

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

Веверис Алнис Александрович

Структура и свойства термопластичного углепластика с дисперсно-упрочнённой полиэфирсульфон-полиэфиримидной матрицей

2.6.17 – «Материаловедение»

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель: д.ф.-м.н. профессор Калошкин Сергей Дмитриевич

Москва - 2026

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Активное внедрение в промышленность термопластичных полимерных композиционных материалов (ТПКМ) конструкционного назначения, в особенности, термопластичных углепластиков, армированных углеродными волокнами (УВ), обосновано интересом к ним в первую очередь авиационной отрасли, как к материалам, обладающим высокими упруго-прочностными характеристиками при повышенной технологичности относительно термореактивных аналогов, достигаемой за счёт использования передовых производственных технологий – штамповки, вакуумного формования, автоматизированной выкладки, намотки и 3D-печати.

Среди ТПКМ особенно выделяют материалы на основе полиариленов, в первую очередь - полиэфирэфиркетона (ПЭЭК). Его популярность оправдана высокими механическими и теплофизическими характеристиками при исключительной химической стойкости, но при этом ПЭЭК дефицитен, сложен в переработке и дорог в производстве. Последнее создаёт перспективы замены ПЭЭК в применениях, не подразумевающих длительного контакта с агрессивными средами, альтернативными полиариленами, например, полиэфирсульфоном (ПЭСФ) или полиэфиримидом (ПЭИ). Оба этих полимера негорючи, дешевле ПЭЭК, и потому популярны в создании элементов технических коммуникаций воздушного и наземного транспорта.

Сниженные относительно ПЭЭК механические характеристики ПЭСФ и ПЭИ могут быть улучшены за счёт образования их смесей, в которых наблюдается синергетическое взаимодействие компонентов. Получение ПКМ с улучшенными характеристиками за счёт использования матрицы на основе смесей полимеров широко применяется для термореактивных ПКМ, но крайне ограничено в области термопластичных ПКМ. К тому же смеси высокотемпературных термопластов исследованы слабо, что не позволяет производить их подбор по табличным данным.

Растворимость ПЭСФ и ПЭИ в ряде растворителей допускает использование растворных методов как в получении смесей, так и полуфабрикатов ТПКМ, что упрощает проведение лабораторных исследований, но усложняет масштабирование разработанных процессов за счёт влияния остаточного растворителя на свойства материала и высоких требований к обеспечению безопасности. Для масштабирования оправдан переход к суспензионным методам, не связанных с растворителями и, несмотря на отсутствие работ по получению ТПКМ на основе смесей полимеров, обеспечивающих получение полуфабрикатов ТПКМ с такой матрицей в один этап, без дополнительных переделов смешения полимеров.

Находящаяся на стадии активного роста отрасль ТПКМ в России нуждается в высокотемпературных материалах, не требующих применения дефицитного и дорогостоящего ПЭЭК, локализованное производство которого неспособно удовлетворить потребности рынка. Также в отрасли существует запрос на получение полуфабрикатов ТПКМ в новых формах, более пригодных для высокопроизводительных технологий формования. Всё это обосновывает перспективность создания новых ТПКМ за счет внедрения смесей высокотемпературных термопластов в качестве матричного материала. Разработка углепластиков на основе сплавов ПЭСФ-ПЭИ в данном случае перспективна с точки зрения применения передовых методов производства ТПКМ для получения материала с дисперсно-упрочнённой матрицей и высоким уровнем упруго-прочностных характеристик без задействования дорогостоящих и опасных реактивов.

Цель работы:

Разработать новый термопластичный композиционный материал на основе углеродных волокон и полимерных матриц системы полиэфирсульфон-полиэфиримид, включая методы его получения, для достижения повышенных упруго-прочностных характеристик по сравнению с аналогами на основе однофазной матрицы.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Определить характер микроструктуры смесей полиэфирсульфон-полиэфиримид и концентрационные интервалы содержания компонентов, необходимые для получения стабильной во времени мелкодисперсной микроструктуры.

2. Разработать методы получения препрегов и филаментов на основе смесей полиэфирсульфон-полиэфиримид пропиткой волоконных лент растворами полимеров и их водными суспензиями.

3. Провести сравнительный анализ микроструктуры и характеристик материалов в форме препрегов и филаментов, полученных по растворному и суспензионному методам, а также углепластиков на их основе, для определения влияния процесса получения на технологичность и свойства материалов.

4. Определить влияние компонентного состава системы полиэфирсульфон-полиэфиримид на уровень физико-механических характеристик углепластиков, чтобы установить оптимальный с точки зрения свойств компонентный состав матрицы композиционного материала.

5. Решить задачу достижения следующего уровня свойств слоистого углепластика, чтобы считать его конструкционным:

– Модуль упругости при растяжении вдоль направления армирования не менее 100 ГПа.

– Предел прочности при растяжении вдоль направления армирования не менее 1000 МПа.

– Модуль упругости при изгибе вдоль направления армирования не менее 80 ГПа.

– Предел прочности при изгибе вдоль направления армирования не менее 800 МПа.

– Кажущийся предел прочности при межслойном сдвиге не менее 60 МПа.

Научная новизна исследования:

1. Экспериментально определена микроструктура пленок бинарных смесей полиэфирсульфон-полиэфиримид и её зависимость от компонентного состава смеси, определены концентрационные интервалы существования дисперсной микроструктуры при получении смесей осаждением из раствора.

2. Достигнут оптимальный размер частиц дисперсной фазы для смесей полиэфирсульфон-полиэфиримид не превышающий 10 мкм, который обеспечивает эффект дисперсного упрочнения в матрицах полимерных композиционных материалов.

3. Предложенный метод определения точки помутнения смесей полимеров регистрацией проходящего инфракрасного излучения при переменной температуре позволяет зарегистрировать, в том числе, сдвиг полосы пропускания излучения для смеси по мере нагрева.

4. Показана возможность получения термопластичных препрегов на основе смесей полимеров по методу пропитки волоконной ленты водной суспензией порошков полимеров, ранее использованному только для получения препрегов с однофазной матрицей.

5. Модель Водермайера впервые применена для описания процесса пропитки волоконных лент водными суспензиями крупнодисперсных порошков, определены корректировки для учёта реального гранулометрического состава порошка.

6. Впервые получены массивные образцы термопластичных композиционных материалов на основе смесей полиэфирсульфон-полиэфиримид, использование матрицы с дисперсной микроструктурой привело к получению материала с возросшей на 30 % прочностью при межслойном сдвиге при сопоставимом по отношению к материалам с однофазной матрицей уровне других физико-механических характеристик.

Практическая значимость:

1. Определено, что для смесей полиэфирсульфон-полиэфиримид процессы перехода смесей в однофазное состояние происходят при температурах ниже температур переработки чистых полимеров. Следовательно, смеси могут перерабатываться в изделия без необходимости разработки специальных режимов переработки.

2. Определены концентрационные интервалы содержания полиэфиримида менее 10 % и свыше 90 %, в которых смеси полиэфиримид-полиэфирсульфон обладают стабильной во времени мелкодисперсной микроструктурой, сохраняющейся с аналогичной или меньшей дисперсностью в массивных образцах углепластиков и обеспечивающей эффекты дисперсного упрочнения полимерной матрицы.

3. Для углепластиков на основе смесей полиэфирсульфон-полиэфиримид достигнута адгезионная прочность свыше 90 МПа, не уступающая конкурентным материалам на основе других полиариленов и реактопластичных эпоксидных связующих.

4. Разработан метод получения препрегов и филаментов на основе бинарных смесей полиэфирсульфон-полиэфиримид пропиткой углеродных волокон раствором полимеров. Показано, что критическое ограничение для получения массивных образцов из таких препрегов заключается во вскипании остаточного растворителя.

5. Разработан метод получения препрегов и филаментов на основе бинарных смесей полиэфирсульфон-полиэфиримид пропиткой углеродных волокон водной суспензией полимеров. Показано, что ограничение метода состоит в низкой сплошности препрегов, полученных с использованием крупнодисперсных порошков полимеров.

6. Разработан состав конструкционного углепластика на основе смеси высокотемпературных полиариленов, позволяющий достичь повышенного уровня упруго-прочностных характеристик, материал может производиться как в форме однонаправленных препрегов, так и композиционных филаментов.

Положения, выносимые на защиту:

1. Использование двухкомпонентных смесей полиэфирсульфон-полиэфиримид с дисперсной микроструктурой в качестве матрицы термопластичных углепластиков позволяет достичь повышенных физико-механических характеристик за счёт улучшения адгезионного взаимодействия на границе матрица-наполнитель.

2. Создание композиционных материалов на основе системы полиэфирсульфон-полиэфиримид по растворному методу приводит к получению препрегов и филаментов с высокой сплошностью поперечного сечения. Ограничения метода состоят в неравномерном распределении волокон по площади сечения, слабом межфазном взаимодействии и вскипании остаточного растворителя в ходе консолидации.

3. Получение новых композиционных материалов на основе углеродных волокон и смесей полиэфирсульфон-полиэфиримид по суспензионному методу позволяет создавать материалы напрямую из смесей порошков исходных полимеров с уровнем свойств, сопоставимым с аналогами на основе однофазной матрицы, при повышенной сдвиговой прочности.

Апробация работы

Материалы данной работы диссертации были доложены на 5 конференциях:

- X Научно-практическая конференция «Прочность неоднородных структур» - ПРОСТ 2020/21, 20–22 апреля 2021 г., НИТУ МИСИС, г. Москва, Россия.
- XI Научно-практическая конференция «Прочность неоднородных структур» - ПРОСТ 2023, 18–20 апреля 2023 г., НИТУ МИСИС, г. Москва, Россия.
- Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2025», 11–25 апреля 2025 г., МГУ им. М. В. Ломоносова, г. Москва, Россия.
- XXI международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения», 6–11 июля 2025 г., КБГУ им. Х. М. Бербекова, г. Нальчик, Россия.
- Международная научно-техническая конференция по авиационным двигателям «International Conference on Aviation Motors» (ICAM 2025), 1–3 декабря 2025 г., ЦИАМ им. П. И. Баранова, г. Москва, Россия.

Публикации

По материалам диссертационного исследования опубликованы 7 научных статей в рецензируемых журналах, из них 5 входящих в перечень ВАК рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, и 2, входящих в библиографические базы данных цитирования WoS/Scopus.

Степень достоверности

Достоверность основных результатов, положений и выводов диссертации подтверждена использованием в процессе выполнения работы современных апробированных методов исследования полимерной термопластичной матрицы на основе компаунда полиэфирсульфон-полиэфиримид, армирующих углеродных волокон, микроструктуры и физико-механических характеристик полученных пропитанных термопластом волоконных структур и объёмных образцов термопластичных углепластиков – сканирующей электронной микроскопии, микроскопии видимого света, дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрического анализа, а также стандартизованными методами испытания физических и физико-механических характеристик массивных образцов волокнистых композиционных материалов.

О достоверности основных результатов работы также свидетельствует повторяемость результатов экспериментов, высокая оценка представленных данных на профильных конференциях. Текст диссертации и автореферата проверен на отсутствие заимствований с помощью платформы «Антиплагиат» (<http://antiplagiat.ru>).

Личный вклад

Личный вклад автора состоит в анализе литературных источников, изготовлении и подготовке образцов, проведении исследований их микроструктуры и свойств, а также в обработке и систематизации полученных результатов. Постановка цели и задач, обсуждение научных результатов и формулировка выдвигаемых на защиту положений проведены совместно с научным руководителем.

Характеристики образцов препрегов и ТПКМ системы ПЭЭК-УВ являются результатом, полученным совместно с коллективом Композитного дивизиона ГК «Росатом».

Предложенный в работе метод спектроскопии пропускаемого образцом света видимого и инфракрасного диапазонов при сканировании по температуре, является результатом, полученным совместно с коллективом ФГУП «НИИ ПМТ».

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы исследования, показана степень ее разработанности, определены цель исследований и задачи, решение которых необходимо для ее достижения, сформулированы научная новизна, практическая значимость работы, сформулированы положения, выносимые на защиту, представлена степень достоверности и апробация результатов.

В первой главе представлен аналитический обзор литературных источников, посвященный технологическим процессам получения однонаправленно-армированных термопластичных углепластиков на основе различных полиариленов. Обозначено, что основными коммерческими формами ТПКМ являются полуфабрикаты (препреги и филаменты) с однонаправленным армированием. Отмечена проблема избыточной стоимости ПЭЭК, не связанной с уровнем его характеристик, и перспективность его вытеснения другими термопластами, наподобие ПЭСФ и ПЭИ, из применений, не требующих высокой химической стойкости. Разобраны результаты известных работ по получению ТПКМ на основе ПЭСФ и ПЭИ, включая технологические режимы переработки. На примере ряда источников показано, что возможно улучшение их свойств образованием смесей ПЭСФ-ПЭИ, ранее не применявшихся как матрицы ТПКМ. Рассмотрены основные технологические подходы получения термопластичных препрегов, показана актуальность использования растворных процессов для лабораторного получения образцов. В отдельности разобран подход суспензионной пропитки, включая известную из публикаций модель Водермайера, описывающий процесс пропитки как внедрения частиц между армирующими волокнами. Указан ключевой недостаток модели в отличие учёта реального гранулометрического состава суспензий. С точки зрения изготовления образцов ТПКМ из препрегов обосновано как наиболее рациональное применение в ходе разработки материала подхода горячего прессования. По итогам аналитического обзора подробно сформулированы цели и задачи диссертационной работы и уточнен план работ для их решения.

Во второй главе, носящей преимущественно методический характер, описаны использованные в работе материалы и методы экспериментальных исследований.

Основными материалами для образования полимерных матриц ТПКМ в работе выступали ПЭЭК марки 50П, ПЭСФ марок Е 2020 Р и Е200РР, а также ПЭИ марки 1000 Р, все в форме крупнодисперсных порошков со средним размером частиц порядка 100 мкм. Матрицей сравнения выступало эпоксидное связующее (ЭП) марки ЭПС-П-316. В качестве общего растворителя для ПЭСФ и ПЭИ использовался N-метилпирролидон (НМП), выбор которого обусловлен частым применением в ряде публикаций, а также отсутствием специфических взаимодействий с полимерами, известных для растворов полимеров в галогенированных растворителях. Вспомогательными веществами для разработки суспензионного метода, выступали поверхностно-активные вещества (ПАВ), включая додецилсульфат натрия (СДС), диоктилсульфосукцинат натрия (ДОСС), трет-октилфениловый эфир полиэтиленгликоля-10 (ТХ100) и стеариловый эфир полиэтиленгликоля-100 (С100). Модификацию суспензий для проверки применимости ряда известных подходов к крупнодисперсным порошкам полиариленов проводили модифицированными полидиметилсилоксанами (МПДМС), полиакрилатом натрия (ПААС) и полиэтиленгликолем-1000 (ПЭГ1000). Армирующий наполнитель в работе был представлен УВ в форме некрученных комплексных нитей (жгутов) марок УМТ49-12К (предел прочности 4,9 ГПа, модуль упругости 260 ГПа, линейная плотность 760 г/км, 12 тысяч элементарных нитей) и УМТ42-3К (предел прочности 4,2 ГПа, модуль упругости 260 ГПа, линейная плотность 200 г/км, 3 тысячи элементарных нитей) производства Композитного дивизиона ГК «Росатом».

Растворы полимеров получали внесением навесок сухого полимера в горячий растворитель с последующей выдержкой при непрерывном перемешивании якорной

мешалкой. Смеси растворов получали механическим смешением при линейной скорости вращения мешальника-фрезы 2 м/с. Образцы смесей полимеров в форме плёнок получали сушкой при 105 °С в течение не менее 8 ч. Получение и испытание образцов микрокомпозитов для проведения испытаний на определение межфазной адгезионной прочности производилось с использованием комплекса Textechno FIMATEST согласно методу, предложенному производителем оборудования, по режиму, специально подобранному для ПЭСФ, ПЭИ и их смесей. Получение филаментов, однонаправленных препрегов и массивных образцов ПКМ являются результатами разработок и подробно рассмотрены в главах 4, 5, 6 и 7.

Исследования микроструктуры материалов в работе производились методами оптической и сканирующей электронной микроскопии с применением микроскопов Olympus BX51 и Tescan Vega 3 соответственно.

Показатель текучести расплава (ПТР) чистых полимеров и их смесей измерялся согласно стандарту «ГОСТ 11645. Пластмассы. Методы определения показателя текучести расплава термопластов» с использованием экструзионного пластометра.

Температура стеклования для смесей полимеров определялась согласно стандарту «ГОСТ Р 55135. Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Часть 2. Определение температуры стеклования» с использованием калориметра Netzsch DSC 214 Polyma.

Измерение объемной плотности образцов производилось по стандартам:

– ГОСТ Р ИСО 1119 «Волокно углеродное. Методы определения плотности» для предварительных испытаний углеродных волокон;

– ГОСТ 15139 «Пластмассы. Методы определения плотности (объемной массы)» для полимерных пленок и гранул;

– ГОСТ Р 57713 «Композиты полимерные. Методы определения плотности и относительной плотности по вытесненному объёму жидкости» для филаментов и массивных ТПКМ.

Механические испытания образцов филаментов производились согласно стандарту «ГОСТ Р ИСО 10618. Волокно углеродное. Метод определения механических свойств пропитанных смолой нитей при растяжении» с использованием универсальной испытательной машины Zwick/Roell модели Z010 с нормализацией на экспериментально определенную долю армирования. Механические испытания массивных образцов ПКМ производились для образцов с укладкой волокон вдоль основной оси образца (0°) с использованием универсальных испытательных машин Zwick/Roell моделей Z010 и Z250 соответственно стандартизованным методикам:

– ГОСТ Р 56785. Композиты полимерные. Метод испытания на растяжение плоских образцов;

– ГОСТ Р 56810. Композиты полимерные. Метод испытания на изгиб плоских образцов;

– ГОСТ Р 57745. Композиты полимерные. Определение предела прочности при межслойном сдвиге ламинатов методом короткой балки.

Механические свойства при растяжении и изгибе, как пропорциональные доли армирующего наполнителя, были подвергнуты нормировке согласно стандарту «ГОСТ Р 57865. Композиты полимерные. Нормализация физико-механических свойств, зависящих от влияния армирующего наполнителя».

В третьей главе представлены результаты исследований фазового состава и превращений в бинарных смесях ПЭСФ-ПЭИ. Показано, что при получении плёнок смесей сушкой из растворов, часть составов визуальна однородна и опалесцирует в то время, как другая часть составов отчётливо гетерогенна, что приведено на рисунке 1.

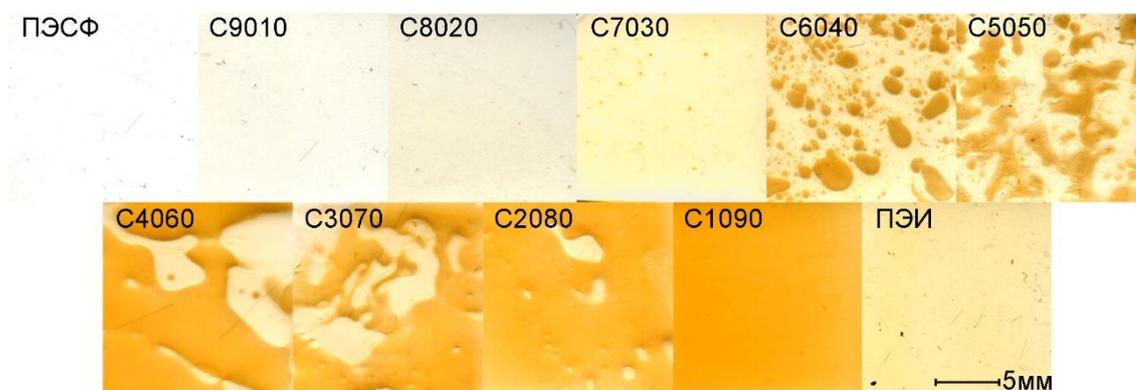


Рисунок 1 – Морфология плёнок смесей ПЭСФ-ПЭИ в отражённом свете. Здесь и далее в работе все образцы смесей обозначены как СХХУУ, где С – смесь, ХХ – массовое содержание ПЭСФ в %, УУ – массовое содержание ПЭИ в %

Как следует из рисунка 1, при учёте того, что при таком способе получения образцов, расслоение происходит наиболее полно, смеси с массовым содержанием ПЭИ 10–30 % и 90 % можно отнести к «критическим», то есть, сохраняющим дисперсную микроструктуру в ходе глубокого расслоения. Более того, гетерофазность смеси, полученной таким способом, указывает на существование верхней критической температуры растворения.

Полученные результаты были сопоставлены с данными термодинамического расчёта, основанными на модели Флори-Хаггинса и известной из литературного источника критического значения энтальпии смешения, составлявшее 41,86 мДж/моль. В результате расчёта была получена диаграмма, приведенная на рисунке 2.

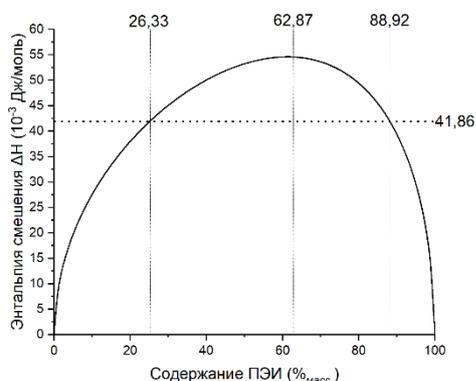


Рисунок 2 – диаграмма зависимости энтальпии смешения от массовой доли ПЭИ с отмеченными критическими значениями.

Приведенная на рисунке диаграмма указывает на существование концентрационного интервала самопроизвольного расслоения смесей в интервале массового содержания ПЭИ от 26 до 89 % включительно, что приблизительно соответствует выводам из морфологии полученных плёнок.

При оптической микроскопии на просвет показано, что все полученные смеси имели дисперсную микроструктуру, несмотря на существование крупных областей с преобладанием одной из фаз, что отражено на рисунке 3.

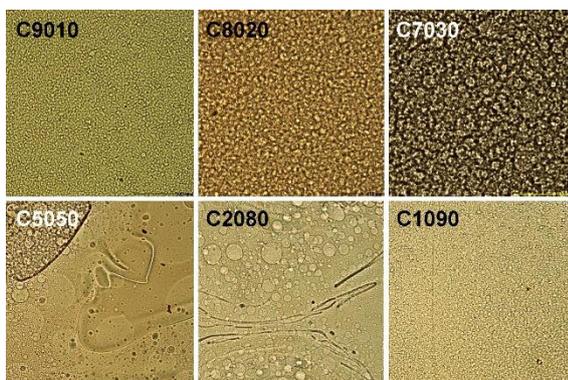


Рисунок 3 - Микрофотографии плёнок смесей ПЭСФ-ПЭИ различного состава, 10-кратное увеличение, съёмка на просвет

При рассмотрении образцов со 100-кратным увеличением, было обнаружено, что размер дисперсных включений коррелирует с компонентным составом смеси, что приведено на рисунках 4–5.

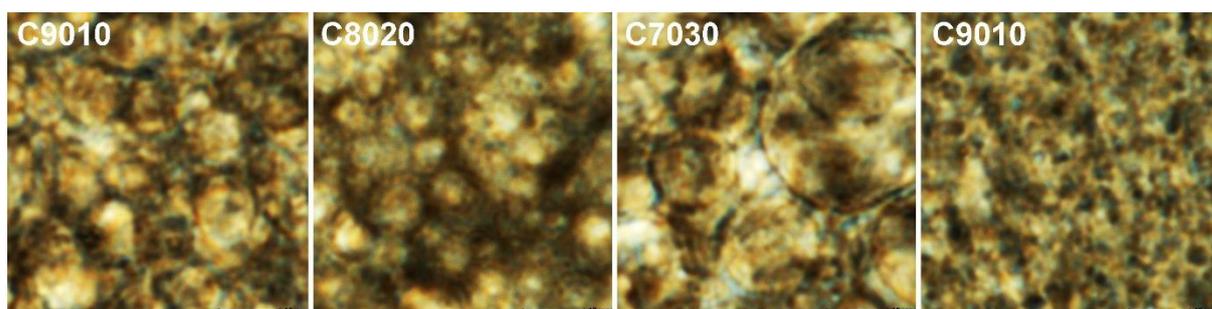


Рисунок 4 –Микрофотографии плёнок смесей ПЭСФ-ПЭИ различного состава, 100-кратное увеличение, съёмка на просвет

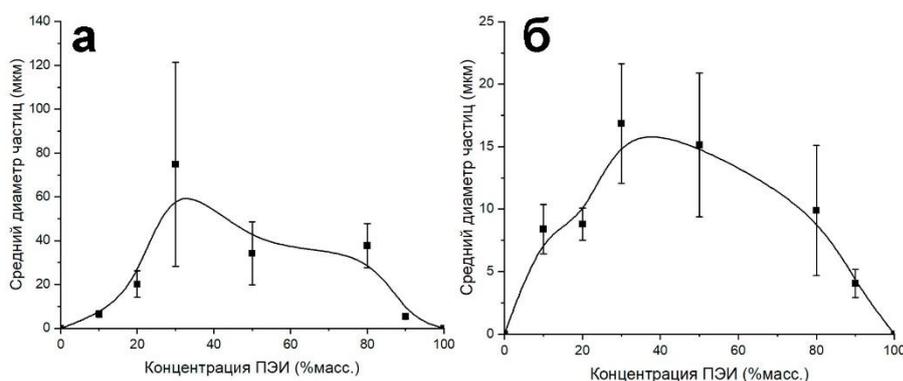


Рисунок 5 – Диаграмма зависимости размера включений в плёнках смесей ПЭСФ-ПЭИ от компонентного состава, определенный при 10- (а) и 100-кратном (б) увеличении

Таким образом, критерию для обеспечения дисперсного упрочнения в смесях, состоящему в размере дисперсной фазы не более 10 мкм, соответствовали только смеси С9010 и С1090, обладавшие средними размерами включений в 8,5 и 4,0 мкм соответственно.

При измерении температур стеклования смесей было обнаружено, что только смеси с массовым содержанием ПЭИ в 10 и 90 % обладали одной регистрируемой температурой стеклования, при этом, сниженной по отношению к чистому полимеру, как показано на рисунке 6.

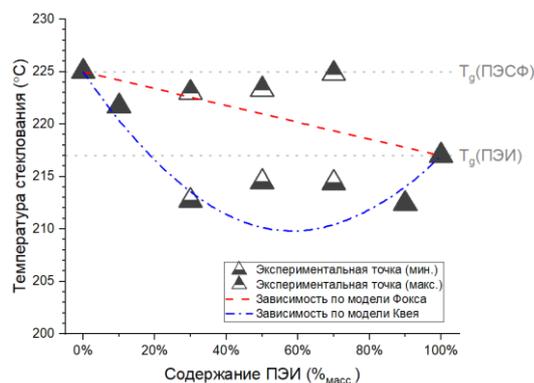


Рисунок 6 – Полученные температуры стеклования смесей ПЭСФ-ПЭИ, пунктирными линиями приведены аналитически полученные зависимости по моделям Фокса и Квея

Наличие двух температур стеклования в большинстве полученных смесей говорит о прохождении в них процессов расслоения, подтверждая результаты исследования микроструктуры. Сдвиг переходов стеклования для части смесей указывает на существование в них аномалии стеклования и наличие в них межкомпонентного взаимодействия с преобладанием конформационно-энтропийного характера. Этот характер взаимодействия подтверждается нелинейностью зависимости плотности от компонентного состава для смесей, полученных осаждением из раствора, что отражено на рисунке 7.

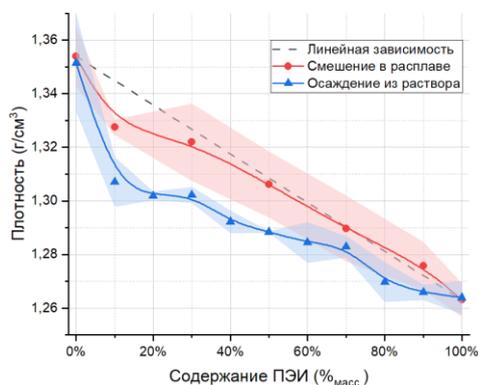


Рисунок 7 – Диаграмма зависимости объемной плотности смесей ПЭСФ-ПЭИ от компонентного состава, для образцов, полученных разными методами

Повышенная плотность образцов, полученных смешением в расплаве, оправдана высокой скоростью охлаждения и очень низким приложенным сдвиговым напряжением, так как образцы были получены в экструзионном пластометре при измерении показателя текучести расплава (ПТР), результаты чего представлены на рисунке 8.

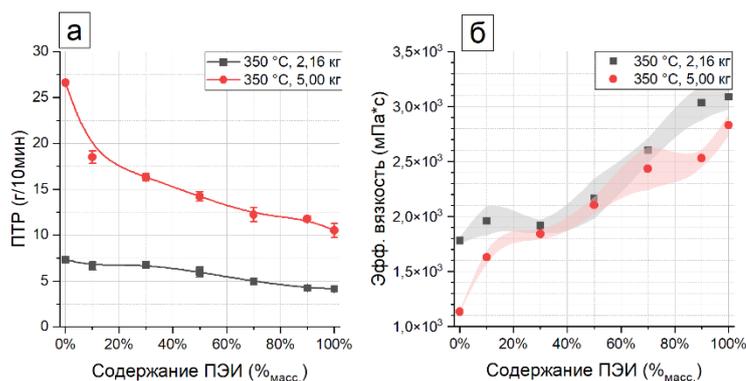


Рисунок 8 – диаграммы зависимости ПТР (а) и эффективной вязкости расплава (б) от компонентного состава смеси при различных нагрузках на поршень

При этом практически линейная зависимость ПТР от компонентного состава смесей указывает на то, что расплав при температуре испытания в 350 °С однофазен и в смеси не наблюдаются эффекты инкапсулирования дисперсной фазы. То, что температура перехода смесей в однофазное состояние находится ниже типовой температуры переработки чистых материалов порядка 350–380 °С, подтверждено с использованием новой методики определения температуры помутнения определением интенсивности прошедшего через образец пучка инфракрасного излучения при варьировании температуры, как показано на рисунке 9.

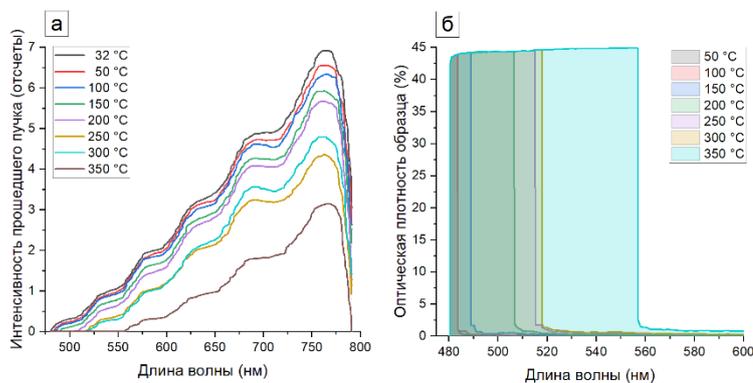


Рисунок 9 – диаграммы зависимости интенсивности прошедшего пучка (а) и оптической плотности (б) от длины волны при различных температурах для образца состава С9010

Так, для образца С9010 температура просветления составила порядка 300 °С, при которых наблюдается наибольшая интенсивность прошедшего пучка по отношению к измеренным при 250 и 300 °С. Помутнение образца при дальнейшем нагреве связано с процессами термической деструкции полимера из-за остаточного растворителя.

Для оценки эффективности применения смесей ПЭСФ-ПЭИ как материала матрицы в углепластиках, было проведено измерение адгезионной прочности в микрокомпозитах на основе УВ и смесей ПЭСФ-ПЭИ по методу вытягивания волокна из капли полимера (pull-out), результаты испытаний приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты испытаний микрокомпозитов на основе ПЭСФ, ПЭИ и их смесей методом Pull-Out

Характеристика	Матрица			
	ПЭСФ	С9010	С1090	ПЭИ
Локальная адгезионная прочность при межфазном сдвиге, МПа	74,3±21,2	94,8±5,4	92,1±13,4	98,1±12,5
Фактическая глубина погружения, мкм	78,4±18,4	71,5±4,5	68,9±5,0	71,7±4,4

Таким образом, использование смесей ПЭСФ-ПЭИ в качестве матриц термопластичных углепластиков перспективно, а внесение даже 10 % ПЭИ по массе приводит к повышению локальной адгезионной прочности при межфазном сдвиге на более чем 20 %, до значений, сопоставимых с таковыми для чистого ПЭИ. Полученные значения сопоставимы с адгезионной прочностью углепластиков на основе прочих полиариленов, включая ПЭЭК и ПФС – более того, они сопоставимы со значениями, полученными для расплавных эпоксидных связующих, широко используемых в формировании ПКМ авиационного назначения, что приведено на рисунке 10.

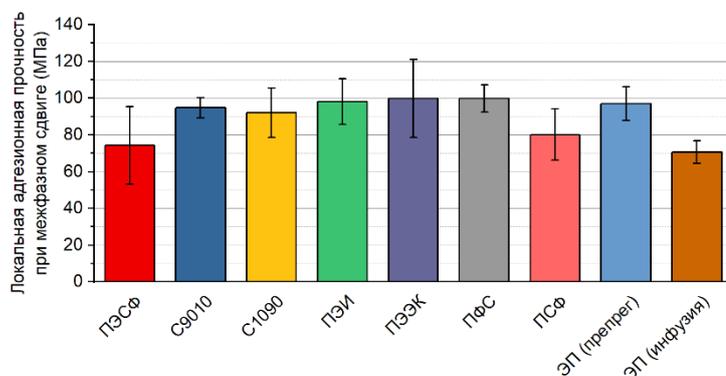


Рисунок 10 – Сравнительная диаграмма локальной адгезионной прочности при межфазном сдвиге для микрокомпозитов на основе УВ UMT49-12K

В четвёртой главе представлены результаты разработки растворного метода пропитки волокон для получения полуфабрикатов ТПКМ в форме филаментов и препрегов. Основой разработанного метода выступила методика, устанавливаемая стандартом «ГОСТ Р ИСО 10618. Волокно углеродное. Метод определения механических свойств пропитанных смолой нитей при растяжении». Материалы получали в периодическом режиме при постоянной скорости протяжки 3 м/мин с использованием калибровочной фильеры круглого сечения, схема метода приведена на рисунке 11.

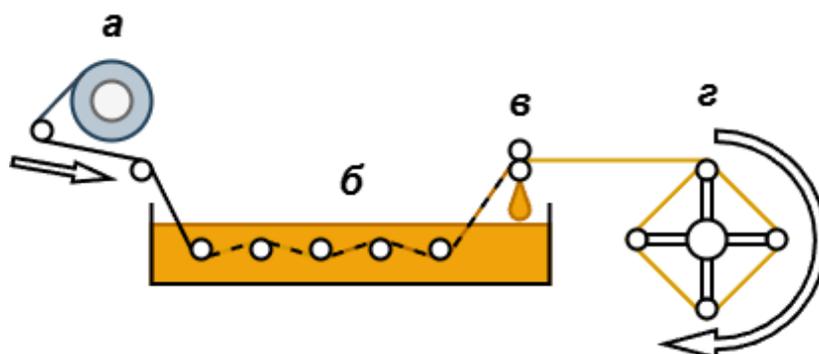


Рисунок 11 – Принципиальная схема процесса получения филаментов, использовавшегося в работе, состоящая из подачи волокна (а), протягивания волокна через ванну с раствором полимера и гребёнкой (б), отжима избытка раствора полимера на фильере (в) и спиральной намотки пропитанного жгута на рамку (г)

Для прогнозирования объемной доли волокна в филаментах был предложен расчётный метод, описываемый формулой 1.

$$V_f = \frac{S_f}{S_f + V_m^{p-p}(S_s - S_f)} \quad (1)$$

где V_f – объемная доля армирующих волокон;
 S_f – площадь поперечного сечения волоконной нити, мм²;
 S_s – площадь поперечного сечения отверстия фильеры, мм²;
 V_m^{p-p} – объемная доля полимера в растворе.

Согласно разработанному методу, были получены филаменты с различным содержанием армирующего наполнителя, составляющим не менее 60 %, расхождение с расчётным содержанием волокна для бездефектных образцов составило менее 5%. Показано, что оптимальным относительно предложенного метода является применение фильер диаметром 1,3–1,5 мм и растворов с массовым содержанием полимера 25 %, как

приводящих к получению образцов с наиболее округлым поперечным сечением, что отражено на рисунке 12.

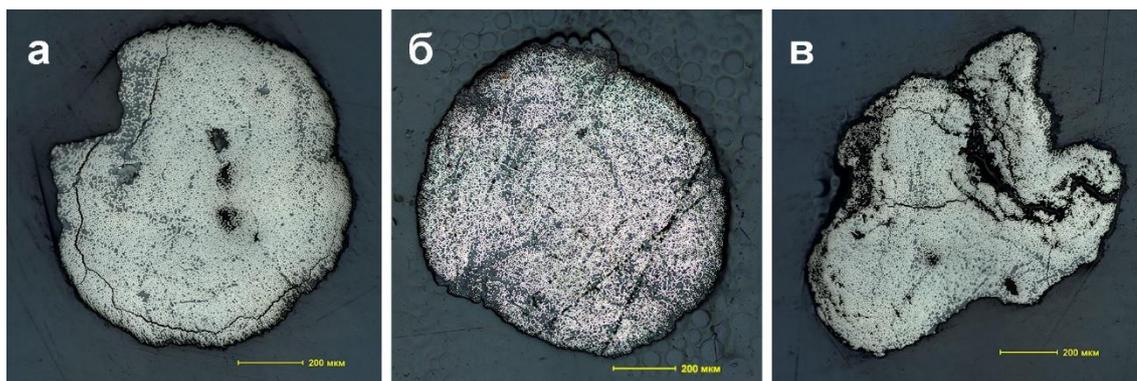


Рисунок 12 – Микрофотографии поперечного сечения филаментов, полученные пропиткой углеволоконного жгута 20 % (а), 25 % (б) и 30 % (в) раствором ПЭСФ, 10-кратное увеличение

При испытаниях на определение характеристик на растяжение, филаменты на основе смеси С1090, содержавшие около 62 % волокна по объему, показали предел прочности $2,71 \pm 0,17$ ГПа при модуле упругости 179 ± 1 ГПа, что, при приведении на сечение волокна, соответствует более чем 90 % реализации его упруго-прочностных свойств. Это является максимально достижимыми для таких ТПКМ характеристиками.

Для подтверждения возможности формирования ТПКМ из филаментов, методом горячего прессования был получен образец габаритами 80x30x3 мм с объемной плотностью $1,61 \pm 0,01$ г/см³, что свидетельствует о содержании пустот менее 1 %. Полученный образец обладал высокой однородностью поперечного сечения, микрофотография которого приведена на рисунке 13.



Рисунок 13 – Микрофотография поперечного сечения массивного образца ТПКМ из филаментов, 10-кратное увеличение.

При этом прессование из филаментов затруднено потерей ориентации округлых стержней в ходе прессования, и бесперспективно для дальнейшего масштабирования. Поэтому было принято решение о переходе к получению однонаправленных безутковых препрегов методом спиральной намотки пропитанной ленты на барабан, широко известному из литературных источников, и продемонстрированного на рисунке 14.

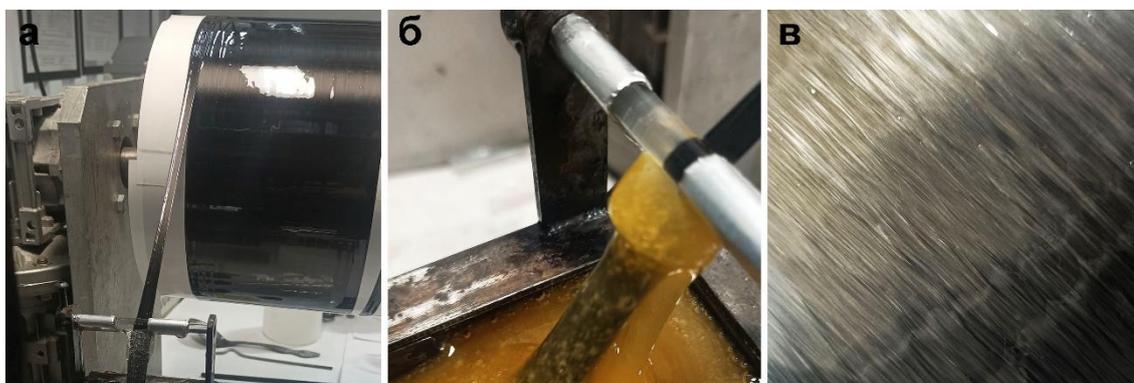


Рисунок 14 – Процесс получения препрегов спиральной намоткой: процесс намотки (а), пузырьки воздуха в растворе смеси С1090 (б), поверхность препрега с пузырьками воздуха на основе смеси С1090 (в)

Для всех материалов использовалась одна фильера с зазором 0,3 мм и шириной значительно больше, чем ширина жгута в 6,3 мм. Так как повышение скорости намотки с использованием плоскощелевой фильеры не приводило к образованию дефектов и обрыву жгута, скорость намотки была повышена до 5 м/мин. Таким образом были получены образцы препрегов, свойства которых приведены в таблице X.

Таблица 2 – Свойства однонаправленных препрегов, полученных по растворному методу

Параметр	Полимер матрицы			
	ПЭСФ	С9010	С1090	ПЭИ
Поверхностная плотность армирования, г/м ²	119,7±0,6			
Поверхностная плотность препрега, г/м ²	263,2±31,2	237,1±8,3	221,2±5,2	255,6±15,4
Содержание полимера, % _{масс.}	54,5±4,9	49,5±4,9	45,9±4,9	53,2±5,3
Содержание волокна, % _{об.}	39,8±4,3	44,1±1,6	47,2±1,1	39,9±2,4

Образцы полученных препрегов были подвергнуты анализу микроструктуры поперечного сечения, фотографии фрагментов приведены на рисунке 15.

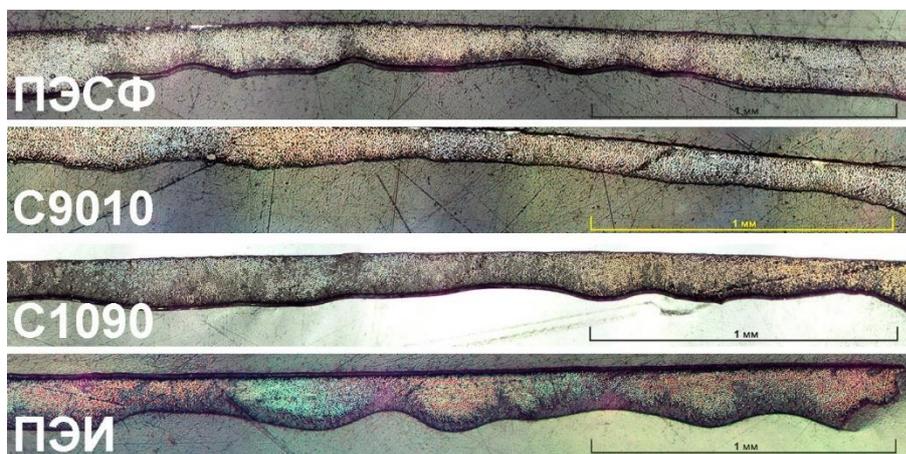


Рисунок 15 – Микрофотографии поперечного сечения препрегов, полученных по растворному методу

Как следует из рисунка 14, для всех четырёх серий препрегов присуща толщина 120–350 мкм и равномерное распределение волокон в полимерной матрице, за исключением существования слоя чистого полимера толщиной до 40 мкм как следствия перераспределения полимера в объеме материала в ходе намотки. Для препрегов на основе ПЭИ отмечено частичное осаждение в ходе намотки из-за контакта с атмосферной влагой и наличие пор до 120 мкм диаметром, что связано с затруднением отвода растворителя из-за появления барьерной пленки из осажденного полимера.

Дополнительно была проведена СЭМ образцов препрега на основе ПЭИ, показавшая слабое межфазное взаимодействие в препреге, выраженное в отслоении волокон от матрицы без следов когезионного разрушения, что связано с молекулярно-массовой сегрегацией при осаждении полимера и проиллюстрировано на рисунке 16.

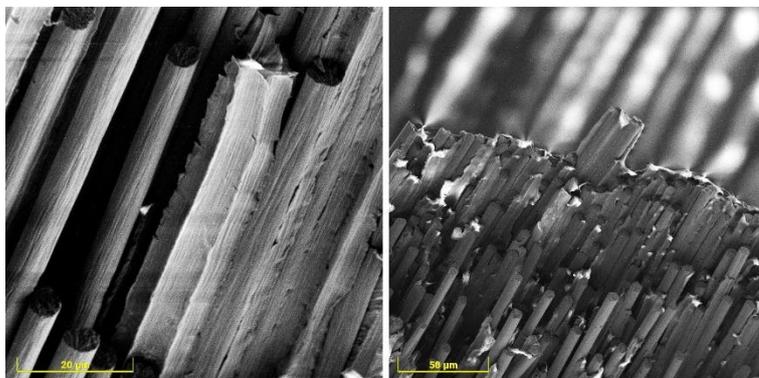


Рисунок 16 – СЭМ-микрофотографии поверхностей излома препрега на основе ПЭИ

В ходе экспериментов по горячей консолидации массивных образцов ТПКМ из препрегов, полученных по растворному методу, показано, что критическим недостатком метода является остаточный растворитель в препрегах, разлагающийся при температурах ниже температур прессования и приводящий к вскипанию полимера. Тем не менее, эффективность создания ТПКМ на основе смесей ПЭСФ-ПЭИ была показана на малогабаритных образцах с тканым армированием, где получен прирост прочности при изгибе свыше 15 % относительно аналога на основе чистого ПЭСФ.

Таким образом, было показано, что растворный метод применим для получения материалов на основе смесей ПЭСФ-ПЭИ, но его ключевой недостаток не позволяет масштабировать метод для получения массивных образцов ТПКМ, из-за чего было принято решение о переходе к суспензионному процессу получения препрегов.

В пятой главе представлен процесс разработки метода получения однонаправленных безутковых препрегов пропиткой волоконных лент из водной суспензии порошков полимеров. Предварительный гранулометрический анализ выбранных порошков показал, что они обладают значительным разбросом размеров частиц, что представлено на рисунке 17.

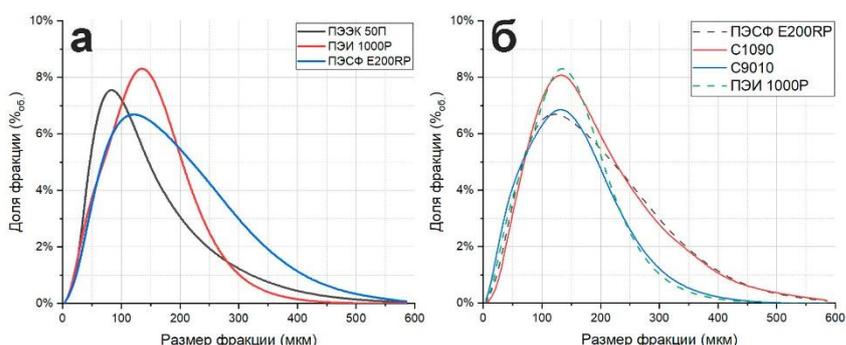


Рисунок 17 – Дифференциальный гранулометрический состав исходных порошков (а) и их смесей (б)

Исходя из этого, применимость к процессу пропитки водными суспензиями таких порошков модели Водермайера, основанной на медианном значении, ограничена. Предложены корректирующие параметры к модели Водермайера для учёта реального гранулометрического состава порошка, заключающиеся в отдельном расчёте оптимальной концентрации суспензии для каждой выделенной фракции порошка с последующим суммированием полученных концентраций с учётом доли фракции в порошке, как указано в формуле X:

$$c_{opt} = \sum_{i=0}^n \left(x_i \cdot \frac{1000 \cdot V_{p,i} \rho_m}{V_{free,i}} \right) \quad (X)$$

где x_i – объёмная (массовая) доля частиц с диаметром i мкм в порошке;

$V_{p,i}$ – объём частицы диаметром i , мкм³;

ρ_m – объёмная плотность полимера, г/см³;

$V_{free,i}$ – свободный объём гексагональной элементарной ячейки, образуемой внедрением частицы диаметром i между тремя углеродными волокнами, мкм³.

Экспериментальные работы по разработке метода осуществлялись с использованием специально модифицированной для этого существующей лабораторной установки, принципиальная схема процесса пропитки приведена на рисунке 18:

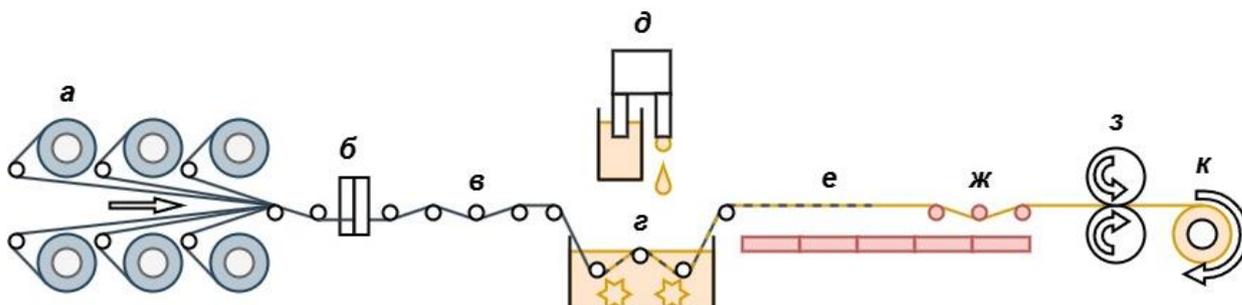


Рисунок 18 – Принципиальная схема суспензионного метода: (а) выдача жгутов, (б) контроль поверхностной плотности, (в) объединение жгутов в ленту, (г) пропускание жгутов через суспензию, (д) дозирование суспензии, (е) удаление воды, (ж) спекание полимера, (з) протяжка волокна, (к) намотка готовой ленты

При разработке метода использовался ПЭЭК как модельный материал, для образования суспензии экспериментально подобран ПАВ в качестве 0,1 % СДС от общей массы суспензии. Эксперименты по модификации суспензии показали, что МПДМС в качестве пеногасителя эффективен только для СДС, стабилизация водной суспензии крупнодисперсного ПЭЭК стерическим затруднением по методике из литературного источника неэффективна, но эффективна стабилизация за счёт внесения ПААС в количествах 0,05 % от массы суспензии. При этом, загущенная суспензия не позволяет создать ленту с требуемым содержанием полимера.

Для процесса пропитки водной суспензией ПЭЭК экспериментально определены зависимости объёмной доли волокна в препреге от концентрации полимера в суспензии и скорости протяжки волокна, представленные на рисунке 19.

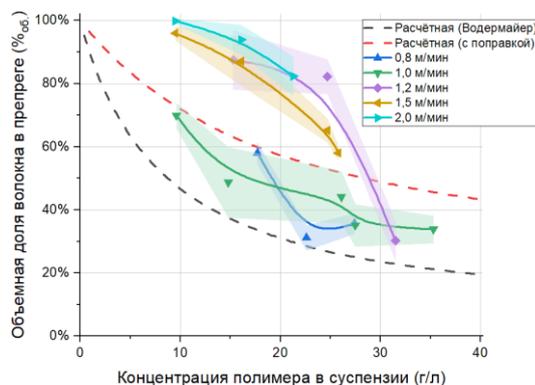


Рисунок 19 – Экспериментальные зависимости объемной доли волокна от концентрации ПЭЭК в суспензии при разных скоростях протяжки

Как следует из рисунка 19, исходная модель Водермайера соответствует минимальной объемной доле волокна в препреге, модель с предложенными параметрами – максимальной, что связано с тем, что механизмы пропитки для крупных фракций и мелких отличаются, а внедрение единичных частиц между волокнами происходит связано. Для обеспечения стабильной пропитки были проведены эксперименты с постоянным дозированием суспензии, показавшие, что суспензия, уносимая волокном, значительно более концентрирована, чем суспензия в ванне. Диаграммы распределения доли волокна по длине ленты приведены на рисунке 20.

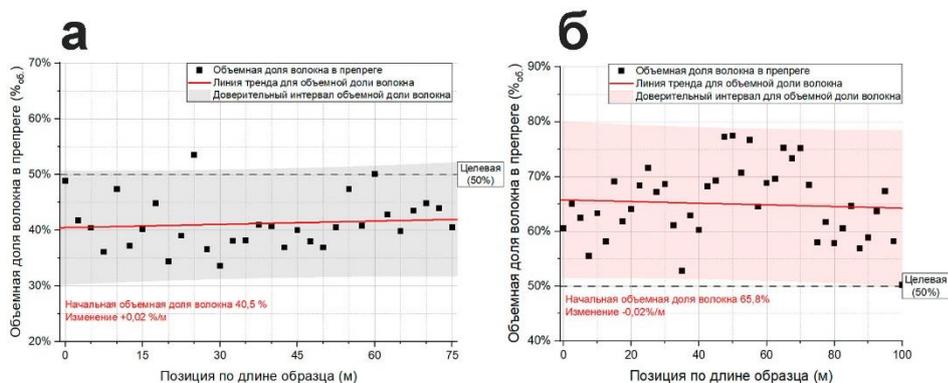


Рисунок 20 – Распределение объемной доли волокна по длине препрегов на основе ПЭЭК (а) и ПЭИ (б)

По разработанному методу было получено четыре серии однонаправленных препрегов, свойства которых приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Свойства препрегов, полученных по суспензионному методу

Параметр	Состав матрицы				
	ПЭЭК	ПЭСФ	С9010	С1090	ПЭИ
Ширина препрега, мм	50,0±0,4	37,1±4,8	41,4±1,9	48,8±2,0	54,4±0,5
Поверхностная плотность армирования, г/м ²	90±1	121±16	108±5	92±4	82±1
Поверхностная плотность препрега, г/м ²	197±10	154±3	121±2	264±23	179±18
Содержание полимера, % _{масс.}	45,5±5,1	21,2±1,8	10,5±1,3	65,2±8,5	53,8±9,8
Содержание волокна, % _{об.}	51,4±6,2	75,0±9,9	87,2±4,1	28,5±2,7	39,3±3,9
Толщина препрега, мм	0,16±0,02	0,13±0,02	0,17±0,02	0,39±0,08	0,26±0,06

Несмотря на близкие параметры получения, в препрегах на основе смесей полимеров наблюдалось поведение, отличное от такового для чистых полимеров. Так, образец на основе смеси С9010 не впитывал суспензию вплоть до максимально возможной её концентрации и потому далее в работе не использовался. В целом, полученные препреги обладали менее равномерным распределением полимера по объему и меньшей сплошностью структуры, чем растворные аналоги, что отражено на рисунке 21 и является следствием использования крупнодисперсных порошков без многократного каландрования материалов, известного для схожих процессов.

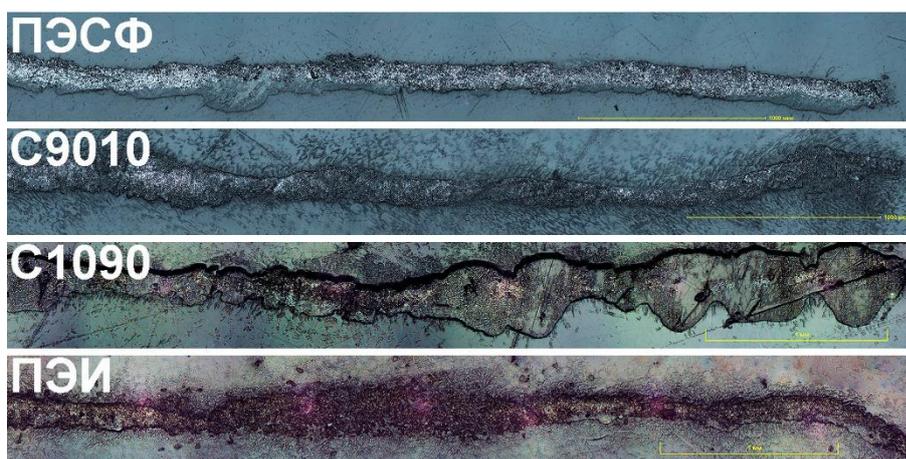


Рисунок 21 – Микрофотографии поперечного сечения препрегов, полученных по суспензионному методу

Неравномерность распределения полимера по сечению полученных препрегов особенно отчётлива видна на микрофотографиях, полученных методами СЭМ, и приведенных на рисунке 22.

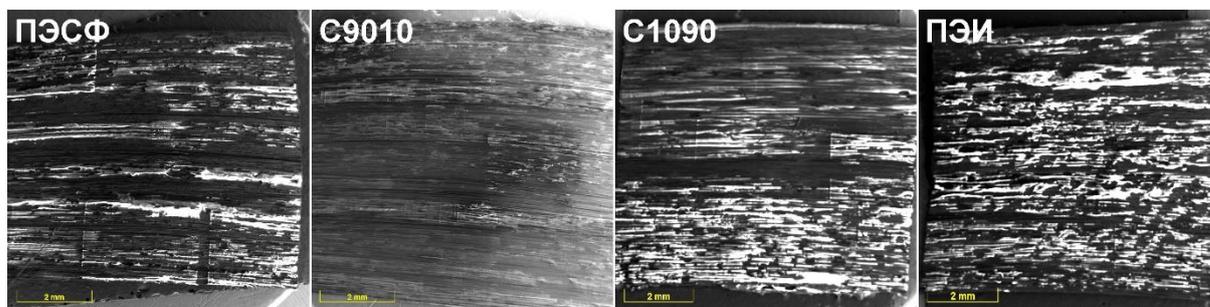


Рисунок 22 – СЭМ-микрофотографии образцов препрегов с различным составом матрицы

Наличие фазы, обогащённой ПЭСФ, в полученном препреге на основе смеси С1090, наблюдалось как на снимках, полученных оптической микроскопией на просвет, так и на СЭМ-снимках, что представлено на рисунке 22.

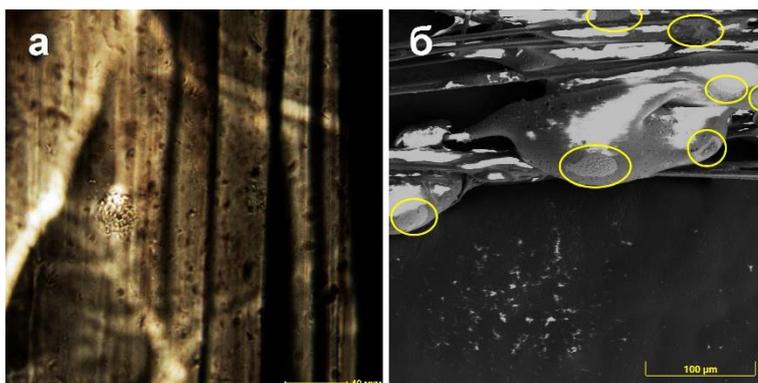


Рисунок 23 – Микрофотографии препрега с матрицей С1090, полученные съёмкой на просвет (а) и СЭМ (б), жёлтыми кругами на снимке СЭМ выделены включения фазы с преобладанием ПЭСФ

Таким образом, показано, что получение однонаправленных безутковых препрегов по суспензионному методу возможно, в том числе, для смесей полимеров со средним размером частиц около 80–120 мкм, но достижение равномерного распределения полимера по ширине препрега потребует дополнительного развития метода. При этом, такие смеси обладают характером пропитки, значительно отличающимся от чистых полимеров, образующих смеси.

В шестой главе рассмотрены технологические процессы изготовления массивных образцов углепластиков из препрегов, полученных пропиткой из суспензии. Для материалов сравнения на основе ПЭЭК методом трёхфакторного эксперимента показано, что режимы прессования оказывают прямое и нелинейное влияние на уровень итоговых характеристик массивных образцов углепластиков, что позволяет балансировать между прочностными характеристиками при растяжении, сжатии и межслойном сдвиге в зависимости от предполагаемых режимов нагружения изделий. Наглядно это иллюстрируется поверхностями отклика, приведенными на рисунке 24.

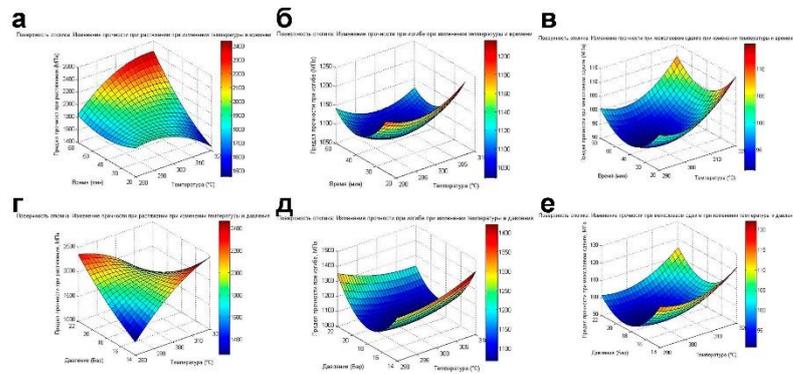


Рисунок 24 – Поверхности отклика для прочности при растяжении (а, г), изгибе (б, д) и межслойном сдвиге (в, е) образцов ТПКМ ПЭЭК-УВ при варьировании температуры и времени изотермической выдержки (а, б, в) или температуры и давления (г, д, е)

Для ТПКМ на основе смесей аморфных полиариленов использован другой режим, приведенный на рисунке 25.

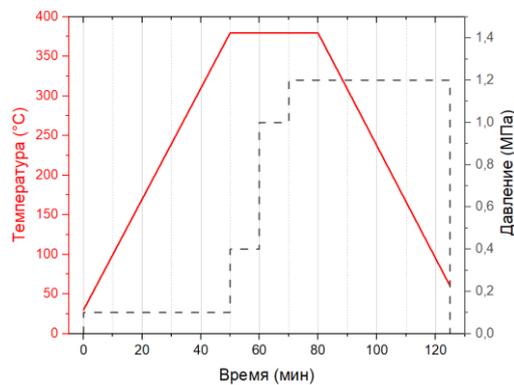


Рисунок 25 – Режим консолидации образцов на основе аморфных полиариленов

Для репрезентативности результатов раскрой образцов на единичные образцы для испытаний производился на основе результатов неразрушающей ультразвуковой дефектоскопии, пример которых представлен на рисунке 26.

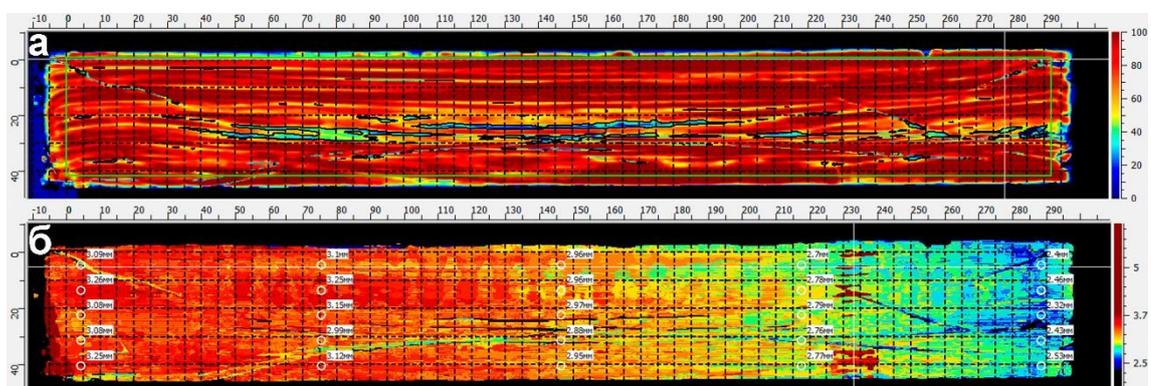


Рисунок 26 – Результаты ультразвукового контроля пластины с матрицей из чистого ПЭИ, включая С-скан (а) и контроль толщины (б)

Полученные таким образом образцы полиариленов не отличались высокой равномерностью в поперечном сечении, что отражено в микрофотографиях на рисунке 27.

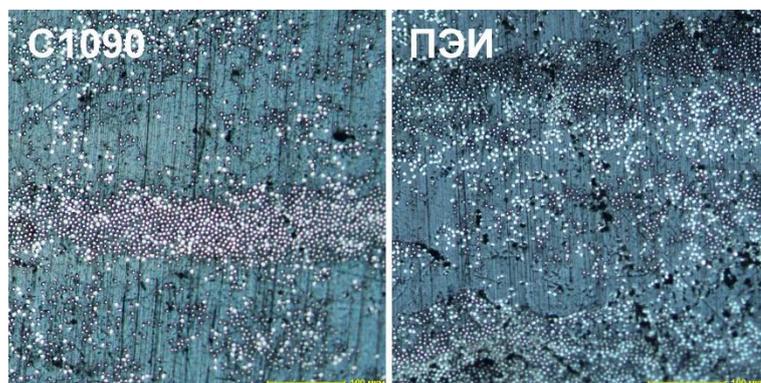


Рисунок 27 – Микрофотографии поперечного сечения массивных образцов термопластичных углепластиков

Такая микроструктура является прямым следствием низкой сплошности и неоднородности сечения исходных препрегов, как было отмечено в главе 5. Результаты физико-механических испытаний полученных образцов, нормализованные на долю армирования, представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Нормализованные упруго-прочностных характеристики полученных ТПКМ

Параметр	Состав матрицы			
	ПЭЭК*	ПЭСФ*	С1090**	ПЭИ**
Предел прочности при растяжении (0°), МПа	1232±85	1298±148	1505±159	1037±119
Модуль упругости при растяжении (0°), ГПа	108,3±19,1	104,5±22,6	127,3±13,4	93,2±11,2
Предел прочности при изгибе (0°), МПа	1714±139	1741±125	1428±46	1103±47
Модуль упругости при изгибе (0°), ГПа	80,4±4,4	94,9±4,2	90,0±5,4	69,0±7,2
Кажущийся предел прочности при межслойном сдвиге, МПа***	91,9±1,5	65,8±5,4	91,3±1,7	63,2±2,5

* нормализованы на объемное содержание волокна 60 %

** нормализованы на объемное содержание волокна 40 %

*** не подлежит нормализации

Таким образом, при сравнении нормализованных цифр, можно утверждать, что углепластики на основе матрицы С1090 обладают сопоставимым уровнем характеристик с образцами на основе чистого ПЭИ, но показывают на 25–30 % больший кажущийся предел прочности при межслойном сдвиге по сравнению как с образцами на основе чистого ПЭИ, так и чистого ПЭСФ. Такой уровень этой характеристики сопоставим с полученным для материала сравнения на основе чистого ПЭЭК.

В седьмой главе продемонстрировано использование разработанных растворного и суспензионного методов пропитки для получения филаментов с непрерывным армированием углеволокном, пригодным для использования в 3D-печати изделий из композитов. Основные требования, которым должен был соответствовать полученный филамент, включали диаметр ($0,60 \pm 0,05$ мм), объемную долю волокна (не более 60 %), пористость (не более 10 %) и округлость поперечного сечения (не более 0,9).

Применение растворного метода привело к тем же проблемам, что наблюдались в четвертой главе относительно филаментов из волокна номиналом 12К – высокая доля армирования, составляющая 57,5–61,2% и неоднородное поперечное сечение с низкой округлостью (0,80–0,87), примеры чего приведены на рисунке 29.



Рисунок 29 – Микрофотографии поперечных сечений филаментов, полученных по растворному методу с использованием фильеры 0,8 мм

При отделении полимера от волокна в обособленную часть сечения с низкой округлостью, тем не менее, такие филаменты показали прочность при растяжении порядка 2,27–2,37 ГПа при модуле упругости 109–153 МПа, что, при пересчёте на сечение исходного волокна, соответствует более чем 90 % реализации его упруго-прочностных свойств.

Суспензионный метод был модифицирован с использованием фильеры круглого сечения диаметром 0,6 мм. В ходе отработки процесса с модельным полимером (ПЭЭК) было показано, что характер пропитки жгутов номиналом 3К значительно отличается от наблюдавшегося в пятой главе – жгуты склонны к избыточному поглощению полимера из суспензии схожей концентрации, что отражено на рисунке 30.

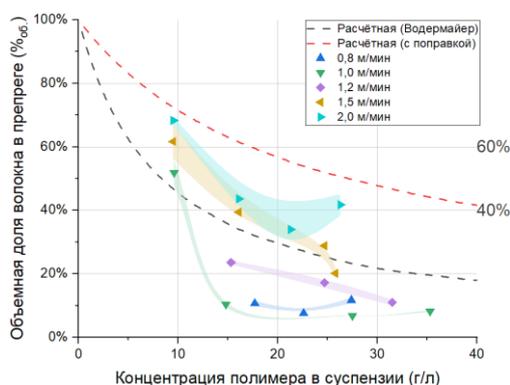


Рисунок 30 – Диаграммы экспериментально определенных зависимостей объемной доли волокна в ленте от концентрации суспензии в пропиточной ванне и скорости протяжки волокна через неё.

На основе доработанного с учётом такого поведения метода был наработан образец филамента на основе смеси С1090 длиной 100 м. Образец отличался высокой округлостью ($0,94 \pm 0,03$) поперечного сечения и сниженной до 44 ± 3 % объемной долей волокон, что представлено на рисунке 31.

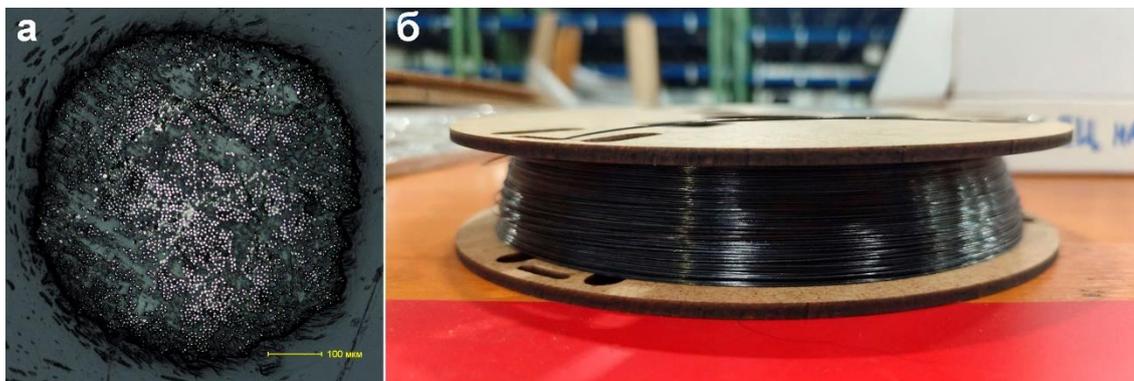


Рисунок 31 – Микрофотография поперечного сечения (а) и внешний вид (б) филамента на основе смеси С1090, полученного по суспензионному методу

При сравнительном исследовании образцов методами СЭМ, обнаружено, что в образцах, полученных по растворному методу, наблюдается активный вырыв волокон из полимера матрицы, отмеченный в главе 6, но этот же эффект отсутствует в материалах, полученных пропиткой из суспензии. Микрофотографии представлены на рисунке 32.

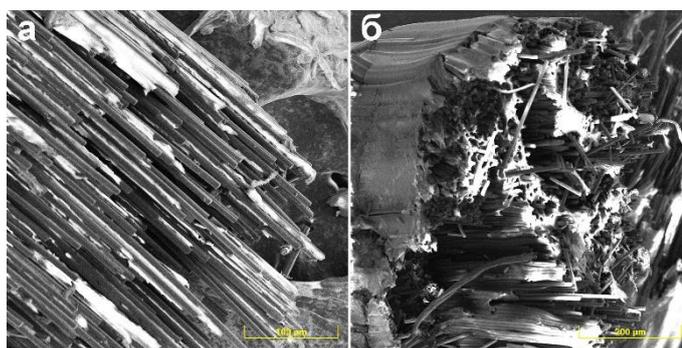


Рисунок 32 – Микрофотографии поверхностей излома образцов филаментов на основе матрицы С1090, полученных по растворному (а) и суспензионному (б) методам.

В ходе испытаний образец филамента, полученного по суспензионному методу, показал предел прочности при растяжении $1,47 \pm 0,08$ ГПа при модуле упругости при растяжении 109 ± 3 ГПа, что, при приведении на долю волокна, соответствует снижению характеристик относительно растворных аналогов на менее, чем 3 %.

ВЫВОДЫ

1. При осаждении из растворов, смеси ПЭСФ-ПЭИ с массовым содержанием ПЭИ менее 10 % и свыше 90 % гетерофазны и обладают дисперсной микроструктурой со средним размером включений не более 10 мкм. Влияние доли ПЭИ на ряд характеристик смесей, включая плотность и показатель текучести расплава, имеет характер, близкий к линейному.

2. Обнаружено, что в смесях ПЭСФ-ПЭИ с массовым содержанием ПЭИ 10 % и 90 % регистрируется один переход стеклования, а при стандартных для ПЭСФ и ПЭИ температурах переработки системы однофазны, что подтверждено предложенным методом определения точки помутнения.

3. Предложен метод прогнозирования объемного содержания волокна в филаментах, полученных по растворному процессу, расхождение прогнозируемых значений с экспериментальными составило не более 5 %.

4. Получение термопластичных препрегов на основе смесей ПЭСФ-ПЭИ пропиткой углеродных волокон водными суспензиями смесей порошков полимеров осуществимо, в том числе, при использовании порошков со средним размером частиц

80-120 мкм. Полученные таким образом препреги уступают аналогам, полученным по растворному методу, но не имеют проблем, связанных с остаточным содержанием растворителя.

5. Модель Водермайера применена для пропитки волоконных жгутов водными дисперсиями крупнодисперсных порошков полимеров, к модели предложены параметры, учитывающие реальный гранулометрический состав порошков. Модель с предложенными параметрами позволила предсказать верхний предел объемного содержания волокна в препрегах, исходная модель – нижний.

6. Впервые получены массивные образцы углепластиков на основе смесей ПЭСФ-ПЭИ, уровень измеренных упруго-прочностных характеристик соответствует требованиям к конструкционным ТПКМ. Полученные углепластики обладают более чем на 20 % повышенной адгезионной прочностью по сравнению с образцами на основе чистого ПЭСФ, что подтверждено результатами испытаний образцов на определение адгезионной прочности при межфазном и межслойном сдвиге.

7. Углепластики на основе смесей ПЭСФ-ПЭИ получены в форме филаментов для 3D-печати. Установлено, что полученные по суспензионному процессу образцы филаментов не уступают по упруго-прочностным характеристикам образцам, полученным по растворному процессу, но имеют более равномерное распределение армирующего наполнителя по площади поперечного сечения и более округлую форму сечения.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. **Веверис А. А.**, Калошкин С. Д. Получение и свойства тоупрегов на основе углеродных волокон, пропитанных полиэфирсульфоном по растворному методу // *Материаловедение*. – М: Наука и Технологии, 2024. – № 10. – С. 27–31.

2. **Веверис А. А.**, Беспалова Е. Е., Образцова Е. П., Полибина Н. А., Шумаков А. А. Пропитка углеродных нитей суспензиями крупнодисперсных порошков полиариленов // *Композиты И Наноструктуры*. – Черноголовка: ИФТТ им. Ю.А. Осипьяна РАН, Композитбук, 2025. – Т. 17. – № 4. – С. 200–210.

3. Беспалова Е. Е., **Веверис А. А.**, Полибина Н. А., Шумаков А. А. Микроструктура и свойства однонаправленно-армированных углепластиков на основе полиэфирэфиркетона, полученных пропиткой из суспензии // *Композиты И Наноструктуры*. – Черноголовка: ИФТТ им. Ю.А. Осипьяна РАН, Композитбук, 2024. – Т. 16. – № 3. – С. 174–183.

4. Полибина Н. А., Беспалова Е. Е., **Веверис А. А.**, Шумаков А. А. Оптимизация параметров переработки композиционного материала на основе полиэфирэфиркетона и непрерывного углеродного волокна // *Композиты И Наноструктуры*. – Черноголовка: ИФТТ им. Ю.А. Осипьяна РАН, Композитбук, 2025. – Т. 17. – № 3. – С. 153–165.

5. Евдокимова К. С., Александрова Д. С., Егоров А. С., Храмов Н. Д., Андрейчев А. Л., **Веверис А. А.**, Делибалт А. А., Нечаева П. И., Кулёва А. Г., Цыпакин А. А., Капаева Е. А. Исследование совместимости суперконструкционных термопластов с аппретами на основе полиамидокислот // *Вопросы Материаловедения*. – 2025. – № 4 (124). – С. 154–165.

6. Statnik E., Zherebtsov D. D., Chukov D. I., Larin I. I., **Veveris A. A.**, Torokhov V. G., Kechekyan A. S., Myagkova K. Z., Sadykova I. A., Salimon A. I., Korsunsky A. M., Ignatyev S. D., Hammad K. M., Kaloshkin S. D. Parameters Optimization for Manufacturing Advanced Self-Reinforced Composites based on Ultra-High Molecular Weight Polyethylene // *Fracture and Structural Integrity*. – 2025. – Т. 19. – № 74. – С. 152-164.

7. Matveev E. V., Berestov V. V., Gaidar A. I., **Veveris A. A.** A Comparative Analysis of the Mechanical Properties and Microstructure of Three-Component Epoxy Polymers and Fiberglass Composites Obtained by Thermal and Microwave Heat Treatment // *Inorganic Materials: Applied Research*. – 2025. – Т. 16. – № 5. – С. 1477-1486.