

Основные приемы создания полимерного композиционного материала с повышенной прочностью и устойчивостью к ударным нагрузкам

Basic techniques for creating a polymer composite material with increased strength and impact resistance

М.С. БУРМИЦКИЙ^{1,2}, Т.А. ГРЕБЕНЕВА^{1,2}, Л.В. ЧУРСОВА^{1,2},
Н.Н. ПАНИНА¹, И.Н. БАЙКОВ¹, А.В. САВЕЛЬЕВ¹, С.И. ХОДЕВА^{1,2}

M.S. BURMITSKY^{1,2}, T. A. GREBENEVA^{1,2}, L.V. CHURSOVA^{1,2},
N.N. PANINA¹, I.N. BAIKOV¹, A.V. SAVELYEV¹, S.I. KHODEVA¹

¹Акционерное общество «Препрег – Современные композиционные материалы», Москва, Россия

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

¹ Prepreg – Modern Composite Materials JSC, Moscow, Russia

² Russian University of Chemical Technology named after D.I. Mendeleyev, Moscow, Russia

t.grebeneva@rosatom-composites.ru

В настоящей работе рассмотрены основные приемы создания полимерного композиционного материала с повышенной прочностью и устойчивостью к ударным нагрузкам, а также приведены свойства полимерных композиционных материалов, полученных с использованием данных приемов.

Ключевые слова: эпоксидное связующее, жидкие каучуки, каучуковые частицы типа «ядро–оболочка», термопластичный полимер, плоское углеродное волокно, вязкость разрушения, трещиностойкость

This paper presents the basic techniques for creating a polymer composite material with increased strength and resistance to impact loads, and the properties of polymer composite materials obtained using these techniques.

Keywords: epoxy resin, liquid rubbers, core-shell rubber particles, thermoplastic polymer, flattened carbon fiber, fracture toughness, crack resistance

DOI: 10.35164/0554-2901-2026-03-13-20

Введение

В последнее время наблюдается значительный рост использования элементов из полимерных композиционных материалов (ПКМ), армированных углеволокном, в составе несущих конструкций, что способствует повышению требований к ударно-прочностным характеристикам материала и недопустимости возникновения механических разрушений этих структур при критических нагрузках в ходе эксплуатации изделий. Известно, что основным недостатком волокнистых ПКМ является их низкая прочность при сжатии после воздействия ударных нагрузок. Это связано с тем, что углеродные волокна плохо воспринимают изгибающие напряжения и имеют низкое сопротивление к сжимающей нагрузке. Ударное воздействие может приводить к серьезным ухудшениям прочности и несущей способности конструкции из ПКМ, вызванным растрескиванием полимерной матрицы, расслоением и разрушением армирующего волокна. Это может стать ограничивающим фактором для применения таких материалов в конструкционных изделиях.

Одним из традиционных методов получения ПКМ с повышенными ударно-прочностными характеристиками является использование высокопрочных эпоксидных связующих в составе создаваемых материалов (предел прочности при растяжении такого отвержденного связующего – $\sigma^+ \geq 90$ МПа). Известны коммерческие промышленные продукты, ставшие прочностными стандартами при создании ударопрочных ПКМ – препреги на основе упрочненных эпоксидных матриц. Например, иностранные материалы торговых марок: HexPly® M91, HexPly® 8551-7 и HexPly® M21 (продукты Hexcel Composites Ltd), CYCOM® 5320-1 и CYCOM® 977-2 (продукты Cytec Industries Incorporated) и др., а также отечественные разработки связующих марок: ВСЭ-1212 (ФГУП «ВИАМ»), Т-107 (АО «ИНУМиТ»), АСМ 1412 (АО «Препрег-СКМ») и препрегов на их основе. Несмотря на наличие та-

кого широкого ассортимента препрегов для производства ударопрочных ПКМ, постоянно возникает необходимость создания улучшенных и адаптированных по технологическим и эксплуатационным характеристикам новых материалов с увеличенной устойчивостью к ударным нагрузкам.

В связи с этим важной современной задачей в области полимерного материаловедения является разработка новых ударопрочных ПКМ за счет использования эпоксидных связующих с повышенной прочностью.

Результаты и их обсуждение

Отвержденные эпоксидные смолы являются жестким и хрупким полимерным материалом из-за своей густосшитой структуры и имеют очень низкую устойчивость к ударам и трещинообразованию. Энергия разрушения эпоксидных композиций примерно на два порядка ниже, чем у конструкционных термопластов, и на три порядка ниже, чем у металлов [1]. Прочность конструкционного композита подразумевает эффективное поглощение энергии и достигается с помощью различных механизмов деформации до возникновения разрушения материала и во время распространения трещин. Упрочнение полимерной матрицы может быть достигнуто путем снижения плотности сшивок или использования пластификаторов, которые приводят к увеличению пластической деформации. Однако эти способы могут серьезно повлиять на снижение модуля упругости и термомеханические свойства конечного материала, даже при небольшом увеличении ударной прочности.

Наиболее эффективным подходом является физико-химическая модификация эпоксидных мономеров или олигомеров за счет введения второго компонента, который обеспечивает разделение фаз при отверждении, например, реактивные жидкие каучуки [2–4], каучуковые частицы типа «ядро–оболочка» [5–8] или термопластичные полимеры [9–12]. Следовательно, необходима эффективная

модификация эпоксидных мономеров или олигомеров для улучшения их гибкости и ударной вязкости, а также других прочностных характеристик [13–15].

Выбор модификатора для повышения ударной прочности и его количество обычно ограничены, ввиду недопустимости ухудшения технологических характеристик разрабатываемого связующего, главным образом повышения показателей вязкости и липкости, а также уменьшения текучести, упругости и термомеханических свойств.

Использование жидких каучуков было популярным методом упрочнения термореактивных композиций с 1970-х годов [16]. Сополимеры бутадиена и акрилонитрила с реакционноспособными карбоксильными, эпоксидными, гидроксильными, виниловыми и аминными концевыми группами широко используются в качестве упрочняющих агентов при создании композиций последнего поколения. Жидкие каучуки изначально совмещаются с эпоксидной смолой, но во время полимеризации наблюдается выделение отдельной каучуковой фазы [17]. Процесс разделения фаз является результатом уменьшения конфигурационной энтропии системы из-за увеличения молекулярной массы по мере отверждения эпоксидной композиции. Это изменяет свободную энергию смешения, что приводит к снижению растворимости каучука, и, как следствие, разделению фаз. Известно, что разделение фаз в значительной степени зависит от рецептуры композиции и условий ее отверждения. Считается, что основным механизмом упрочнения сетчатых полимеров каучуками является повышение текучести при сдвиге на вершине формируемой трещины за счет изменения «напряженного состояния» в области частиц каучуковой фазы [18].

Жидкие каучуки в качестве модификаторов ударной прочности обычно используют в количестве до 20 масс.% от всей эпоксидной композиции, и в ходе структурирования они выделяются в отдельную микронную упрочняющую фазу в виде доменов. Сформированные эластомерные домены обычно имеют размер от 0,5 до 5,0 микрон.

Контролировать фазовый состав при выделении каучука в процессе отверждения модифицированных эпоксидных полимеров достаточно трудно, так как при формировании может произойти неравномерное распределение каучуковых частиц по размерам. Различия в морфологии и объеме отделенной фазы влияют на механические характеристики создаваемого продукта. Наличие в эпоксидной матрице субмикроскопических частиц каучука способствует поглощению энергии удара и ее рассеиванию. Несмотря на эффективность жидкого каучука в упрочнении эпоксидных смол, существуют недостатки, из-за которых модифицированный материал теряет прочность, модуль упругости и термостойкость, ухудшаются технологические характеристики модифицированного связующего (повышается вязкость и липкость, снижается текучесть) что, несомненно, значительно ограничивает его применение в упрочнении эпоксидных полимеров [18].

После завершения реакции сшивания образующийся полимер содержит частицы эластомера в матрице. Наличие дискретных фаз каучука препятствует образованию густосшитой эпоксидной структуры, тем самым уменьшая степень сшивания. Более низкая степень сшивания увеличивает свободный объем материала и облегчает перемещение сегментов полимерной цепи, что приводит к значительному снижению температуры стеклования (T_g) [20]. Так, в эпоксидной композиции [5], используемой в автомобильной, аэрокосмической, электротехнической, строительной и других отраслях, где в качестве модификатора ударной вязкости введено 6,4 масс.% уретанового каучука марки СКУ ПФЛ-100, наблюдается значительное понижение термомеханических характеристик разработанных материалов с $T_g = 162^\circ\text{C}$ до $T_g = 138^\circ\text{C}$ (снижение на 15%).

Проблемы повышения термостойкости эпоксидных материалов, в состав которых для увеличения ударной прочности включен жидкий каучук, обычно решаются за счет введения дорогих термостойких компонентов: приоритетного выбора каучуков с нитрильной группой [21], использования отвердителей на основе ароматического амина, эпоксидных смол, содержащих оксизалидоновые кольца, эпоксидных олигомеров новолачного или глицидиламинового типа [5–7].

По этим причинам разработчики термостойких ПКМ постоянно находят более эффективные решения для ударного усиления эпоксидных полимерных систем. Например, в 80–90-х годах было предложено использование для упрочнения эпоксидных композиций предварительно сформированных наночастиц каучука с сердцевинной и оболочкой типа «ядро–оболочка» (Core-shell (CSR), рис. 1а, табл. 1) [18, 22].

Многослойные структурированные наночастицы типа «ядро–оболочка», которые представляют собой второе поколение каучуковых модификаторов, в настоящее время эффективно упрочняют хрупкие от природы эпоксидные материалы.

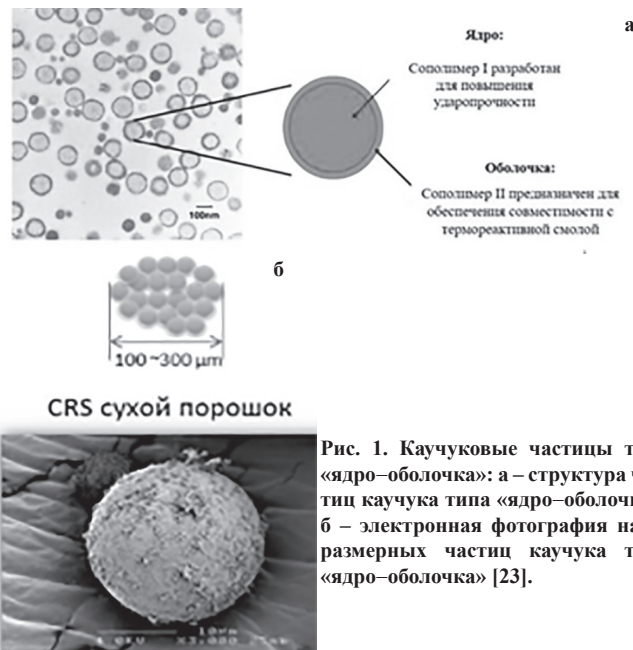


Рис. 1. Каучуковые частицы типа «ядро–оболочка»: а – структура частиц каучука типа «ядро–оболочка»; б – электронная фотография наноразмерных частиц каучука типа «ядро–оболочка» [23].

В качестве модификаторов эпоксидных связующих могут выступать «сухие» наночастицы каучука типа «ядро–оболочка», состоящие из ядра сополимера бутадиена и стирола и оболочки из полиметакрилатного полимера от зарубежных производителей, с торговыми марками Paraloid™ EXL 2300G, Paraloid™ EXL 2314 и Paraloid™ EXL-2335 (производитель Dow Chemical Company [24]) или Clearstrength® XT100 и Clearstrength® C-320 (производитель Arkema S.A [25–29]) и др., которые диспергируют в эпоксидное связующее для получения гомогенного распределения (рис. 1б).

Преимуществом применения таких упрочняющих наночастиц является их способность равномерно и стабильно распределяться по эпоксидной композиции, формируя фазовые микродомены в виде каучукоподобного материала.

Для некоторых термореактивных смол, и в особенности для эпоксидных, часто бывает достаточно трудно или практически невозможно эффективно диспергировать «сухие» частицы типа «ядро–оболочка». Для решения этой проблемы на сырьевом рынке предложены промышленно выпускаемые каучук-содержащие компоненты типа «ядро–оболочка» (мастербатчи), которые являются концентратами, содержащими 25–40 масс.% наночастиц каучука, предварительно диспергированных в различных эпоксидных смолах, и предназначены для разбавления до целевой концентрации при использовании в составе связующего.

Например, компания Kaneka Corporation позиционирует коммерческие продукты марок Kane Ace™ MX [11, 30, 31], в которых частицы типа «ядро–оболочка» готовятся *in situ* в заранее определенной системе эпоксидных смол посредством эмульсионных полимеризационных процессов. Эти системы коммерчески доступны в виде суперконцентратов, содержащих хорошо диспергированные наночастицы, поэтому можно избежать обширных процессов агломерации. Модификаторы подобного типа включают частицы типа «ядро–оболочка», состоящие из внешней оболочки и сердечника (рис. 1а), и созданы таким образом, что их внешняя оболочка является твердым материалом на основе полиакрилата, а внутри в качестве сердечника содержится мягкий жидкий полибутадиен-стирольный или силиконовый каучук. Такая сложная конструкция продукта преследует две основные цели: разделение

Таблица 1. Характеристики образцов эпоксидной композиции (эпоксидная смола типа бисфенола А / отвердитель 4,4'-диаминодифенилсульфон), модифицированной содержащим каучук компонентом типа «ядро-оболочка» (MX) или жидким каучуком (CTBN) [32].

Наименование показателей	Состав композиции				
	Без добавок	MX (10 масс. % CSR)	MX (15 масс. % CSR)	CTBN 10 масс. %	CTBN 15 масс. %
Трещиностойкость, K_{1C} , МПа м ^{0,5} (изменение показателя, %)	0,69	1,11 (61%)	1,16 (68%)	0,93 (35%)	0,94 (36%)
Вязкость разрушения, G_{1C} , Дж/м ² (изменение показателя, %)	142	445 (213%)	539 (280%)	322 (127%)	364 (156%)
Температура стеклования, T_g , °C (изменение показателя, %)	184	184 (0%)	184 (0%)	167 (10%)	159 (14%)

каучуковых частиц для минимизации агломерации и адгезии, что способствует их стабильности при хранении и упрощает их использование, а также регулирует совместимость с эпоксидными системами и помогает каучуковым частицам равномерно распределяться. Величина частиц типа «ядро-оболочка» может варьироваться в довольно широком диапазоне размеров 10–800 нм (оптимально от 100 нм до 500 нм), предпочтительно сердцевина составляет от 50 масс.% до 80 масс.%, а оболочка – от 20 масс.% до 50 масс.% в расчете на общую массу частицы. В отличие от жидких каучуков, размер частиц, морфологию, состав, толщину оболочки и плотность сшивания резиновых сердцевин можно регулировать отдельно при проведении эмульсионной полимеризации, что позволяет получать частицы каучука типа «ядро-оболочка» с контролируемым размером частиц.

Наночастицы типа «ядро-оболочка» в продуктах (мастербатчах) марок Kane Ace™ MX могут быть распределены в различных типах эпоксидных смол, например, на основе бисфенола А (торговая марка MX-153) или бисфенола F (торговая марка MX-136), в триглицидилпроизводном парааминофенолов (торговая марка MX-451) или метааминофенолов (торговая марка MX-416), эпоксидно-винилового смолы (торговая марка MX-217) и др.

Использование продукции компании Kaneka Corporation торговой марки Kane Ace™ MX способствует значительному повышению вязкости разрушения эпоксидного связующего без ущерба для первоначальной теплостойкости в сравнении с традиционным модификатором – жидким каучуком.

Проведенные исследования по упрочнению хрупких эпоксидных систем путем введения 10 масс.% и 15 масс.% наночастиц каучука типа «ядро-оболочка» (CSR) марки Kane Ace™ MX показали значительное повышение ударной прочности (трещиностойкость (K_{1C}) – на 61% и на 68% соответственно, а вязкость разрушения (G_{1C}) – на 213% и на 280% соответственно) без изменения исходных термомеханических характеристик, в отличие от композиций, модифицированных жидким каучуком CTBN (трещиностойкость (K_{1C}) – на 36%; вязкость разрушения (G_{1C}) – на 156%, снижение T_g на 14%) (табл. 1) [32].

В последнее время модификаторы ударной прочности на основе наночастиц каучука типа «ядро-оболочка» и эпоксидных смол различной химической природы с различными молекулярной массой и ценовой категорией широко используются для обеспечения эффективного повышения ударно-прочностных характеристик конструкций и изделий из ПКМ [8–11]. Однако в связи с объявленными экономическими санкциями США и стран Западной Европы эти продукты ограничены к поставке в Россию. В настоящее время в нашей стране существует острая необходимость формирования доступного отечественного рынка эффективных модификаторов на основе наночастиц каучука типа «ядро-оболочка».

Для создания высокоэффективных связующих широко распространены химический прием упрочнения матричной эпоксидной системы путем совмещения с конструкционными термостойкими термопластами с высокой молекулярной массой (полиэфирэфиркетоны (ПЭЭК), полиэфиримиды (ПЭИ), полисульфоны (ПСФ), фенокси-смолы (РКНР) и полиэфирсульфоны (ПЭС)). Такая модификация термопластичными полимерами представляет собой интересную альтернативу каучуку, поскольку они не только снижают хрупкость эпоксидного полимера, но также повышают его модуль упругости и термомеханические характеристики (T_g), в зависимости от выбранного термопласта [9–11, 18].

Количество термопластичного компонента, используемого для упрочнения эпоксидной смолы, обычно составляет от 5 масс.%

до 35 масс.%, причем предпочтительным является 10–20 масс.%. Однако включение значительного количества термопласта в эпоксидные связующие приводит к резкому увеличению вязкости композиции, снижению текучести и липкости. В связи с этим количество термопластичных компонентов, используемых для упрочнения конкретной смолы, будет определяться на основе ряда факторов, включая тип используемой эпоксидной смолы, тип конкретного термопласта, желаемую исходную вязкость связующего до отверждения и прогнозируемую прочность. Кроме того, оптимизация состава связующего с точки зрения конечных свойств полимерной матрицы не может проводиться без учета технологических требований к переработке связующего в композиционный материал [33, 34].

Модифицирующий термопластичный компонент в ходе отверждения эпоксидной системы может находиться в различных формах. Например, термопласт может совмещаться с эпоксидной смолой во время отверждения и не выделяться с образованием отдельной дискретной фазы в отвержденном связующем. Полученная таким образом упрочненная композиция представляет собой однофазную систему. В качестве альтернативы термопласт может выделяться с образованием отдельных микрофаз (двухфазная система). Исход этого процесса зависит от концентрации и термодинамической совместимости компонентов, температурно-временного режима отверждения, молекулярной массы термопласта, наличия в его структуре функциональных групп (гидроксильная, карбоксильная или аминогруппа), вязкости связующего и ряда других факторов. Формируемые при отверждении однородные эпоксидные системы не могут значительно улучшить трещиностойкость создаваемых материалов, в то время как создание многофазной морфологии посредством динамического фазового разделения в процессе отверждения является ключом к достижению повышения ударной прочности [32].

Таблица 2. Достоинства и недостатки различных методов модификации эпоксидных систем [18].

Метод модификации	Достоинства	Недостатки
Использование жидких каучуков	Увеличение прочности, гибкости и эластичности	Плохая совместимость с эпоксидной смолой; значительное ухудшение термических и механических свойств эпоксидных материалов
Использование термопластов	Значительное увеличение прочности; не влияет на модуль упругости и термостойкость	Повышенная вязкость модифицированной эпоксидной системы, ухудшение технологических свойств
Использование каучуковых наночастиц типа «ядро-оболочка»	Улучшение вязкости разрушения, сохранение термических свойств	

Упрочнение эпоксидной системы термопластичными смолами в основном включает такие механизмы, как механизм закрепления трещин и эффект ограничения роста за счет перекрытия трещин. Известный механизм рассеивания энергии трещин включает отклонение траектории трещин, перекрытие трещин, отслоение твердых частиц, разрыв между частицами, образование полос сдвига в матрице и рост пустот [35].

Таким образом, существующие методы модификации эпоксидных связующих имеют преимущества и недостатки, показанные в таблице 2.

В последнее время наблюдается значительный интерес к сочетанию термопластичных материалов и каучуковых CSR-частиц типа «ядро–оболочка» в качестве модификаторов с целью оптимизации баланса жесткости, прочности и ударной вязкости отвержденной эпоксидной композиции и формируемого композитного материала [18, 36–38]. Исследователи такой гибридной модификации подтверждают, что синергетический эффект упрочнения системы каучуковые CSR-частицы/термопластичная смола значительно выше, чем у систем с одним компонентом [39, 40].

Обычно в таких гибридных эпоксидных системах содержание модификатора на основе каучуковых CSR-частиц предпочтительно составляет от 10,0 до 25,0 масс.%, а термопластичного полимера – от 0,5 до 8,0 масс.%. Если нижний предел содержания модификаторов не достигается, номинальная устойчивость к деформации при сжатии и ударном разрушении отвержденной эпоксидной смолы снижается, и межслойная прочность полученного волокнисто-армированного композитного материала может быть недостаточной. С другой стороны, при превышении верхнего предела содержания модификаторов вязкость эпоксидной композиции возрастает, а показатели технологичности и простота переработки эпоксидного связующего и препрегов на его основе значительно снижаются. Формируемая уникальная гибридная микроструктура обеспечивает эффективное рассеивание энергии частицами термопластичной смолы и каучука при воздействии распространяющихся трещин, а механизм упрочнения успешно сочетает в себе эффект перекрытия трещин, эффект закрепления трещин, сдвиговую текучесть и поглощение каучуковой фазой энергии за счет пластической и сдвиговой деформации полостей каучуковых наночастиц и кавитации, характерные для традиционной системы с одним компонентом. Таким образом, наблюдается дополнительный эффект упрочнения, в связи с чем требуется гораздо большее количество энергии разрушения и наблюдается более эффективное предотвращение распространения трещин.

Проведены исследования [39] по совместной модификации эпоксидной системы на основе эпоксидной смолы N,N,N',N'-тетраглицидил-4,4'-диаминодифенилметан и отвердителя 4,4'-диамино-дифенилсульфона с использованием фенокси-смолы марки РКНР200 и каучук-содержащего компонента марки KaneAce MX416 (табл. 3, рис. 2).

Как показано на рис. 2а, добавление 10 масс.% фенокси-смолы в эпоксидную композицию формирует микроструктуру, состоящую из фенокси-частиц размером от 0,6 до 1,0 мкм, диспергированных в непрерывной эпоксидной фазе. На рис. 2б показана соответствующая морфология системы эпоксидная смола/каучуковые CSR-частицы (10 масс.%), демонстрирующая равномерное распределение наноразмерных частиц с диаметром около 100 нм по всей эпоксидной фазе после отверждения, характеризующаяся полным отсутствием агломератов. На рис. 2в показана микроструктура, образованная при сочетании фенокси- и каучуковых CSR-частиц в соотношении 5 масс.%/5 масс.%, включенных в отвержденную эпоксидную композицию. При отверждении фенокси-термопласта сначала выделяются очень мелкие правильные частицы из-за увеличения молекулярной массы эпоксидной смолы,

а впоследствии, при достаточно высокой степени отверждения, мелкие частицы фенокси-смолы агрегируют в более крупные, образуя классическую морфологию «море–остров» [41]. Каучуковые же CSR-частицы остаются нерастворимыми на протяжении всего процесса отверждения и в конечном итоге агрегируют по периметру фазы фенокси-смолы (рис. 2в). Сочетание фенокси-смолы и каучуковых CSR-частиц в эпоксидной системе приводит к синергетическому упрочнению, поскольку механизмы упрочнения модификаторами разной химической природы работают вместе. Накопление каучуковых CSR-частиц на периметре частиц фенокси-смолы приводит к обширной кавитации в этой области. Происхождение наблюдаемой синергии объясняется захватом трещин в местах расположения более мягких модифицирующих частиц с дальнейшим рассеиванием, обеспечиваемым кавитацией, благодаря снижению локальных напряжений, что способствует значительной пластической деформации формируемого материала.

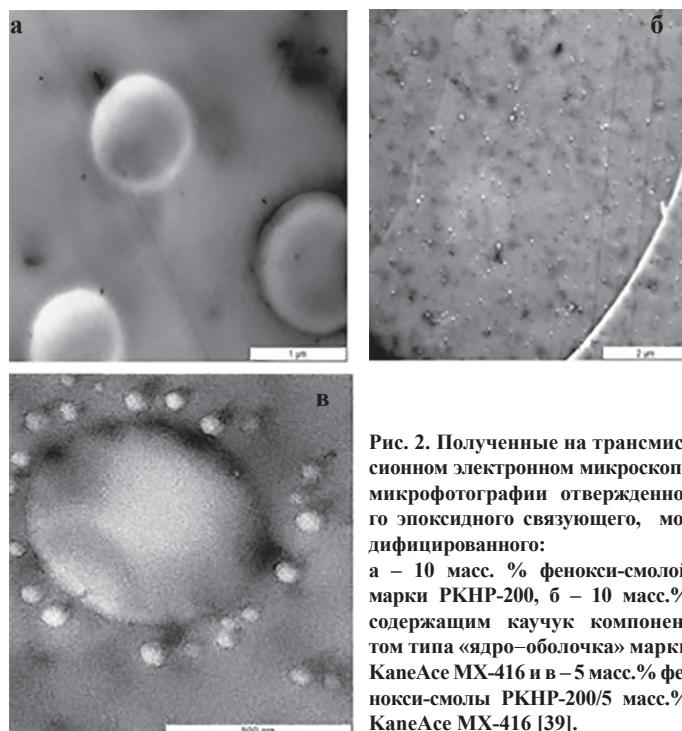


Рис. 2. Полученные на трансмиссионном электронном микроскопе микрофотографии отвержденного эпоксидного связующего, модифицированного:
а – 10 масс. % фенокси-смолой марки РКНР-200, б – 10 масс.% содержащим каучук компонентом типа «ядро–оболочка» марки KaneAce MX-416 и в – 5 масс.% фенокси-смолой РКНР-200/5 масс.% KaneAce MX-416 [39].

Как видно из табл. 3, по сравнению с чистой эпоксидной композицией, добавление только фенокси-смолы или только каучуковых CSR-частиц увеличивает критическую скорость высвобождения энергии деформации (вязкость разрушения G_{1C}) на 73%. При сочетании обоих упрочняющих агентов, особенно в соотношении 5 масс.% фенокси-смолы РКНР-200 / 5 масс.% KaneAce MX-416, критическая энергия разрушения (вязкость разрушения, G_{1C}) увеличивается на 260%, а значение критического коэффициента интенсивности напряжений (трещиностойкость, K_{1C}) улучшается на 182%. Проведенные исследования подтверждают, что синергический эффект упрочнения системы совместно каучуковыми CSR-частицами и термопластичной смолой значительно выше, чем у систем с одним компонентом.

Таблица 3. Характеристики образцов эпоксидной композиции (эпоксидная смола N,N,N',N'-тетраглицидил-4,4'-диаминодифенилметан / отвердитель 4,4'-диаминодифенилсульфон), модифицированной содержащим каучук компонентом типа «ядро–оболочка» (марка KaneAce MX-416), фенокси-смолой (РКНР) и смесью каучук-содержащего компонента (марка KaneAce MX-416) и фенокси-смолой (РКНР) [39].

Наименование показателя	Состав композиции:						
	Без добавок	MX-416 (10 масс. %)	РКНР (10 масс. %)	РКНР/MX-416/ (9,0/1,0 масс. %)	РКНР/MX-416/ (7,5/2,5 масс. %)	РКНР/MX-416/ (5,0/5,0 масс. %)	РКНР/MX-416/ (2,5/7,5 масс. %)
Трещиностойкость, K_{1C} , МПа м ^{0,5} (изменение показателя, %)	0,50	0,68 (37%)	0,70 (40%)	0,80 (60%)	1,01 (102%)	1,41 (182%)	1,02 (104%)
Вязкость разрушения, G_{1C} , Дж/м ² (изменение показателя, %)	148	254 (72%)	255 (73%)	291 (97%)	335 (126%)	533 (260%)	301 (103%)
Температура стеклования, T_g , °C	285	286	283	–	–	–	–

Совместное использование термопластичного (полисульфона) и эластомерного (каучуковые частицы типа «ядро–оболочка») модификаторов с целью достижения синергического эффекта упрочнения и повышения трещиностойкости применялось разработчиками при создании эпоксидного связующего в изобретении [42]. Используемый способ повышения стойкости способствовал формированию упрочняющей системы связующего со сложной структурой, которая позволяет реализовать эффективные механизмы упрочнения и рассеяния энергии роста трещины и достижения показателя трещиностойкости отвержденного связующего $K_{Ic} = 1,910\text{--}2,100 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0.5}$.

Еще одним эффективным путем решения проблемы повышения прочности и надежности разрабатываемого композитного материала может стать модификация армирующего наполнителя, используемого для получения препрега – углеродного волокна, пропитанного связующим, с последующими вариациями его выкладки по форме конечного изделия. Такая модификация может быть достигнута путем уменьшения толщины монослоя наполнителя, а также уменьшением поверхностной плотности препрега при сохранении его прочностных свойств за счет использования известной технологии располнения жгутов (англ. – spread tow), которая дает возможность использовать углеродные пучки с большим количеством филаментов для разработки различных армирующих тканей и лент, а также препрегов для создания композитных материалов, устойчивых к повреждениям. Располнение жгута позволяет получить более тонкую, плоскую структуру волокна, например, пятимиллиметровый высокопрочный (HS) жгут углеродного волокна 12K можно распластать в ленту шириной 25 мм.

С конца 1990-х годов за рубежом традиционно решение задачи по повышению прочности ПКМ осуществляли с применением «сверхлегких» препрегов со сверхнизкой поверхностной плотностью наполнителя ($\sigma \leq 30 \text{ г/м}^2$) [43]. Структура поперечного сечения стандартной жгутовой ткани и располненной жгутовой ткани схематично представлена на рис. 3.

Стандартная ткань из жгута

Располненная ткань из жгута



Рис. 3. Схемы структур поперечных сечений армирующих тканей.

Располнение позволяет регулировать у создаваемых композитов поверхностный вес, сопротивление распространению трещин для улучшения устойчивости к расслоению материала и повреждениям. Располненный жгут содержит более прямые нити, чем те, которые образованы из обычных волокон.

Основными преимуществами создаваемых материалов на основе располненных жгутов и волокон являются:

- более плотная упаковка лент и тканей в изделиях на основе располненных жгутов (рис. 4);

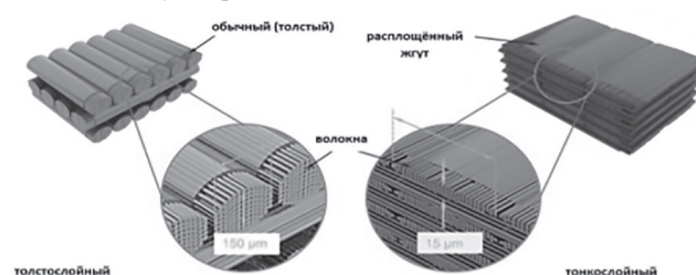


Рис. 4. Структура обычного препрега (толстослойного) и структура тонкослойного препрега.

- улучшенная пропитка полимерным связующим располненного армирующего наполнителя;
- прочность при растяжении ПКМ из тканых материалов на основе располненных жгутов выше;
- в располненных армирующих наполнителях усиливается адгезия между каждой нитью и полимерной матрицей за счет увеличения площади контакта между ними;
- повышенная гибкость и драпируемость препрегов со сверхнизкой поверхностной плотностью позволяет без складок и дефектов укладывать их на сложные криволинейные поверхности и в острые внутренние радиусы, что невозможно при использовании стандартных препрегов;

- низкая поверхностная плотность препрега предоставляет инженеру-конструктору максимальную свободу в управлении толщиной и анизотропией материала – точное его послойное проектирование, что позволяет корректно задавать необходимое количество и ориентацию слоев в каждом сечении изделия, оптимизируя вес и прочность. На рис. 5 показано схематичное регулирование толщины конструкции за счет укладки листов препрега;

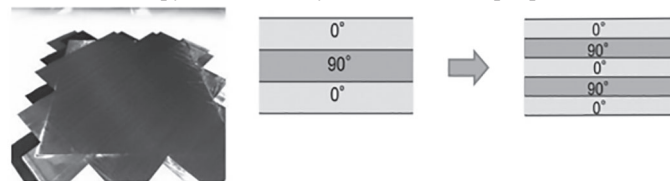


Рис. 5. Регулирование толщины конструкции за счет укладки листов препрега.

- снижение веса конструкции за счет возможности использования минимально необходимого количества армирующего материала в каждом слое исключает избыточный вес, что критически важно для аэрокосмической и спортивной индустрии;
- технологичность при изготовлении многослойных пакетов: препреги со сверхнизкой поверхностной плотностью наполнителя легче поддаются подрезке и точному позиционированию [44];
- в формируемых ПКМ на основе располненных жгутов за счет меньшей толщины слоя снижается концентрация напряжений, вызванная использованием слоев с различной ориентацией, снижается концентрация напряжений, вызванная наличием отверстий, галтелей, полостей и т.д.;
- в создаваемых ПКМ на основе располненных жгутов прочность на сдвиг и вязкость разрушения выше, чем материалов, полученных из традиционных тканей и лент;
- использование тканей и лент на основе располненных углеродных жгутов 12K может заменить традиционные, существенно более дорогие материалы на основе углеродных волокон с низкой линейной плотностью от 3К до 6К.

В настоящее время самый тонкий коммерчески доступный однонаправленный тонкослойный углеродный препрег имеет поверхностную плотность $\sigma = 15 \text{ г/м}^2$ и толщину слоя до 20 мкм, что эквивалентно примерно трем диаметрам углеродного волокна [45].

При реализации комплексной научно-технической программы полного инновационного цикла «Новые композиционные материалы: технологии конструирования и производства», утвержденной распоряжением Правительства Российской Федерации от 4 июля 2023 г., на предприятии АО «Препрег-СКМ» был получен полимерный композиционный материал с повышенной прочностью и устойчивостью к ударным нагрузкам, с использованием приемов физико-химического конструирования эпоксидного связующего марки АСМ 1224, обладающего повышенной вязкостью разрушения ($G_{Ic} = 1,42 \text{ Дж/м}^2$, ГОСТ Р 57994-2017) и трещиностойкостью ($K_{Ic} = 2,1 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0.5}$, ГОСТ Р 57994-2017), а также с использованием располненных армирующих наполнителей. Разработанный способ площения углеродного жгута на созданной установке позволяет получать препреги со сверхнизкой поверхностной плотностью наполнителя ($\sigma \leq 30 \text{ г/м}^2$) и, соответственно, многослойные ПКМ со сложной градиентной структурой.

Полученные свойства созданных ПКМ на основе тонкослойных препрегов с располненным углеродным наполнителем (UMT49S-12K-EP площенное / АСМ 1224, $\sigma = 50 \text{ г/м}^2$) и на основе толстослойных препрегов со стандартным волокном (UMT49S-12K-EP/ АСМ1224, $\sigma = 200 \text{ г/м}^2$) представлены в табл. 4.

Температуру стеклования образцов углепластика определяли методом динамического механического анализа (ДМА) на динамическом механическом анализаторе DMA GABO Eplexor компании NETZSCH-Geratebau GmbH (Германия) при нагревании от 25°C до 250°C со скоростью 5°C/мин в атмосфере воздуха.

Физико-механические характеристики образцов углепластика определяли при температуре $23 \pm 2^\circ\text{C}$ и схеме армирования [0] на универсальной испытательной машине Zwick/Roell Z250 SH All-round-Line (Германия), испытания на сжатие после удара проводили на испытательной электромеханической машине Tinius Olsen серии ST, модификация 300 ST (США). Форма, размеры образцов (h – толщина, b – ширина, L – длина) и скорость испытания были строго

Таблица 4. Физико-механические характеристики образцов углекомпозитных материалов.

Наименование характеристик	Нормативная документация/ параметры испытания	Результат для материалов:		
		UMT49S- 12K-EP/ACM 1224 (1)	UMT49S-12K-EP расплющенное/ ACM 1224 (2)	Квота превос- ходства, %
Поверхностная плотность наполнителя, σ , г/м ²	ГОСТ Р 56796-2015 Размеры образца: 0,10×0,10 м Растворитель: Диметилформамид	200 ± 1	50 ± 1	–
Предел прочности при растяжении [0], σ_+ , МПа	ГОСТ Р 56785-2015 Размеры образцов: (1) $h = 1,35 \pm 0,01$ мм $b = 15,83 \pm 0,01$ мм (2) $h = 1,6 \pm 0,02$ мм $b = 15,04 \pm 0,02$ мм Скорость растяжения: 2,0 мм/мин	2200 ± 110	2350 ± 100	7
Модуль упругости при растяжении [0], E_+ , ГПа		130 ± 4	136 ± 2	5
Относительное удлинение при растяжении [0], ϵ , %		1,7 ± 0,08	1,8 ± 0,09	6
Количество слоев препрега в образце ПКМ для испытания на растяжение, шт.		6	30	–
Прочность при сжатии [0], σ_- , МПа	ГОСТ Р 56812-2015 Размеры образцов: (1) $h = 1,33 \pm 0,01$ мм $b = 11,81 \pm 0,01$ мм (2) $h = 2,09 \pm 0,02$ мм $b = 12,05 \pm 0,02$ мм Скорость нагружения: 1,3 мм/мин	600 ± 38	690 ± 46	15
Модуль упругости при сжатии [0], E_- , ГПа		110 ± 6,3	114 ± 2,4	4
Количество слоев препрега в образце ПКМ для испытания на сжатие, шт.		6	40	–
Прочность при трехточечном изгибе [0], σ_F , МПа	ГОСТ Р 56805-2015- Размеры образцов: (1) $h = 2,25 \pm 0,04$ мм $b = 15,05 \pm 0,03$ мм $L = 100,02 \pm 0,04$ мм (2) $h = 2,16 \pm 0,02$ мм $b = 15,10 \pm 0,06$ мм $L = 100,11 \pm 0,03$ мм Скорость нагружения: 5,0 мм/мин Радиус нагружающего наконечника: 5,0 мм Радиус опор: 2,0 мм Расстояние между опорами: 80 мм	1240 ± 40	1300 ± 35	5
Модуль упругости при трехточечном изгибе [0], E_F , ГПа		114 ± 2	116 ± 3	2
Количество слоев препрега в образце ПКМ для испытания на изгиб, шт.		10	40	–
Предел прочности при межслойном сдвиге, τ_{13} , МПа	ГОСТ Р 57745–2017 Размеры образцов: (1) $h = 2,57 \pm 0,03$ мм $b = 5,23 \pm 0,05$ мм $L = 15,64 \pm 0,11$ мм (2) $h = 5,61 \pm 0,02$ мм $b = 11,32 \pm 0,03$ мм $L = 32,73 \pm 0,06$ мм Скорость нагружения: 1,0 мм/мин Радиус нагружающего наконечника: 3,0 мм Радиус опор: 1,5 мм Расстояние между опорами: (1) – 10,3 мм, (2) – 22,4 мм	58 ± 0,8	70 ± 0,8	20
Количество слоев препрега в образце ПКМ для испытания на межслойный сдвиг, шт.		12	100	–
Прочность при сжатии после воздействия удара, σ_{CAI} , МПа	ГОСТ Р 33495-2015 Размеры образцов: (2) $h = 5,71 \pm 0,03$ мм $b = 100,32 \pm 0,23$ мм $L = 150,73 \pm 0,31$ мм Коэффициент нормирования энергии удара на толщину образца: 6,67 Дж/г	–	240 ± 0,8	–
Количество слоев препрега в образ- це ПКМ для испытания на сжатие после воздействия удара, шт.		–	100	–
Температура стеклования, T_g , °C	ГОСТ Р 57739–2017 Размеры образцов: (1) $h = 2,57 \pm 0,03$ мм $b = 9,98 \pm 0,01$ мм $L = 60,01 \pm 0,10$ мм (2) $h = 2,16 \pm 0,02$ мм $b = 10,01 \pm 0,01$ мм $L = 60,02 \pm 0,08$ мм	150 ± 2	150 ± 2	–

регламентированы соответствующими стандартами испытания (табл. 4).

Полученные результаты испытаний образцов углепластиков демонстрируют тенденцию увеличения прочности при растяжении (на 7%), на сжатие (на 15%) и при межслойном сдвиге (на 20%) более тонкослойных ($\sigma = 50$ г/м²) композитных образцов (табл. 4).

Достоинство тонкослойных препрегов заключается в том, что волокнистый материал низкой плотности ($\sigma = 50$ г/м²) обеспечивает максимальную реализацию прочностных характеристик исходного углеволокна в конечном изделии по сравнению со «стандартными» плотностями ($\sigma = 200$ г/м²). Это обеспечивается однородностью тонкослойных препрегов и минимальной неравномерностью их толщин.

Для достижения такого эффекта использовалась разработанная технология расщепления армирующего волокна непосредственно перед его пропиткой связующим при формировании препрега, в результате чего уменьшилась толщина армирующего волокна и полимерное связующее в достаточной степени заполнило зазоры между отдельными армирующими волокнами. Соответственно, технология эффективного расщепления и распределения пучков армирующих волокон имеет решающее значение для производства препрега, имеющего равномерную толщину, уменьшенные зазоры между волокнами и правильное распределение волокон и связующего. Благодаря этим свойствам возможно обеспечить заданные механические параметры при изготовлении углепластиков, добиться повышения физико-механических характеристик получаемых материалов, снизить стоимость и массу изделий за счет использования расщепленных более «легких» жгутов, уменьшить габаритные размеры.

Заключение

Эффективное упрочнение эпоксидных композиций возможно путем формирования двухфазной микроструктуры за счет использования синергетической системы повышения прочности на основе совместного использования каучуковых компонентов типа «ядро–оболочка» и термопластичной смолы, обеспечивая при этом многомасштабное рассеивание энергии и одновременно повышая прочность, ударную вязкость и общую способность эпоксидной системы и ПКМ на ее основе к пластической деформации без снижения термомеханических характеристик.

Применение перспективных препрегов, в которых расщепленное углеродное волокно использовано в качестве эффективного армирующего наполнителя, обеспечивает повышенную устойчивость к внешней критическим воздействиям, снижает риск катастрофической поломки и выхода из строя создаваемых композитных конструкций при эксплуатации, тем самым повышая надежность и продление срока их службы.

Информация о финансовой поддержке: настоящая публикация подготовлена по результатам научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ, выполненных в рамках соглашения о предоставлении субсидии от 27.02.2025 г. № 075-11-2025-004 при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации

Литература

1. Bascom W.D., Hunston D.L. Fracture of elastomer-modified epoxy polymers // *Advances in Chemistry*. 1989. Vol. 222. P. 135–172. DOI: 10.1021/ba-1989-0222.ch006.
2. Патент № 2543234 Рос. Федерация, МПК C08L 63/00 (2006.01), C08L 63/02 (2006.01), C08L 75/02 (2006.01), C08G 59/50 (2006.01), C09J 163/00 (2006.01). Эпоксидная Композиция: № 2013128563: заявл. 21.06.2013: опубл. 20.02.2015 / Амиров Р.Р., Андрианова К.А., Амирова Л.Р., Бурилов А.Р.; заявитель ФГАОУ ВПО КФУ – 6 с.
3. Патент № WO2005/083002 JP. Epoxy resin composition for fiber-reinforced composite material, prepreg, and fiber-reinforced composite material: № 2006510530: заявл. 02.03.2005: опубл. 17.01.2008 / заявитель Toray Industries – 36 с.
4. Патент № 118325290 CN. An aviation-grade high-strength high-toughness epoxy composite material and preparation method thereof: № 202410751795: заявл. 12.06.2024: опубл. 12.07.2024 / заявитель Taiyuan University of Technology – 15 с.
5. Патент № 9701811 US. Toughened, curable epoxy compositions for high temperature applications: № 14/423 947: заявл. 10.10.2013: опубл. 11.07.2017 / заявитель Blue Cube IP LLC – 9 с.
6. Патент № 2533776 GB. Resin Composition: № 1423157: заявл. 23.12.2014: опубл. 06.07.2016 / заявитель Hexcel Composites Ltd – 29 с.
7. Патент № 2773075 Рос. Федерация, МПК C08L 63/00 (2006.01), C08L 63/04 (2006.01), C09J 163/00 (2006.01), C09J 163/04 (2006.01), C08J 5/24 (2006.01), C08K 3/011 (2018.01). Эпоксидное связующее, препрег на его основе и изделие, выполненное из него: № 2021100509: заявл. 16.02.2021: опубл. 30.05.2022 / Гребенева Т.А., Панина Н.Н., Баторова Ю.А., Чурсова Л.В., Голиков Е.И., Кутергина И.Ю., Байков И.Н.; заявитель АО «Препрег-СКМ» – 11 с.
8. Патент № 2013241479 JP. Curable resin composition: № 2010203521: заявл. 10.09.2010: опубл. 05.12.2013 / заявитель Kaneka Corporation – 17 с.
9. Патент № 2777895 Рос. Федерация, МПК C08L 63/02 (2006.01), C08J 5/24 (2006.01), C08K 7/02 (2006.01), B32B 27/38 (2006.01). Эпоксидное связующее, препрег на его основе и изделие, выполненное из него: № 2021100483: заявл. 13.01.2021: опубл. 11.08.2022 / Гребенева Т.А., Панина Н.Н., Коган Д.И., Чурсова Л.В., Голиков Е.И., Кутергина И.Ю.; заявитель АО «Препрег-СКМ» – 12 с.
10. Патент № 2 513 916 Рос. Федерация, МПК C08L 63/00 (2006.01), C08K 5/41 (2006.01), C08J 5/24 (2006.01). Эпоксидное связующее, препрег на его основе и изделие, выполненное из него: № 2012137431: заявл. 03.09.2012: опубл. 20.04.2014 / Каблов Е.Н., Чурсова Л.В., Хрульков А.В., Бабин А.Н., Коган Д.И., Панина Н.Н., Гуревич Я.М., Ким М.А.; заявитель ФГУП «ВИАМ» – 9 с.
11. Патент № 4811532 JP. Epoxy resin composition for fiber-reinforced composite material, prepreg, and fiber-reinforced composite material: № 2010508137: заявл. 13.01.2010: опубл. 09.11.2011 / заявитель Toray Industries – 30 с.
12. Патент № 2 718 782 Рос. Федерация, МПК C08L 63/00 (2006.01), C09J 163/00 (2006.01), C08J 5/24 (2006.01). Эпоксидное связующее, препрег на его основе и изделие, выполненное из него: № 2019139837: заявл. 06.12.2019: опубл. 14.04.2020 / Панина Н.Н., Чурсова Л.В., Гребенева Т.А., Голиков Е.И., Коган Д.И., Байков И.Н., Кутергина И.Ю., Баторова Ю.А., Лукина А.И.; заявитель АО «Препрег-СКМ» – 13 с.
13. Чурсова Л.В., Панина Н.Н., Гребенева Т.А., Кутергина И.Ю. Эпоксидные смолы, отвердители, модификаторы и связующее на их основе // СПб.: ЦОП Профессия. 2020. 574 с. ISBN 978-5-91884-113-6.
14. Железняк В.Г., Чурсова Л.В. Модификация связующих и матриц на их основе с целью повышения вязкости разрушения // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. №1. С. 47–50. EDN: RUEHDX.
15. Панина Н.Н., Чурсова Л.В., Бабин А.Н., Гребенева Т.А., Гуревич Я.М. Основные способы модификации эпоксидных полимерных материалов в России // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. №9. 2014. С. 9–17. EDN: SMUTRX.
16. Bagheri R., Marouf B.T., Pearson R.A. Rubber Toughened Epoxies: A Critical Review // *Polymer Reviews*. 2009. Vol. 49, Issue 3. P. 201–225. DOI:10.1080/15583720903048227.
17. Chikhi N., Fellahi S., Bakar M. Modification of epoxy resin using reactive liquid (ATBN) rubber // *Eur. Polym. J.* 2002. Vol. 38, Issue 2. P. 251–264. DOI: 10.1016/S0014-3057(01)00194-X.
18. Wise C.W., Cook W.D., Goodwin A.A. CTBN rubber phase precipitation in model epoxy resins // *Polymer*. 2000. Vol. 41. P. 4625–4633. DOI:10.1016/S0032-3861(99)00686-2.
19. Chen D., Li J., Yuan Y., Gao C., Cui Y., Li S., Wang H., Peng C., Liu X., Wu Z. A new strategy to improve the toughness of epoxy thermosets by introducing the thermoplastic epoxy // *Polymer*. 2022. Vol. 240. P. 124518. DOI: 10.1016/j.polymer.2022.124518.
20. Thomas R., Yumei D., Yuelong H., Le Y., Moldenaers P., Weimin Y., Thomas S. Miscibility, morphology, thermal, and mechanical properties of a DGEBA based epoxy resin toughened with a liquid rubber // *Polymer*. 2008. Vol. 49, Issue 1. P. 278–294. DOI: 10.1016/j.polymer.2007.11.030.
21. Qi G., Zhang X., Li B. The study of rubber-modified plastics with higher heat resistance and higher toughness and its application // *Polym. Chem*. 2011. Vol. 2, Issue 6. P. 1271–1274. DOI: 10.1039/C0PY00413H.
22. Mousavi S.R. Toughening of epoxy resin systems using core-shell rubber particles: a literature review // *Journal of Materials Science*. 2021. Vol. 56. P. 18345–18367. DOI: 10.1007/s10853-021-06329-8.
23. Quan D., Ivankovic A. Effect of core-shell rubber (CSR) nano-particles on mechanical properties and fracture toughness of an epoxy polymer // *Polymer*. 2015. Vol. 66. P. 16–28. DOI: 10.1016/j.polymer.2015.04.002.
24. Gardner N., Gupta S., Shukla A., Nolet S. Dynamic Response of Nano-Scale Core-Shell Rubber Toughened Sandwich Composites // *Strain*. 2014. Vol. 50, Issue 6. P. 501–516. DOI: 10.1111/str.12104.
25. Патент № 9701851 US. Core shell rubber modified solid epoxy resins: № 14/425 985: заявл. 13.10.2013: опубл. 11.07.2017 / заявитель Dow Global Technologies LLC – 9 с.

26. Патент № 2934866 FR. Particle of core-shell type containing elastomer core and shell having repeating unit from polymerization of hydrophilic monomer, useful as impact modifier for thermosetting polymer matrix, in composite material as adhesives/epoxy foams: № 0855425: заявл. 05.08.2008: опубл. 12.02.2010 / заявитель Arkema France SA – 26 с.
27. Патент № 2011/015716 WO. Core-shell particles including a hydrophilic monomer shell: № 2009/051555: заявл. 04.08.2009: опубл. 10.02.2011 / заявитель Arkema France SA – 29 с.
28. Патент № 3031108 FR. Composition comprising a multistage polymer, its method of preparation and its use: № 1463306: заявл. 24.12.2014: опубл. 01.07.2016 / заявитель Arkema France SA – 35 с.
29. Патент № 3031106 FR. Multistage polymer composition, its method of preparation, its use and composition comprising it: № 1463308: заявл. 24.12.2014: опубл. 01.07.2016 / заявитель Arkema France SA – 31 с.
30. Патент № 2005-255822 JP. Rubber-reinforced epoxy resin product: № 2004068526: заявл. 11.03.2004: опубл. 22.09.2005 / заявитель Kaneka Corporation – 18 с.
31. Компания Kaneka Corporation: официальный сайт. – 2026. URL: <https://www.kaneka.co.jp> (дата обращения: 18.01.2026). – Текст: электронный.
32. Yoon T., Kim B.S., Lee D.S. Structure development via reaction-induced phase separation in tetrafunctional epoxy/polysulfone blends // J. Appl. Polym. Sci. 1997. Vol. 66, Issue 12. P. 2233–2242. DOI: 10.1002/(SICI)1097-6228(19971219)66:12<2233:AID-APP4>3.0.CO;2-H.
33. Патент № 2655805 Рос. Федерация, МПК C08L 63/00 (2006.01), C08L 63/04 (2006.01), C08G 59/40 (2006.01), C08J 5/24 (2006.01), B32B 27/38 (2006.01), B32B 37/00 (2006.01). Эпоксидное связующее, препрег на его основе и изделие, выполненное из него: № 2017130861: заявл. 31.08.2017: опубл. 29.05.2018 / Коган Д.И., Чурсова Л.В., Гребенева Т.А., Панина Н.Н., Уткина Т.С., Цыбин А.И., Голиков Е.И.; заявитель АО «Препрег-СКМ» – 13 с.
34. Патент № 2718782 Рос. Федерация, МПК C08L 63/00 (2006.01), C09J 163/00 (2006.01), C08J 5/24 (2006.01). Эпоксидное связующее, препрег на его основе и изделие, выполненное из него: № 2019139837: заявл. 06.12.2019: опубл. 14.04.2020 / Панина Н.Н., Чурсова Л.В., Гребенева Т.А., Голиков Е.И., Коган Д.И., Байков И.Н., Кутергина И.Ю., Баторова Ю.А., Лукина А.И.; заявитель АО «Препрег-СКМ» – 13 с.
35. Ma H., Geng P., Xu T., Bandaru A.K., Aravand A., Falzon B.G. Analytical fracture toughness model for multiphase epoxymatrices modified by thermoplastic and carbon nanotube/thermoplastic // Compos. Part A-Appl. Sci. Manuf. 2023. Vol. 177, Issue 3. P. 107948. DOI:10.1016/j.compositesa.2023.107948.
36. Патент № 2718831 Рос. Федерация, МПК C09J 163/02 (2006.01), C08L 63/02 (2006.01), C08J 5/24 (2006.01), B32B 27/38 (2006.01). Эпоксидное связующее, препрег на его основе и изделие, выполненное из него: № 2019132095: заявл. 10.10.2019: опубл. 14.04.2020 / Панина Н.Н., Чурсова Л.В., Гребенева Т.А., Коган Д.И., Брягцев А.А., Голиков Е.И., Пушкарь А.Н.; заявитель АО «Препрег-СКМ» – 15 с.
37. Патент № 2803987 Рос. Федерация, МПК C08L 63/02 (2006.01), C08L 63/04 (2006.01), B32B 27/38 (2006.01), B29B 11/06 (2006.01), C08J 5/24 (2006.01), C08K 5/21 (2006.01). Расплавное эпоксидное связующее, семипрег на его основе и изделие, выполненное из него: № 2022107721: заявл. 23.03.2022: опубл. 25.09.2023 / Каблов Е.Н., Терехов И.В., Ткачук А.И., Донецкий К.И., Караваев Р.Ю., Кузнецова П.А., Любимова А.С.; заявитель НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ – 11 с.
38. Патент № 5565529 JP. Prepreg and carbon fiber reinforced composite material: № 201353439: заявл. 16.07.2013: опубл. 06.08.2014 / заявитель Toray Industries Inc – 68 с.
39. Van Velthem P., Gabriel S., Pardo T., Bailly C., Ballout W. Synergy between Phenoxy and CSR Tougheners on the Fracture Toughness of Highly Cross-Linked Epoxy-Based Composites // Polymers. 2021. Vol. 13. P. 2477. DOI: 10.3390/polym13152477.
40. Wang Z., Lai Y., Xu P., Ma J., Xu Y., Yang X. Synergistic Effects of Liquid Rubber and Thermoplastic Particles for Toughening Epoxy Resin // Polymers. 2024. Vol. 16. P. 2775. DOI: 10.3390/polym16192775.
41. Yu G., Wu P. Effect of chemically modified graphene oxide on the phase separation behavior and properties of an epoxy/polyetherimide binary system // Polym. Chem. 2013. Vol. 5. P. 96–104. DOI:10.1039/C3PY00878A.
42. Патент № 2 854311 Рос. Федерация, МПК C08L 63/02 (2006.01), C08J 5/24 (2006.01). Эпоксидное связующее, препреги на его основе и гибридное изделие, выполненное из них: № 2025132737: заявл. 24.11.2025: опубл. 29.12.2025 / Гребенева Т.А., Панина Н.Н., Чурсова Л.В., Бурмицкий М.С., Байков И.Н., Савельев А.В., Лутошкина А.Е., Пушкарь А.Н., Багинская А.И.; заявитель АО «Препрег-СКМ» – 11 с.
43. Tsai S. W. Thin ply composites // JEC Composites Magazine. 2005. Vol. 42. P. 31–33.
44. Advani S.G., Hsiao K.T. Manufacturing Techniques for Polymer Matrix Composites (PMCs) // Woodhead Publishing, 2012. 512 p. ISBN: 9780857096258.
45. North Thin Ply Technology: официальный сайт. – 2026. URL: <https://www.thinplytechnology.com> (дата обращения: 18.01.2026). – Текст: электронный.