

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-4-63-70>

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ И АКУСТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ ПРИ БОЛЬШОМ ВРЕМЕНИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

© Кирилл Александрович Драчёв*, Алексей Владимирович Казарбин, Владимир Иосифович Римлянд

Тихоокеанский государственный университет, Россия, 680042, Хабаровск, Тихоокеанская ул., 136;
*e-mail: 007504@pnu.edu.ru

*Статья поступила 2 сентября 2022 г. Поступила после доработки 28 октября 2022 г.
Принята к публикации 30 ноября 2022 г.*

Исследованы изменения кривых механическое напряжение-деформация и скорости звука продольных волн для эпоксидной смолы ЭД-20 с различными содержаниями отвердителя полиэтиленполиами́на (ПЭПА) и пластификатора диэтиленгликоля (ДЭГ) для времени отверждения от одних до 30 суток. Полученные зависимости приложенной силы от абсолютной величины растяжения для образцов с различным содержанием ПЭПА и разным временем отверждения позволяют разделить состояние образца на три типа: высокоэластичное; не полностью отвержденное; стекловидное полностью отвержденное. Определены параметры, характеризующие каждое состояние. Для всех образцов процесс полимеризации продолжается при времени отверждения 24 – 720 ч. Акустические измерения проводили импульсным методом с помощью автоматизированной измерительной системы. Приведены зависимости продольной скорости звука от времени отверждения для образцов с различными содержаниями ПЭПА и пластификатора ДЭГ. На исследуемом интервале времени отверждения скорость звука изменялась значительно меньше, чем статический модуль Юнга. Особенностью зависимостей скорости звука от времени отверждения является наличие «излома» в интервале примерно от 20 до 180 ч. Из полученных данных сделан вывод, что участку быстрого роста скорости звука соответствует переход из высокоэластичного состояния в стеклообразное твердое. Экспериментальное исследование физических свойств составов на основе смолы ЭД20 с концентрацией отвердителя меньше стандартного позволяет при больших временах отверждения достаточно детально изучить динамику процесса полимеризации после перехода из гелеобразного состояния в твердое. Показано, что процесс отверждения продолжается достаточно длительное время в твердом состоянии. Наблюдаемые особенности на зависимостях скорости звука от времени отверждения связаны с формированием 3D-структуры при переходе из высокоэластичного состояния в твердое стеклообразное. При этом значения продольной скорости звука могут быть индикатором степени завершения процесса полимеризации готовых изделий из композиционных материалов на основе эпоксидной смолы, для которых измерения механических свойств могут быть затруднительны.

Ключевые слова: эпоксидная смола; механические свойства; акустические свойства; пластификатор; измерения; образцы.

STUDY OF CHANGES IN THE MECHANICAL AND ACOUSTIC PROPERTIES OF EPOXY RESINS UNDER LONG-TIME POLYMERIZATION

© Kirill A. Drachev*, Alexei V. Kazarbin, Vladimir I. Rimlyand

Pacific national university, 136, Tikhookeanskaya ul., Khabarovsk, 680042, Russia; *e-mail: 007504@pnu.edu.ru

Received September 2, 2022. Revised October 28, 2022. Accepted November 30, 2022.

Changes in the mechanical stress-strain curves and sound velocity of longitudinal waves for epoxy resin ED-20 with different content of polyethylene polyamine (PPA) hardener and diethylene glycol (DEG) plasticizer were studied for cure time from one to 30 days. The obtained dependences of the applied force on the absolute value of stretching for samples with different PPA content and different curing time make it possible to divide the sample state into three types: highly elastic; not fully cured; vitreous fully cured. The parameters characterizing each state are determined. The polymerization process continues with a curing time of 24 – 720 h for all samples. Acoustic measurements were carried out by the pulse method using an automated measuring system. The dependences of the longitudinal sound velocity on the curing time for samples with different contents of PPA and DEG plasticizer are presented. The sound velocity

changed much less than the static Young's modulus within the considered interval of the curing time. The presence of a "kink" in the interval from about 20 to 180 h is a feature of the dependences of the sound velocity on the curing time. The data obtained revealed that the section of rapid growth of the sound velocity corresponds to the transition from the highly elastic state to the glassy solid one. Experimental study of the physical properties of compositions based on ED20 resin with a concentration of the curing agent less than standard provides the possibility of detailed study of the dynamics of polymerization process after the transition from the gel state to the solid state at a long curing time. It is shown that the curing process continues for a rather long time in the solid state. The observed features on the dependences of the sound velocity on the curing time are attributed to the formation of the 3D structure during the transition from the highly elastic state to the solid glassy state. In this case, the value of the longitudinal sound velocity can be an indicator of the degree of completion of the polymerization process of finished products from composite materials based on epoxy resin, for which it may be difficult to measure the mechanical properties.

Keywords: epoxy resin; mechanical properties; acoustic properties; plasticizer; measuring; specimen.

Введение

Эпоксидные смолы, в частности ЭД-20, представляют собой растворимые и плавкие реакционно-способные олигомерные продукты на основе эпихлоргидрина и дифенилолпропана (бисфенола А), которые могут быть переведены в неплавкое и нерастворимое состояние под действием отверждающих агентов различного типа [1]. По итогам 2020 г. мировой рынок эпоксидных смол превысил 3500 тыс. т и будет показывать среднегодовой темп роста более 6 % в течение периода 2021 – 2026 гг.¹ При этом в качестве связующего для композиционных материалов (КМ) в зависимости от страны потребления используется 10 – 13 % от этого количества, т.е. примерно 350 – 450 тыс. т в год. Физико-химические свойства эпоксидных смол достаточно хорошо изучены в 50 – 90-е гг. XX века [2 – 4]. Современные исследования посвящены повышению эксплуатационных свойств матрицы (связующих) на основе эпоксидных олигомеров, созданию новых КМ с различными армирующими волокнами и наполнителями [5 – 7] и методам диагностики КМ [8 – 10].

В процессе полимеризации эпоксидная композиция с отвердителем проходит несколько физических состояний: высоковязкая жидкость (золь); гель (состояние из разветвленных молекул и не сшитой сетки); высокоэластичное состояние (формирование 3D-сетки); отвержденное стеклообразное состояние [2]. Изделия из эпоксидной смолы или КМ на основе соответствующей матрицы эксплуатируются в полностью отвержденном состоянии при температуре ниже температуры стеклования T_g . При этом необходимо, чтобы процесс полимеризации был полностью завершен.

В настоящее время динамика механических и реологических свойств эпоксидных олигомеров достаточно хорошо изучена для каждого из пере-

численных состояний [2, 11 – 16]. Основное внимание уделяется экспериментальному изучению влияния температуры, различных пластификаторов и наполнителей на процесс отверждения связующего на основе эпоксидной системы в течение времени отверждения t , соответствующего «стандартному» переходу в твердое состояние — одни сутки, или 1440 мин, при комнатной температуре, или меньшего времени t при температуре отверждения выше комнатной. Однако процесс полимеризации за данное время полностью не завершается, и в условиях производства необходимо оценивать полную длительность процесса отверждения, чтобы понимать возможные изменения свойств изделий на основе эпоксидных олигомеров в процессе эксплуатации. Необходимо также использовать достаточно простые методы неразрушающего контроля механических свойств конструкционных деталей из эпоксидной смолы и связующего соответствующих КМ.

Цель данной работы — изучение динамики изменений кривых механическое напряжение — деформация и скорости звука продольных волн для эпоксидной смолы ЭД-20 с различными количествами отвердителя полиэтиленполиамин (ПЭПА) и пластификатора диэтиленгликоля (ДЭГ) для времени $t = 1 - 30$ сут. Уменьшение количества ПЭПА по сравнению со стандартным (10 %) позволило более детально исследовать динамику физических свойств в процессе отверждения.

Материалы и методы исследования

Композиции с содержаниями по весу 5, 7, 10 % ПЭПА и 10 % ПЭПА + 10 % ДЭГ после смешивания и центрифугирования заливали в форму, изготовленную из стали в соответствии с ГОСТ 11262–2017. Через 24 ч образцы извлекали из формы и испытывали на одноосное растяжение. Начальная длина деформируемой части образца $l = 100$ мм, площадь поперечного сечения $S = 40$ мм² (рис. 1).

¹ Эпоксидные смолы: Обзор мирового рынка [сайт]. Альбион. 2022 [цитировано 13 июня 2022]. Доступно: <https://albionchem.ru/news/21876>

Зависимость деформации от приложенного напряжения получали с помощью испытательной машины на растяжение/сжатие Devotrans BP D NU при комнатной температуре (24 °С).

Для акустических измерений получали образец следующим образом: изготовленные композиции заливали в отдельную форму из полипропилена размером 24 × 20 × 15 мм с толщиной стенок 1,05 мм (рис. 2).

Акустические измерения проводили с помощью автоматизированной системы, блок-схема которой приведена на рис. 3.

В качестве возбуждающего сигнала использовали импульс длительностью 1 мкс, амплитудой 10 В и частотой повторения 100 Гц, сформированный встроенным цифровым генератором ГСПФ-052. Регистрацию поступающего с выходов широкополосного усилителя УЗ-29 сигнала и его запись в память компьютера (ПК) проводили с помощью встроенного цифрового осциллографа Bordo B-222. Для контроля работы системы использовали осциллограф АКИП4115. Для устранения шумов и улучшения отношения сигнал/шум в программе цифрового осциллографа проводили усреднение по ста цифровым выборкам. В эксперименте в качестве излучателя (И) и приемника (П) акустических сигналов использовали пьезоэлектрические прямые датчики с рабочей частотой 1,25 МГц.

Для обеспечения постоянства акустического контакта образцы не вынимали из формы, поэтому в течение всей серии измерений они находились между датчиками. При этом расчетная величина характеристического акустического импеданса материала стенок формы составила 1,93 МПа · с/м, а для материала образца в зависимости от стадии полимеризации она менялась от 2,1 МПа · с/м в жидком состоянии до 3,5 МПа · с/м в твердом. Соответственно, при дальнейшем расчете скорости акустических волн необходимо было учитывать две временных поправки: временную задержку в самой измерительной системе и временную задержку, обусловленную толщиной стенок полипропиленовой формы.

Скорость акустических волн определяли на основе измерения времени прохождения ультразвукового импульса от излучателя до приемника

$$C = L/(t - t_1 - t_2),$$

где L — фиксированное расстояние между датчиками (17,4 мм); t — время прихода волны; t_1 — временная задержка сигнала в измерительной системе, определяемая при эталонных измерениях и равная 467,5 нс; t_2 — временная задержка сигнала, учитывающая стенки формы и равная 954 нс. Константу t_1 находили экспериментально

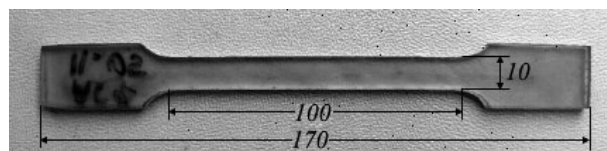


Рис. 1. Образец для механических измерений

Fig. 1. Specimen for mechanical measurements

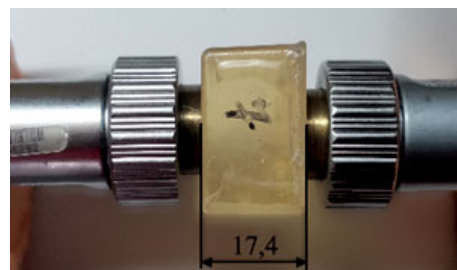


Рис. 2. Образец для акустических измерений

Fig. 2. Specimen for acoustical measurements

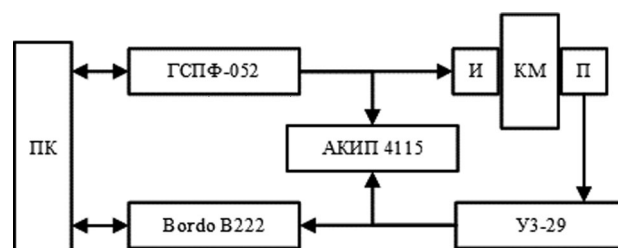


Рис. 3. Блок-схема измерительной системы

Fig. 3. Block diagram of the measuring system

путем проведения дополнительной серии измерений с использованием стандартного образца дефектоскопа СО-2 (ГОСТ Р 55724–2013). Константу t_2 определяли путем проведения серии измерений с образцами из различных материалов (твердых и жидких) с известной скоростью продольных волн. Время t отмечали по началу регистрации первой полуволны, амплитуда которой на 5 % отличается от уровня фонового сигнала в усредненной осциллограмме сигнала. Работа измерительной системы и методика измерений акустических параметров более подробно описаны в работе [17]. Погрешность измерения скорости с учетом влияния толщины формы составила $\Delta C = \pm 20$ м/с.

Для каждого образца были получены серии усредненных цифровых осциллограмм акустических сигналов для различного времени отверждения. На рис. 4 приведена типичная осциллограмма записанного с пьезоприемника сигнала, прошедшего сквозь образец с 10 %-ми ПЭПА при времени полимеризации 5 ч (стрелками обозна-

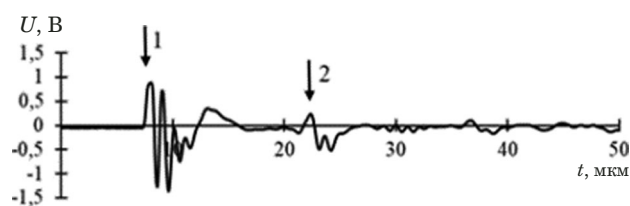


Рис. 4. Осциллограмма акустического сигнала

Fig. 4. Oscillogram of an acoustic signal

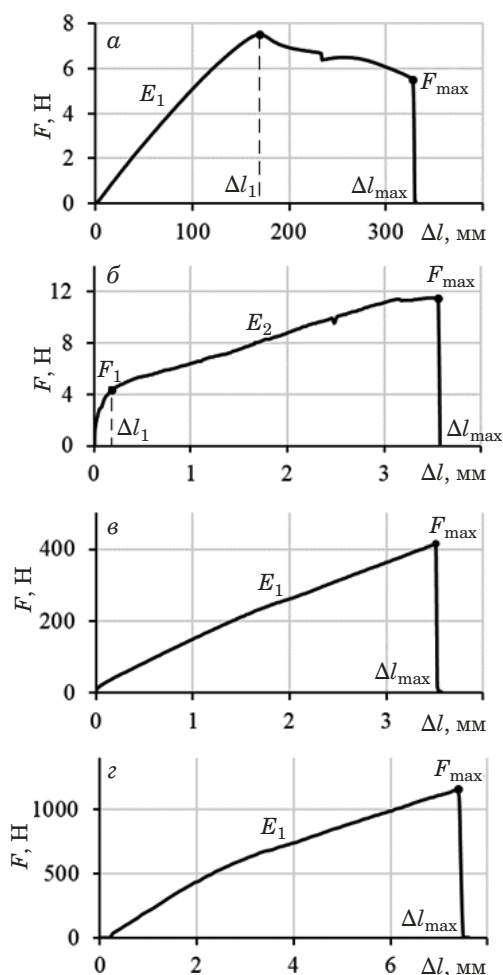


Рис. 5. Характерные зависимости приложенной силы от абсолютной величины растяжения образцов: а — ЭД20 + 5 % ПЭПА ($\tau = 24$ ч); б — ЭД20 + 7 % ПЭПА ($\tau = 48$ ч); в — ЭД20 + 10 % ПЭПА 10 % ($\tau = 24$ ч); г — ЭД20 + 10 % ПЭПА + 5 % ДЭГ ($\tau = 48$ ч)

Fig. 5. Characteristic dependences of the applied force on the absolute value of sample elongation: а — ED20 + 5% PEPA ($\tau = 24$ h); б — ED20 + 7% PEPA ($\tau = 48$ h); в — ED20 + 10% PEPA ($\tau = 24$ h); г — ED20 + 10% PEPA + 5% DEG ($\tau = 48$ h)

чены первая пришедшая (1) и переотраженные (2) продольные волны). Импульсы, превышающие уровень фона, связанные с прохождением границы форма — эпоксидная смола на осциллограммах отсутствуют.

Обсуждение результатов

Зависимости механического напряжения σ от деформации ϵ получали для времени отверждения τ , равного 24, 48, 120, 168, 336 и 720 ч (1, 2, 5, 7, 14, 30 сут). На рис. 5 приведены наиболее характерные зависимости приложенной силы от абсолютной величины растяжения образцов Δl ($l = 100$ мм) для различных содержания ПЭПА и времени τ .

Данные зависимости можно разделить на три типа, определяющие:

1) высокоэластичное состояние (см. рис. 5, а), которое характеризуется начальным линейным участком с большим Δl и малым модулем Юнга E без образования «шейки» и участком после образования «шейки» с модулем упругости, близким к нулю или даже отрицательным (область пластической деформации);

2) не полностью отвержденное состояние (см. рис. 5, б) с участком упругой деформации и относительно большим модулем E и участком, близким к линейному, с остаточной деформацией и значительным уменьшением модуля E и образованием «шейки»;

3) стекловидное полностью отвержденное состояние с большим модулем E (см. рис. 5, в, г).

В таблице приведены значения модулей Юнга, удлинения Δl и силы F , характеризующие каждое состояние и соответствующий участок для всех образцов: F_1 — максимальное значение силы на начальном линейном участке в высокоэластичном состоянии; Δl_1 — максимальное изменение длины образца на линейном участке в высокоэластичном состоянии; $F_{\max}$ — значение приложенной силы, при которой происходит разрушение образца (предел прочности); $\Delta l_{\max}$ — максимальное удлинение образца; E_1 — статический модуль Юнга на линейном участке зависимости деформация — растяжение; E_2 — аналог упругого модуля для области пластической деформации (см. рис. 5).

Согласно таблице критериями высокоэластичного состояния могут быть отличные от нуля параметры F_1 и Δl_1 , а также наличие E_2 . В соответствии с этими критериями образец ЭД20 + 5 % ПЭПА переходит в твердое стеклообразное состояние при времени отверждения $\tau > 336$ ч, а образец ЭД20 + 7 % ПЭПА — при $\tau > 48$ ч. При меньших значениях τ данные образцы находятся в высокоэластичном состоянии с различной степенью остаточной деформации и значениями E_1 и E_2 .

Из таблицы следует, что образец ЭД20 + 10 % ПЭПА при $\tau > 24$ ч находится в твердом стеклообразном состоянии. Однако процесс полимеризации в нем продолжается и при $\tau = 168$ ч, о

чем свидетельствует значительное изменение модуля E_1 .

Для повышения эксплуатационных свойств в КМ на основе эпоксидного связующего добавляют пластификатор диэтиленгликоль (ДЭГ) [18]. Определены механические свойства образцов с 10 % ПЭПА и 5, 10 и 15 % ДЭГ. Из таблицы, где приведены данные только для ЭД20 + 10 % ПЭПА + 10 % ДЭГ, следует, что данный образец переходит в твердое стеклообразное состояние при $\tau > 48$ ч и его модуль E_1 несколько меньше, чем «стандартный» ЭД20 + 10 % ПЭПА. Процесс полимеризации в нем продолжается и при $\tau > 120$ ч.

Изменение скорости звука

Использованная методика измерения скорости звука (C) позволила определить скорость продольных волн в приготовленных образцах в

течение всего времени полимеризации, включая гелеобразное состояние, которое характерно для всех образцов при $\tau = 0 - 24$ ч в зависимости от состава. Изменению продольной компоненты и формированию поперечной компоненты скорости звука (соответственно, модуля сдвига) в гелеобразном состоянии посвящено достаточное количество работ, например [19].

На рис. 6 приведены зависимости продольной скорости звука от времени отверждения для образцов с различным содержанием ПЭПА. Видно, что в «стандартном» образце с 10 % ПЭПА скорость звука C незначительно изменяется в твердом состоянии — от 2747 м/с при $\tau = 24$ ч до 2809 м/с при $\tau = 720$ ч. При этом статический модуль E_1 существенно изменяется — от 255 до 1182 МПа (см. таблицу). Это связано с продолжением процесса образования химических связей и после «протекания» твердой структуры по всему объему — увеличением степени кристаллично-

Значения модулей Юнга, удлинения Δl и силы F для различных образцов

Young's modulus, elongation Δl and force F values for different samples

τ , ч	F_1 , Н	$F_{\max}$, Н	Δl_1 , мм	$\Delta l_{\max}$, мм	E_1 , МПа	E_2 , МПа
ЭД20 + 5 % ПЭПА						
24	7,539	5,5	224,6	438,8	0,1	<0
48	13,395	10,1	129,5	231,2	0,3	<0
120	28,764	26,7	97,2	124,6	1,1	~0
168	145	123,4	36,9	47,7	13,1	<0
336	240	245,1	30	27,6	29,8	~0
720	—	231,6	—	3,2	299	—
ЭД20 + 7 % ПЭПА						
24	5,545	8,4	10,2	38,5	1,19	~20
48	4,485	11,5	0,21	3,4	39,6	48,3
120	—	215,6	—	2,8	154	—
168	—	437,2	—	2,1	424	—
336	—	445,1	—	2,1	586	—
720	—	477	—	1,7	785	—
ЭД20 + 10 % ПЭПА						
24	—	415,3	—	3,5	255	—
48	—	526,7	—	3,2	460	—
120	—	826,6	—	3,1	720	—
168	—	956,4	—	2,9	932	—
336	—	876,5	—	2,3	1056	—
720	—	859,4	—	2,1	1182	—
ЭД20 + 10 % ПЭПА + 10 % ДЭГ						
24	500	736,5	12	27,2	160	50
48	600	1155,6	3	7,4	518	280
120	—	1338,3	—	4,3	883	—
168	—	1545,5	—	5,3	910	—
336	—	1745,4	—	5,4	959	—
720	—	1877,8	—	5,441	985	—

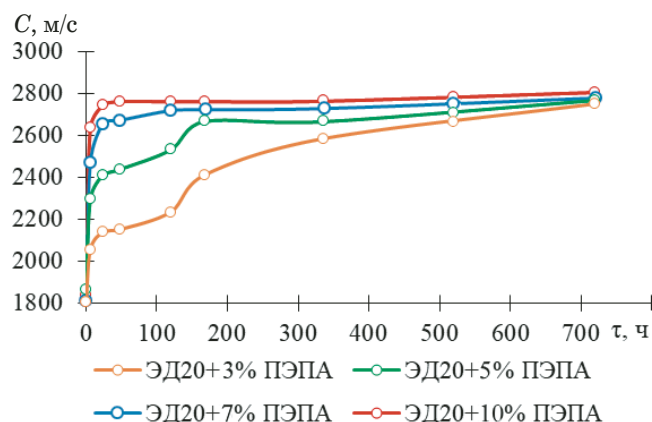


Рис. 6. Зависимости скорости звука продольной волны от времени отверждения для образцов с различным содержанием ПЭПА

Fig. 6. Dependencies of the sound velocity of a longitudinal wave on the curing time for samples with different PPA content

сти, которая слабо влияет на динамический модуль упругости, определяющий C . Как отмечено выше, в этом интервале τ имеет место твердое стеклообразное состояние.

Добавление к образцам ЭД20 + 10 % ПЭПА пластификатора ДЭГ в количестве 5, 10, 15 % приводит к небольшому росту C при $\tau > 200$ ч (рис. 7).

Снижение количества отвердителя ПЭПА (см. рис. 6) и повышение содержания пластификатора ДЭГ (см. рис. 7) в образце уменьшает скорость звука при $\tau < 24 - 300$ ч (исключение в пределах погрешности составляет образец с 5 % ДЭГ). Все данные образцы находятся в высокоэластичном состоянии. Для образцов этих составов характерно наличие «излома» на зависимости $C(\tau)$ в интервале τ от примерно 20 до 180 ч. Как видно из рис. 6 и 7, сначала происходит замедление роста скорости, а затем достаточно быстрый ее рост. По полученным экспериментальным данным достаточно сложно судить о связи данной особенности с характером изменения механических свойств. Из приведенных графиков и таблицы можно лишь сделать вывод, что участку быстрого роста C соответствует переход из высокоэластичного состояния в стеклообразное твердое.

Данный вывод согласуется с результатами, приведенными в статье [20]. Ее авторы получили зависимости параметров амплитудно-частотного спектра акустического сигнала от времени полимеризации для аналогичных составов на основе смолы ЭД20 с различным содержанием ПЭПА. Показано, что в интервале времени полимеризации 24 – 168 ч существенно изменяется амплитудно-частотный спектр ультразвукового сигнала, проходящего сквозь образец. Происходит

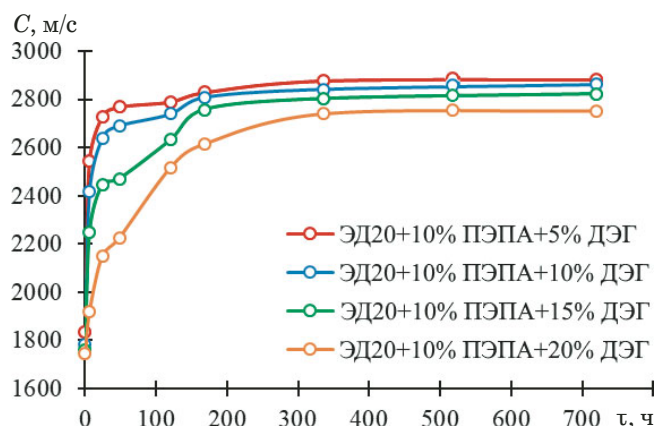


Рис. 7. Зависимости скорости звука продольной волны от времени отверждения для образцов с различным содержанием ДЭГ

Fig. 7. Dependencies of the sound velocity of a longitudinal wave on the curing time for samples with different DEG content

относительное увеличение высокочастотных составляющих, что связывается с возрастанием динамического модуля Юнга и появлением сдвиговой составляющей в акустическом сигнале в процессе перехода из высокоэластичного в твердое состояние.

Заключение

Проведенные экспериментальные исследования показали, что измерение физических свойств для составов на основе смолы ЭД20 с концентрацией отвердителя меньше стандартного позволяет при больших временах отверждения достаточно детально изучить динамику процесса полимеризации после перехода из гелеобразного состояния в твердое. Динамика трансформации зависимостей $\sigma(\epsilon)$ свидетельствует, что процесс отверждения продолжается достаточно длительное время в твердом состоянии. Это связано с продолжением формирования связей между уже готовыми высокомолекулярными цепочками и отдельными блоками. Соответственно, это приводит к росту статического модуля Юнга и предела прочности.

Скорость звука в твердом состоянии при достаточно больших временах отверждения также изменяется, однако не столь значительно по сравнению со статическим модулем Юнга. Это, видимо, связано с тем, что продолжение формирования твердой структуры слабо влияет на динамический модуль и, соответственно, на скорость звука.

Измерения скорости звука показали, что в процессе перехода из высокоэластичного состояния в твердое стеклообразное на зависимостях $C(\tau)$ наблюдается ряд особенностей, связанных с

формированием 3D-структуры. Добавление пластификатора диэтиленгликоля существенно сказывается на зависимостях изменения скорости звука и модуля Юнга от времени отверждения.

Эксперименты также показали, что значения продольной скорости звука могут быть индикатором степени завершения процесса полимеризации уже готовых изделий из композиционных материалов на основе эпоксидной смолы, для которых измерения механических свойств могут быть затруднительны. Для этого необходимо проводить измерения скорости с достаточно высокой точностью через достаточно большие интервалы времени — десятки часов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Ли Х., Невилл К.** Справочное руководство по эпоксидным смолам. — М.: Энергия, 1973. — 415 с.
2. **Ellis B.** Chemistry and technology of epoxy resins. — Springer, 1993. — 344 p.
3. **Крыжановский В. К., Николаев А. Ф., Бурлов В. В.** Технология полимерных материалов: Синтез, модификация, стабилизация, рециклинг, экологические аспекты. — СПб.: Профессия, 2011. — 536 с.
4. **May C.** Epoxy resins: Chemistry and technology. — Boca Raton: Routledge, 2018. — 1288 p. DOI: 10.1002/pol.1988.140261212
5. **Uflyand I. E., Irzhakb T. F., Irzhakb V. I.** Formation of fiber composites with an epoxy matrix: state-of-the-art and future development / Materials and manufacturing processes. 2021. Vol. 37. P. 723 – 747. DOI: 10.1080/10426914.2021.2016820
6. **Jelić A., Sekulić M., Travica M., et al.** Determination of mechanical properties of epoxy composite materials reinforced with silicate nanofillers using digital image correlation (DIC) / Polymers. 2022. Vol. 14. P. 1255. DOI: 10.3390/polym14061255
7. **Liu F., Yu W., Wang Y., et al.** Curing kinetics and thixotropic properties of epoxy resin composites with different kinds of fillers / Journal of Materials Research and Technology. 2022. Vol. 18. P. 2125 – 2139. DOI: 10.1016/j.jmrt.2022.03.102
8. **Мурашов В. В.** Определение прочностных характеристик полимерных композиционных материалов ультразвуковым методом / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2016. Т. 82. № 10. С. 47 – 55.
9. **Федотов М. Ю., Будадин О. Н., Козельская С. О., Терентьев В. С.** Методы одновременного контроля деформации и температуры композиционных конструкций волоконно-оптическими датчиками / Конструкции из композиционных материалов. 2020. № 2(158). С. 44 – 51.
10. **Lyudogovskii P. L., Naumov A. V., Ul'yanova N. V.** Integration of modern methods and means of control in technology of manufacturing the composite products / Russian Aeronautics. 2020. Vol. 63. N 2. P. 334 – 338. DOI: 10.3103/S106879982003037X
11. **Mark H. F., Bikales M., Menges O.** Encyclopedia of polymer science and engineering. Vol. 1. 2nd edition. — New York: Wiley-Interscience, 1987. — 840 p.
12. **Bornosuz N. V., Gorbunova I. Y., et al.** The curing rheokinetics of epoxyphosphazene binders / Materials. 2020. Vol. 13(24): 5685. DOI: 10.3390/ma13245685
13. **Куличихин С. Г., Горбунова И. Ю., Кербер М. Л., Самардуков Е. В.** Реокинетика отверждения эпоксидной системы в области стеклования / Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 1995. Т. 37. № 3. С. 533 – 536.
14. **Сопотов Р. И.** Связующие для композиционных материалов на основе эпоксидного олигомера, модифицированно-го смесями термопластов: дис. ... канд. техн. наук. — М., 2016. — 190 с.
15. **Горбунова И. Ю., Кербер М. Л., Балашов И. Н. и др.** Реокинетика отверждения и изменения свойств фенол-уретановой композиции. Сопоставление результатов, полученных различными методами / Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2001. Т. 43. № 8. С. 1331 – 1339.
16. **Братасюк Н. А., Зуев В. В.** Кинетика отверждения эпоксидуретановых композиций аминными отвердителями различной природы / Журнал прикладной химии. 2020. Т. 93. № 10. С. 1432 – 1445. DOI: 10.31857/S0044461820100047
17. **Драчев К. А., Римлянд В. И., Савченко В. В.** Автоматизированная измерительная система для проведения акустических измерений / Вестник ТОГУ. 2017. № 1(44). С. 13 – 20.
18. **Мустафа Л. М., Исмаилов М. Б., Ермаханова А. М., Санин А. Ф.** Исследование влияния пластификаторов и термопластов на механические свойства эпоксидной смолы и углепластика (Обзор) / Комплексное использование минерального сырья. 2019. № 4. С. 48 – 56. DOI: 10.31643/2019/6445.37
19. **Rimlyand V. I., Starikova V. N., Bakhantsov A. V.** Dynamics of mechanical, acoustical, and electrical properties of epoxy-amine compositions during cure / Journal of Applied Polymer Science. 2010. Vol. 117. P. 143 – 147. DOI: 10.1002/app.31870
20. **Драчев К. А., Римлянд В. И., Сяпина Т. В.** Измерение скорости звука и коэффициента затухания в композиционных материалах на основе полимерных связующих с различной степенью армирования / Вестник ТОГУ. 2020. № 4(59). С. 47 – 53.

REFERENCES

1. **Lee H., Neville K.** Reference Manual for Epoxy Resins. — Moscow: Energiya, 1973. — 415 p. [Russian translation].
2. **Ellis B.** Chemistry and technology of epoxy resins. — Springer, 1993. — 344 p.
3. **Kryzhanovskiy V. K., Nikolaev A. F., Burlov V. V.** Technology of polymeric materials: Synthesis, modification, stabilization, recycling, environmental aspects. — St. Petersburg: Professiya, 2011. — 536 p. [in Russian].
4. **May C.** Epoxy resins: Chemistry and technology. — Boca Raton: Routledge, 2018. — 1288 p. DOI: 10.1002/pol.1988.140261212
5. **Uflyand I. E., Irzhakb T. F., Irzhakb V. I.** Formation of fiber composites with an epoxy matrix: state-of-the-art and future development / Materials and manufacturing processes. 2021. Vol. 37. P. 723 – 747. DOI: 10.1080/10426914.2021.2016820
6. **Jelić A., Sekulić M., Travica M., et al.** Determination of mechanical properties of epoxy composite materials reinforced with silicate nanofillers using digital image correlation (DIC) / Polymers. 2022. Vol. 14. P. 1255. DOI: 10.3390/polym14061255
7. **Liu F., Yu W., Wang Y., et al.** Curing kinetics and thixotropic properties of epoxy resin composites with different kinds of fillers / Journal of Materials Research and Technology. 2022. Vol. 18. P. 2125 – 2139. DOI: 10.1016/j.jmrt.2022.03.102
8. **Murashov V. V.** Determination of Strength Characteristics of Polymer Composite Materials by the Ultrasonic Method / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2016. Vol. 82. N 10. P. 47 – 55 [in Russian].
9. **Fedotov M. Y., Budadin O. N., Kozelskaya S. O., Terent'ev V. S.** Methods of simultaneous control of deformation and temperature of composite structures by fibre-optical sensors / Konstr. Kompoz. Mater. 2020. N 2(158). P. 44 – 51 [in Russian].
10. **Lyudogovskii P. L., Naumov A. V., Ul'yanova N. V.** Integration of modern methods and means of control in technology of manufacturing the composite products / Russian Aeronautics. 2020. Vol. 63. N 2. P. 334 – 338. DOI: 10.3103/S106879982003037X
11. **Mark H. F., Bikales M., Menges O.** Encyclopedia of polymer science and engineering. Vol. 1. 2nd edition. — New York: Wiley-Interscience, 1987. — 840 p.

12. **Bornosuz N. V., Gorbunova I. Y., et al.** The curing rheokinetics of epoxyphosphazene binders / *Materials*. 2020. Vol. 13(24): 5685. DOI: 10.3390/ma13245685
13. **Kulichikhin S. G., Gorbunova I. Yu., Kerber M. L., Samardukov E. V.** Curing rheokinetics of epoxyamine system in glass transition region / *Vysokomol. Soed. Ser. B*. 1995. Vol. 37. N 3. P. 533 – 536 [in Russian].
14. **Sopotov R. I.** Binders for composite materials based on epoxy oligomer modified by thermoplastic blends: candidate's thesis. — Moscow, 2016. — 190 p. [in Russian].
15. **Gorbunova I. Yu., Kerber M. L., Balashov I. N., et al.** Rheokinetics of curing and change of properties of phenol-urethane composition. Comparison of results obtained by different methods / *Vysokomol. Soed. Ser. A*. 2001. Vol. 43. N 8. P. 1331 – 1339 [in Russian].
16. **Bratasyuk N. A., Zuev V. V.** Curing kinetics of epoxyurethane compositions by amine hardeners of different nature / *Zh. Prikl. Khimii*. 2020. Vol. 93. N 10. P. 1432 – 1445 [in Russian]. DOI: 10.31857/S0044461820100047
17. **Drachev K. A., Rimlyand V. I., Savchenko V. V.** Automated measurement system for acoustic measurements / *Vestn. TOGU*. 2017. N 1(44). P. 13 – 20 [in Russian].
18. **Mustafa L. M., Ismailov M. B., Ermakhanova A. M., Sannin A. F.** The study of the effect of plasticizers and thermoplastics on the mechanical properties of epoxy resin and carbon plastic (Review) / *Kompl. Ispol'z. Mineral. Syr'ya*. 2019. N 4. P. 48 – 56 [in Russian]. DOI: 10.31643/2019/6445.37
19. **Rimlyand V. I., Starikova V. N., Bakhantsov A. V.** Dynamics of mechanical, acoustical, and electrical properties of epoxyamine compositions during cure / *Journal of Applied Polymer Science*. 2010. Vol. 117. P. 143 – 147. DOI: 10.1002/app.31870
20. **Drachev K. A., Rimlyand V. I., Syasina T. V.** Measurement of sound speed and damping coefficient in composite materials based on polymer binders with different degree of reinforcement / *Vestn. TOGU*. 2020. N 4 (59). P. 47 – 53 [in Russian].