименее прогреваемое место – T_2) помещали термопару, другую термопару располагали в центре верхнего слоя (наиболее прогреваемое место – T_1) и при прогреве пакета фиксировали разницу показаний термопар. Для пакета толщиной 38 мм из препрега ВСЭ-37/Т-10: $T_1=145^\circ\text{C}$, $T_2=135^\circ\text{C}$, разница составила 10°C . Далее получили реокинетическую кривую связующего ВСЭ-37 при температуре 135°C (рис. 4).

По кривым на рис. 4 видно, что при выдержке при температуре 135°C вязкость нарастает медленнее, чем при 145°C. После определения оптимального диапазона вязкости с учетом обеих изотермических кривых, получен оптимальный температурно-временной диапазон подачи давления при прессовании толстостенной стеклопластиковой плиты ВСЭ-37/Т-10 – при температуре 145°C в течение 75 ± 3 мин. Основной идеей данного подхода является минимизирование негативного влияния температурного градиента путем подбора времени подачи давления в момент, когда вязкость в зоне T_1 еще не увеличилась до критически больших значений, а вязкость в зоне T_2 уже увеличилась до значений, приемлемых для подачи давления.

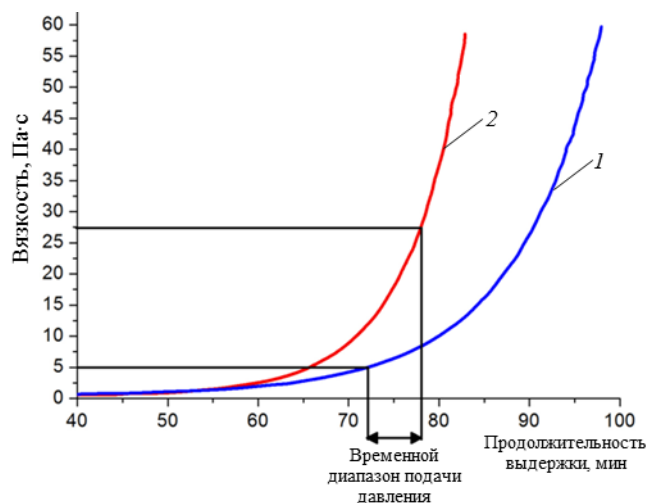


Рис. 4. Реокинетические кривые связующего ВСЭ-37 при температуре 135 (1) и 145°C (2)

Если определение вязкости связующего напрямую по тем или иным причинам затруднено или ведет к получению большого отклонения (ошибки), необходимо применять косвенный метод определения нарастания вязкости связующего в препреге, который позволит учесть все необходимые факторы [14]. Так, можно определять время гелеобразования связующего непосредственно в препреге методом ТМА, это позволит учесть влияние замасливателя на реакцию способность связующего или учесть фактор разделения компонентов связующего. На рис. 5, а представлена термограмма ТМА препрега на основе эпоксидного связующего и стеклянной ткани. Время гелеобразования связующего в препреге определяли при температуре 130°C в изотермических условиях и при переменной нагрузке 0,1–0,3 Н, приложенной с частотой 1 Гц. Приведена реокинетическая кривая изменения вязкости этого же эпоксидного связующего при аналогичной температуре (рис. 5, б).

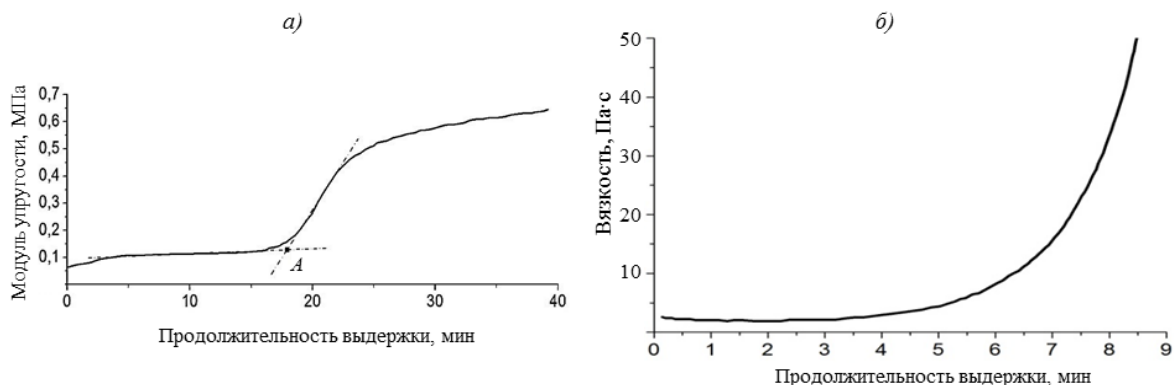


Рис. 5. Термограмма ТМА препрега (а) и кривая вязкости связующего при 130°C (б) (точка А – время начала гелеобразования)

Термограмма ТМА позволяет регистрировать переход связующего в препреге из вязкотекучего в высокоэластическое состояние, однако точно определить оптимальное время выдержки до подачи давления достаточно сложно, но ТМА позволяет сузить диапазон эмпирически определяемых значений. Существует также метод, основанный на замере электросопротивления (электрофизический метод) в процессе отверждения ([10], СТП 1-595-39-41–81) или анализе текучести связующего в препреге (ГОСТ 32660–2014, ГОСТ Р 56658–2015). Необходимо учитывать, что при использовании данных методов потребуются дополнительные эксперименты по формованию плит ПКМ и определению их свойств для подбора оптимального режима.

Подача давления для удаления газообразных включений и уплотнения слоев препрега

На второй стадии необходимо определить величину давления, подаваемого на плиты пресса после того, как вязкость связующего достигла необходимого значения. Оптимальные значения вязкости и давления определяются течением вязкой жидкости с газом в пористой среде [15, 16]. В общем виде задача заключается в том, чтобы подать давление в момент, когда:

- разница вязкости газообразных включений и связующего – максимальна;
- разница давления в пакете и за его пределами – максимальна при условии, что из пакета не выдавит значительную часть связующего и не приведет к увеличению внутренних напряжений или разрушению волокон наполнителя;
- связующее в препреге находится в состоянии до точки гелеобразования, т. е. способно течь;
- после подачи давления порообразующие газы больше не выделяются.

Термическая обработка для окончательного отверждения связующего

Основная цель данного этапа прессования – довести степень отверждения полимерной матрицы до требуемых значений с учетом релаксационного характера процесса формирования полимерной сетки (т. е. обеспечить необходимую скорость отверждения). В случае если отверждение связующего является экзотермическим процессом, то наиболее достоверными методами для расчета температуры и времени выдержки для достижения оптимальной степени конверсии будут калориметрические методы.

В остальных случаях можно оценивать глубину протекания реакции отверждения путем экстрагирования (золь-гель анализ) или косвенно: при определении параметров сетчатой структуры, например методом набухания, и таким образом эмпирически подбирать необходимый температурно-временной режим отверждения.

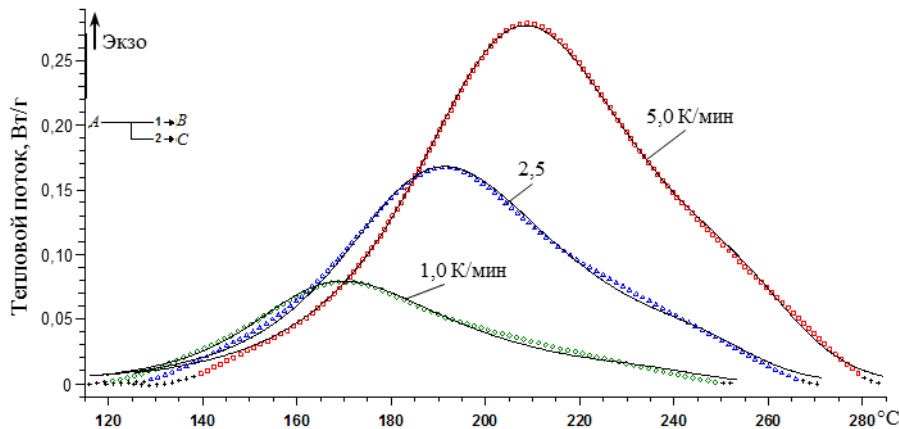


Рис. 6. Данные дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) отверждения связующего ВСЭ-37, аппроксимированные кинетической моделью двух конкурирующих реакций при различных скоростях нагрева

Связующее ВСЭ-37, как и большинство эпоксидных связующих, отверждается с выделением тепловой энергии. Для подбора оптимального температурно-временного режима отверждения рассчитаны кинетические параметры реакции отверждения связующего ВСЭ-37, а также решена задача теплопроводности. Для этого проведены исследования процесса отверждения связующего с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) при различных скоростях нагревания (рис. 6).

Полученные результаты ДСК использовали для расчета кинетических параметров реакции отверждения исследуемого связующего. Для расчетов применяли программное обеспечение Netzsch Thermokinetics 3.0. В связи со спецификой исследуемого связующего для расчетов использовали модель двух конкурирующих химических реакций.

Скорости химической реакции для каждого компонента определялись формулами:

$$\frac{d[B]}{dt} = - \left(A_1 \cdot e^{-\frac{E_1}{RT}} \cdot (1 + K_{cat1} \cdot [B]) \right) \cdot [A]^{n_1}; \quad (1)$$

$$\frac{d[C]}{dt} = - \left(A_2 \cdot e^{-\frac{E_2}{RT}} \cdot (1 + K_{cat2} \cdot [C]) \right) \cdot [A]^{n_2}, \quad (2)$$

где $[A]$, $[B]$ и $[C]$ – соответственно концентрации исходного отвердителя; отвердителя, прореагировавшего с компонентом 1, и отвердителя, прореагировавшего с компонентом 2; A_X – предэкспоненциальный множитель реакции X ; E_X – энергия активации реакции X ; n_X – порядок реакции X ; K_{catX} – константа скорости автокаталитической реакции X ; T – температура; R – универсальная газовая постоянная.

При термокаталитических вычислениях использовали приближение пропорциональности изменения скорости теплового потока и скорости превращения связующего. Для учета вкладов в суммарное изменение энтальпии процесса отверждения двух реакций использовали выражение:

$$\frac{dH(t)}{dt} = \Delta H_{общ} \cdot \left(\text{ПрР}_1 \cdot \frac{[A \rightarrow B]}{dt} + \text{ПрР}_2 \cdot \frac{[A \rightarrow C]}{dt} \right), \quad (3)$$

где $dH(t)/dt$ – скорость изменения теплового потока; $\Delta H_{общ}$ – суммарное изменение энтальпии реакции отверждения; $[A \rightarrow B]/dt$ и $[A \rightarrow C]/dt$ – скорости изменения концентрации компонента A при его превращении в компонент B и C соответственно; ПрР_1 и ПрР_2 – коэффициенты, описывающие вклады в суммарное изменение энтальпии процесса реакций (1) и (2) соответственно.

Результаты расчета представлены в таблице.

Расчетные параметры реакции отверждения

Параметр	Значение параметра
$\log(A_1)$	3,592
E_1 , Дж/моль	62,353
n_1	3,413
$\log(K_{cat1})$	1,110
$\log(A_2)$	13,922
E_2 , Дж/моль	159,962
n_2	1,343
$\log(K_{cat2})$	-4,000
ПрР_1	1,257
ПрР_2	0,481

Полученную кинетическую модель использовали для расчета температурно-временного режима отверждения в приближении равномерного изменения степени превращения. Зависимость степени превращения от продолжительности выдержки для предложенной температурной программы (с учетом всех предыдущих стадий прессования) представлена на рис. 7.

Температурно-временные режимы отверждения, рассчитанные таким образом, имеют один недостаток – они не учитывают теплофизические свойства системы, что в некоторых случаях (при увеличении толщины и/или применении связующих с высоким тепловыделением при отверждении) может приводить к возникновению избыточной тепловой энергии внутри системы и саморазогреву. Саморазогрев связующего при отверждении может в свою очередь приводить к температурным градиентам внутри плиты, что может способствовать неравномерному отверждению, возникновению структурных напряжений и механических деформаций, а также разложению с полной или частичной потерей эксплуатационных свойств и т. д. Подбор режима формования для толстостенных изделий может быть проведен с использованием компьютерного моделирования.

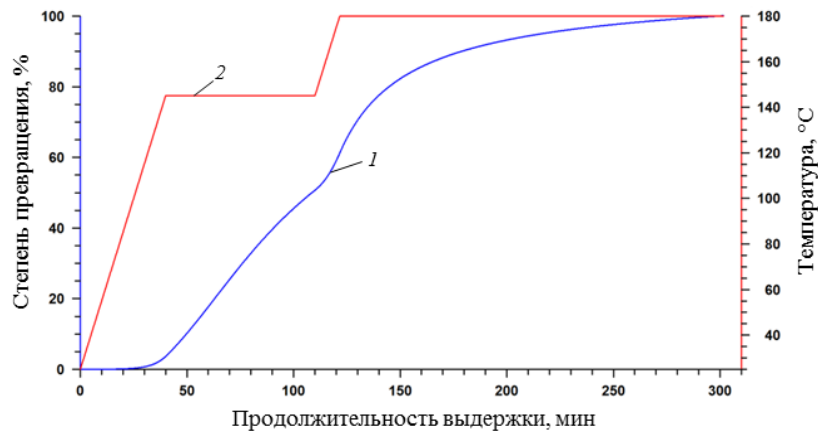


Рис. 7. Изменение степени превращения (1) связующего ВСЭ-37 для предложенного температурно-временного режима отверждения (2)

Для учета толщины изделия, в данной работе использовали одновременное решение задачи теплопроводности и химического взаимодействия в процессе отверждения. Для расчетов использовали усредненные теплофизические свойства эпоксидных связующих [17, 18] и математическое решение методом конечных разностей.

Полученные расчетные градиенты температуры в процессе отверждения представлены на рис. 8.

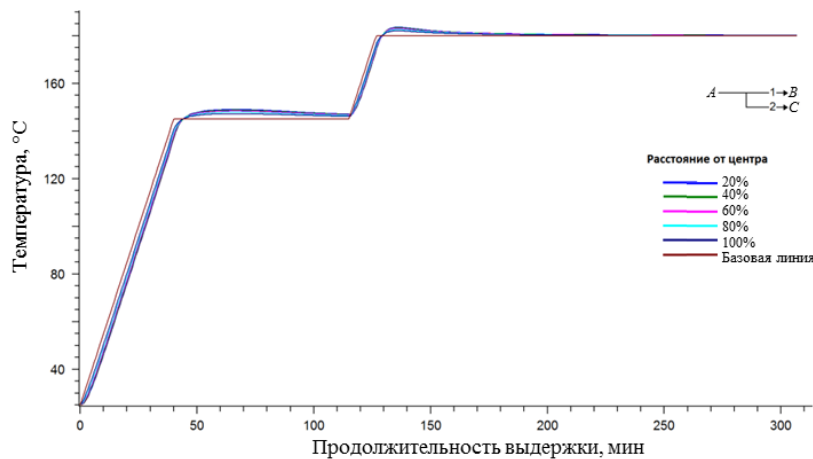


Рис. 8. Расчетное изменение температуры внутри плиты во время отверждения

На основании полученной модели и приближения равномерной конверсии определена температура и продолжительность выдержки для отверждения стеклопластиковой плиты на основе препрега ВСЭ-37/Т-10 толщиной 20 мм.

Обсуждение и заключения

Разработка оптимального режима прессования для стеклопластиков на основе препрегов является нетривиальной задачей, требующей от разработчика широкого охвата знаний в области материаловедения. Спектр возможных комбинаций и сочетаний компонентов в материалах, перерабатываемых методом прямого прессования, не позволяет выработать единственно верный подход к определению режима. В данной статье изложены основные принципы, руководствуясь которыми возможно определить оптимальный режим прессования или уменьшить объем экспериментальных работ при отработке режима прессования. По результатам проведенных работ можно сделать

вывод о важности точного определения значений вязкости связующего в препреге, так как данная характеристика во многом определяет качество конечного материала.

Благодарности

Авторский коллектив выражает благодарность ведущему научному сотруднику ФГУП «ВИАМ» М.И. Душину за консультативную помощь.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. В истории ВИАМ Петр Дементьев занимает особое место // Крылья Родины. 2017. №1. С. 1–2.
2. Каблов Е.Н. Авиационное материаловедение в XXI веке. Перспективы и задачи // Авиационные материалы. Избранные труды ВИАМ 1932–2002. М.: МИСИС–ВИАМ. 2002. С. 23–47.
3. Каблов Е.Н. Материалы для авиакосмической техники // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2007. №5. С. 7–27.
4. Курносое А.О., Вавилова М.И., Мельников Д.А. Технологии производства стеклянных наполнителей и исследование влияния аппретирующего вещества на физико-механические характеристики стеклопластиков // Авиационные материалы и технологии. 2018. №1. С. 64–70. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-1-64-70.
5. Каблов Е.Н. Роль химии в создании материалов нового поколения для сложных технических систем // Тез. докл. XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии в 5 т. Екатеринбург: УрО РАН, 2016. Т. 4. С. 25–26.
6. Дедюхин В.Г., Ставров В.П. Прессованные стеклопластики. М.: Химия, 1976. 172 с.
7. Шалун Г.Б., Сурженко Е.М. Слоистые пластики. Л.: Химия, 1978. 232 с.
8. Дмитриев О.С., Мищенко С.В., Дмитриев А.О. Метод исследования параметров течения связующего при отверждении композитов // Вестник ТГТУ. 2005. Т. 11. №1А. С. 53–61.
9. Хасков М.А., Мельников Д.А., Котова Е.В. Подбор температурно-временных режимов отверждения эпоксидных связующих с учетом масштабного фактора // Клеи. Герметики. Технологии. 2017. №10. С. 24–32.
10. Касатонов И.С. Метод и автоматизированная система контроля процесса отверждения полимерных композитов по диэлектрическим характеристикам: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Тамбов: Тамбовский ГТУ, 2012. С. 16.
11. 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.
12. Эпоксидное связующее для производства самозатухающих стеклопластиков методом пултрузии: пат. 2614701 Рос. Федерация; заявл. 13.04.16; опубл. 28.03.17, Бюл. №10.
13. Михайлин Ю.А. Волокнистые полимерные композиционные материалы в технике. СПб.: НОТ, 2010. 720 с.
14. Дмитриев О.С., Кириллов В.Н., Зуев А.В., Черепяхина А.А. Влияние типа наполнителя на оптимальные режимы отверждения толстостенных ПКМ // Клеи. Герметики. Технологии. 2011. №11. С. 27–36.
15. Коллинз Р. Течения жидкостей через пористые материалы. М.: Мир, 1964. 343 с.
16. Душин М.И., Хрульков А.В., Раскутин А.Е. К вопросу удаления излишков связующего при автоклавном формовании изделий из полимерных композиционных материалов // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2013. №1. Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.11.2017).
17. Мельников Д.А., Громова А.А., Раскутин А.Е., Курносое А.О. Теоретический расчет и экспериментальное определение модуля упругости и прочности стеклопластика ВПС-53/120 // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2017. №1. Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.11.2017). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-1-8-8.
18. Хасков М.А. Расширение диаграммы «температура–время–превращение» с учетом теплофизических свойств компонентов для оптимизации режимов отверждения полимерных композиционных материалов // Журнал прикладной химии. 2016. №4. С. 510–518.