Кондюрин А.В., Пестренин В.М., Пестренина И.В., Ландик Л.В. Феноменологическое кинетическое уравнение конверсии связующего композиционных материалов на основе изотермических испытаний // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Механика. – 2023. – № 1. С. 66–74. DOI: 10.15593/perm.mech/2023.1.07

Kondyurin A.V., Pestrenin V.M., Pestrenina I.V., Landik L.V. Phenomenological kinetic equation of the conversion for a binder of composite materials based on isothermal tests. *PNRPU Mechanics Bulletin,* 2023, no. 1, pp. 66-74. DOI: 10.15593/perm.mech/2023.1.07

пермский политех

ВЕСТНИК ПНИПУ. МЕХАНИКА
№ 1, 2023
PNRPU MECHANICS BULLETIN
https://ered.pstu.ru/index.php/mechanics/index



Научная статья

DOI: 10.15593/perm.mech/2023.1.07
УДК 517.9:54-11

ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКОЕ КИНЕТИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ КОНВЕРСИИ СВЯЗУЮЩЕГО КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ИЗОТЕРМИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ

А.В. Кондюрин[1], В.М. Пестренин[2], И.В. Пестренина[2], Л.В. Ландик[2]

[1]Эвингар Сайентифик, Эвингар, Австралия
[2]Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь

О СТАТЬЕ

Получена: 26 ноября 2022 г.
Одобрена: 20 марта 2023 г.
Принята к публикации:
05 апреля 2023 г.

Ключевые слова:

кинетическое уравнение конверсии, изотермический процесс, степень отверждения, неполная конверсия, температурный режим, механические свойства связующего.

АННОТАЦИЯ

В задачах технологической механики: изготовления конструкций из композитов, упаковки и развертывания изделий из препрега космического назначения и других – возникает необходимость вычисления текущих механических свойств композитного материала с не полностью отвержденным связующим. Такие свойства определяются, прежде всего, состоянием связующего, которое описывается кинетическим уравнением конверсии. Параметры кинетического уравнения зависят от многих факторов: температуры, диффузии, наличия каталитической системы, модификаторов, реагентов, образования сопутствующих продуктов кинетических реакций, испарения реагентов, воздействия на прохождение реакции радиационного излучения и др. Достоверный учет влияния каждого фактора в кинетическом уравнении оказывается практически невозможным. Поэтому большинство авторов используют феноменологическое уравнение конверсии, опирающееся на экспериментальные данные, поскольку эти данные отражают все особенности кинетического процесса.

В работе рассматривается уравнение конверсии первого порядка, учитывающее автоускорение и автозамедление. Параметры уравнения определяются на основании изотермических экспериментальных данных по следующей методике. Уравнение для скорости конверсии интегрируется, интеграл используется для построения системы уравнений, содержащих экспериментальные данные и искомые параметры аппроксимации, которые определяются стандартными математическими методами. Зависимость параметров кинетического уравнения от температуры также строится путем аппроксимации.

Приводятся примеры построения уравнений конверсии для двухкомпонентной модельной композиции и промышленной многокомпонентной композиции Барнес. Показано, что параметры кинетического уравнения в обоих случаях существенно зависят от температуры.

Приведены примеры использования полученного кинетического уравнения для вычисления степени отверждения образцов при заданном температурном нагружении.

© ПНИПУ

© **Кондюрин Алексей Викторович** – к.т.н., дир., e-mail: kond@mailcity.com.
Пестренин Валерий Михайлович – к.ф.-м.н., доц., e-mail: PestreninVM@mail.ru.
Пестренина Ирина Владимировна – к.т.н., доц., e-mail: IPestrenina@gmail.com.
Ландик Лидия Владимировна – инж., e-mail: LidiaLandik@gmail.com.

Alexey V. Kondyurin – CSc of Technical Science, Director, e-mail: kond@mailcity.com.
Valery M. Pestrenin – CSc of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, e-mail: PestreninVM@mail.ru.
Irena V. Pestrenina – CSc of Tecnical Sciences, Associate Professor, e-mail: IPestrenina@gmail.com.
Lidia V. Landik – Engineer, e-mail: LidiaLandik@gmail.com.

Эта статья доступна в соответствии с условиями лицензии Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0)
This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0)

PHENOMENOLOGICAL KINETIC EQUATION OF THE CONVERSION FOR A BINDER OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON ISOTHERMAL TESTS

A.V. Kondyurin[1], V.M. Pestrenin[2], I.V. Pestrenina[2], L.V. Landik[2]

[1]Ewingar Scientific, Evingar, Australia
[2]Perm State University, Perm, Russian Federation

ARTICLE INFO

Received: 26 November 2022
Approved: 20 March 2023
Accepted for publication:
05 April 2023

Keywords:

kinetic equation of conversion, isothermal process, degree of curing, incomplete conversion, temperature regime, mechanical properties of the binder.

ABSTRACT

In the problems of technological mechanics: the manufacture of structures from composites, packaging and deployment of products from prepreg for space purposes, and others, it becomes necessary to calculate the current mechanical properties of a composite material with an incompletely cured binder. Such properties are determined primarily by the binder state, which may be described by the conversion kinetic equation. The parameters of the kinetic equation depend on many factors: temperature, diffusion, the presence of a catalytic system, modifiers, reagents, the formation of by-products of kinetic reactions, the evaporation of reagents, the effect of radiation, etc. Reliable consideration of the influence of each factor in the kinetic equation turns out to be practically impossible. Therefore, most authors use the phenomenological conversion equation based on experimental data, since these data reflect all the features of the kinetic process.

We consider the first order conversion equation, which takes into account auto-acceleration and auto-deceleration. The equation parameters are determined on the basis of isothermal experimental data by the following method. The equation for the conversion rate is integrated, the integral is used to construct a system of equations containing experimental data and the desired approximation parameters, which are determined by standard mathematical methods. The dependence of the kinetic equation parameters on temperature is also constructed by approximation.

Examples of constructing conversion equations for a two-component and industrial multicomponent Barnes mixture are given. It is shown that the parameters of the kinetic equation in both cases significantly depend on temperature, and for a multicomponent mixture this dependence is more complicated due to the simultaneous implementation of several reactions. Examples of using the obtained kinetic equation to calculate the curing degree of samples under a given temperature loading are given.

© PNRPU

Введение

В задачах технологической механики изготовления конструкций из композитов, а также в задачах изготовления, упаковки и развертывания в космосе конструкций космического назначения возникает необходимость вычисления эффективных свойств композитного материала с не полностью отвержденным связующим. Оценка показывает, что значения некоторых эффективных термоупругих констант волокнистого композита в процессе отверждения связующего могут изменяться на порядок. Изучение свойств не полностью отвержденного связующего возможно на основе кинетического уравнения его конверсии.

Кинетическое уравнение реакции полимеризации эпоксидных связующих, используемых в качестве матриц элементов конструкций из композиционных материалов, отражает влияние на скорость реакции различных факторов: температуры [1], диффузии [2], наличие каталитической системы [2–7], модификаторов [8–10], реагентов, способствующих образованию сетчатой структуры полимера [11; 12], наполнителей [9;13–17], улучшающих свойства связующего [12], образование сопутствующих продуктов кинетических реакций [3; 18], испарение реагентов [19; 20], реализацию реакций различных порядков [21; 22], воздействие на прохождение реакции радиационного излучения и др. [23–25]. Учет различных факторов в кинетическом уравнении приводит к его зависимости от множества параметров [19; 26–28]. Среди этих параметров имеются постоянные (константы скоростей реакций реагентов, порядки реакций) и переменные (время, температура, степень полимеризации или вязкость).

Экспериментальные данные по отверждению конкретного связующего неявно содержат все особенности кинетического процесса его полимеризации. Поэтому их можно использовать для построения феноменологического кинетического уравнения, которое может быть применено для предсказания текущих эффективных материальных характеристик при исследовании технологических процессов изготовления композитных изделий [1; 11; 29–31], а также при изучении механического поведения конструкций космического назначения (крупногабаритных оболочек, антенн, рефлекторов), изготовляемых из композитов с не полностью отвержденным связующим. Параметры такого уравнения строятся путем математической аппроксимации экспериментальных данных.

В настоящей работе предлагается алгоритм построения параметров кинетического феноменологического уравнения первого порядка реакции с автоускорением и автозамедлением [32] по изотермическим экс-

периментальным данным. Приводятся результаты построения кинетического уравнения для двухкомпонентного связующего эпоксидиановой смолы с алифатическим амином и многокомпонентного промышленного связующего Барнеса. Использование кинетических уравнений демонстрируется на примерах определения степени отверждения связующих, подвергаемых заданному температурному нагружению.

1. Алгоритм определения параметров кинетического уравнения по изотермическим опытам

Рассматривается феноменологическое уравнение с автоускорением и автозамедлением, описывающее конверсию связующего, предложенное в работе [32]:

$$\frac{dC}{dt} = -k_1 C[1-k_2(1-C)][1+k_3(1-C)], \qquad (1)$$

где C = 1–β – концентрация эпоксидных групп, β – степень отверждения связующего; коэффициенты уравнения k_1, k_2, k_3 определяются на основе экспериментальных данных и могут быть функциями температуры. Задача состоит в определении параметров уравнения (1) по изотермическим экспериментальным данным.

Уравнение (1) интегрируется и представляется в форме

$$t = \frac{\alpha\zeta}{\gamma}\left[\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) + \frac{\alpha}{\alpha+\zeta}\ln\left|\frac{1+\alpha C}{1+\alpha C_0}\right| + \frac{\zeta}{\alpha+\zeta}\ln\left|\frac{1-\zeta C}{1-\zeta C_0}\right|\right], \qquad (2)$$

где обозначено $\alpha = \frac{k_2}{1-k_2}$, $\zeta = \frac{k_3}{1+k_3}$, $\gamma = k_1k_2k_3$, $C_0 = C(t_0)$, t_0 – время начала испытаний.

По экспериментальным данным для каждой температуры испытаний T_i (i = 1, …, m), m – число изотермических опытов, строится система уравнений

$$t_{ij} = \frac{\alpha_i\zeta_i}{\gamma_i}\left[\ln\left(\frac{C_{i0}}{C_{ij}}\right) + \frac{\alpha_i}{\alpha_i+\zeta_i}\ln\left|\frac{1+\alpha_i C_{ij}}{1+\alpha_i C_{i0}}\right| + \frac{\zeta_i}{\alpha_i+\zeta_i}\ln\left|\frac{1-\zeta_i C_{ij}}{1-\zeta_i C_{i0}}\right|\right], \quad j = 1,\ldots n_i, \qquad (3)$$

где n_i – число экспериментальных точек для T_i температуры. Система уравнений (3) решается приближенно. Погрешность вычислений оценивается по величине среднеквадратического отклонения

$$\delta_i = \sqrt{\frac{1}{m}\sum_{j=1}^{n_i}\frac{(t_{ij}-\hat{t}_{ij})^2}{\hat{t}_{ij}^2}}, \qquad (4)$$

где $\hat{t}_{ij}$ – время j-го измерения параметра C_{ij} в эксперименте.

В результате определяются параметры $k_1(T_i), k_2(T_i), k_3(T_i)$. В диапазоне температур, охватываемом экспериментальными данными, при произвольно изменяющейся температуре параметры $k_1(T)$, $k_2(T)$, $k_3(T)$ находятся аппроксимацией по $k_1(T_i), k_2(T_i), k_3(T_i)$, i=1,…m или по формулам линейной интерполяции

$$k_j(T) = k_j(T_i) + \frac{k_j(T_{i+1})-k_j(T_i)}{T_{i+1}-T_i}(T-T_i), \quad T_i < T < T_{i+1}; \quad j = 1,2,3; \quad i = \overline{1,(m-1)}. \qquad (5)$$

Далее приводятся построенные по предлагаемой методике феноменологические кинетические уравнения для двух- и многокомпонентных смесей.

2. Феноменологическое уравнение конверсии для двухкомпонентной смеси

Рассматривалась двухкомпонентная смесь эпоксидной смолы на основе Бисфенола А фирмы Олдрич (Aldrich) (ММ=374) –10 массовых частей и триэтилентетраамин ТЭТА фирмы Олдрич (Aldrich) – одна массовая часть. Измерения кинетики отверждения эпоксидной смолы в изотермических опытах проводились методом инфракрасной спектроскопии. Смесь компонентов помещалась между тефлоновыми пленками с прокладкой толщиной 10 мкм. Пленки зажимались между стеклами бромида калия в спектральной кассете и помещались в спектрометр. Для проведения реакции при повышенной температуре использовался термошкаф со стабилизацией температуры.

Спектры ИК-Фурье смеси компонентов регистрировались на спектрометре Excalibur MX3000 (Agilent, USA). Спектральное разрешение составляло 4 см$^{-1}$, число сканов 100, время записи одного спектра 2 мин. Для регистрации и обработки спектров использовалось программное обеспечение ResolutionPro.

Концентрация эпоксидных групп измерялась по интенсивности линии 915 см$^{-1}$ колебаний эпоксидных групп в спектре ИК-поглощения. Интенсивность измеряемой линии нормализовалась на интенсивность линии колебаний ароматического кольца молекулы эпоксидной смолы при 1608 см$^{-1}$.

Испытания проводились при четырех различных температурах: 20, 45, 60, 80 °С. Результаты измерений обрабатывались по методике, изложенной в п. 2. Значения параметров k_1, k_2, k_3 в зависимости от температуры испытаний приведены в табл. 1 и на рис. 1 (k_3 = const).

Соответствующие этим параметрам кривые аппроксимации $C(t)$ строятся на основании аналитического решения (2) и приведены на рис. 2 сплошной линией (экспериментальные значения показаны точками).

Из табл. 1 видно, что наибольшее среднеквадратическое отклонение наблюдается при наименьшей температуре и отражает наибольший разброс экспериментальных данных.

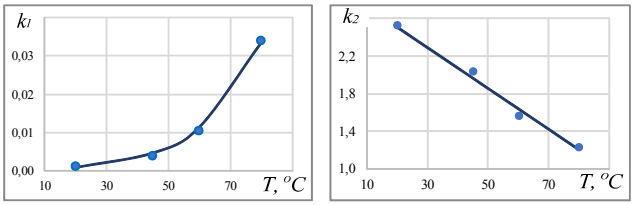
Таблица 1

Значения параметров k_1, k_2, k_3 аппроксимации кинетического уравнения при изотермических испытаниях при 20, 45, 60 и 80 °С

Table 1

The values of the approximation parameters k_1, k_2, k_3 of the kinetic equation in the isothermal tests at 20, 45, 60 and 80 °C

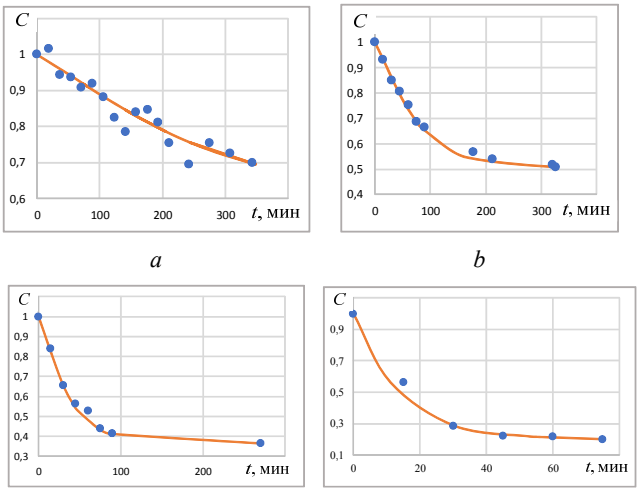
Параметр	T = 20 °C	T = 45 °C	T = 60 °C	T = 80 °C
k_1	0,00106	0,00394	0,00996	0,0339
k_2	2,54	2,05	1,57	1,24
k_3	5,67	5,67	5,67	5,67
δ,%	50	8	7	12



a *b*

Рис.1. Зависимость коэффициентов кинетическоно уравнения от температуры: *a* – $k_1(T)$; *b* – $k_2(T)$

Fig.1. The dependence of the kinetic equation coefficients on temperature*:* *a* – $k_1(T)$; *b* – $k_2(T)$



a *b*

c *d*

Рис. 2. Аппроксимация $C(t)$ в изотермических испытаниях: *a* – T = 20 °С; *b* – T = 45 °С; *c* – T = 60 °С; *d* – T = 80 °С

Fig. 2. Approximation $C(t)$ in isothermal tests: *a* – T = 20 °С; *b* – T = 45 °С; *c* – T = 60 °С; *d* – T = 80 °С

Изотермические кривые конверсии в виде $C = C(t)$ из равенства (2) вследствие его трансцендентности получить затруднительно. Проще выполнить численное интегрирование уравнения (1). На рис. 3 представлены построенные таким путем кривые $C(t)$ для заданных температур: T_1–T_4; и промежуточных 50 °С и 70 °С. В последнем случае параметры k_1, k_2, k_3 вычислялись по интерполяционным формулам (5).

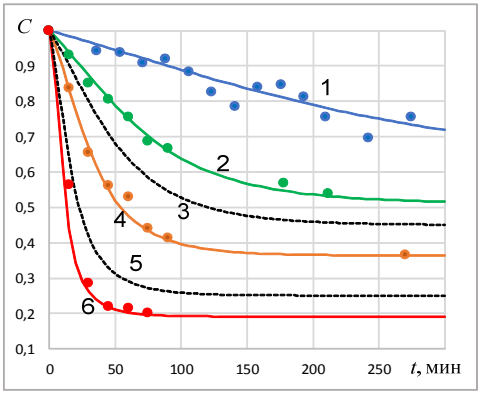


Рис. 3. Зависимость $C(t)$ в изотермических опытах: *1* – 20 °С; *2* – 45 °С; *3* – 50 °С; *4* – 60 °С; *5* – 70 °С; *6* – 80 °С

Fig. 3. $C(t)$ dependence in isothermal tests: *1* – 20 °С; *2* – 45 °С; *3* – 50 °С; *4* – 60 °С; *5* – 70 °С; *6* – 80 °С

Из рис. 3 видно, что расположение кривых для 50° и 70° хорошо согласуется с их ожидаемым поведением.

3. Феноменологическое уравнение конверсии для многокомпонентной промышленной смеси

Рассматриваемая многокомпонентная смесь Барнес состоит из двух частей. Первая часть содержит эпоксидиановую смолу на основе Бисфенола А (60 %) и Бисфенола Ф (10–30 %) с добавлением алкилглицидилового эфира (10–30 %). Вторая часть содержит бензиловый спирт (30–50 %), триметил гексаметилендиамин (20 %), изофорин диамин (10–18 %) с добавлением октагидрометано-индендиметил амина. Части смешиваются в пропорции 67/33 перед началом реакции отверждения. Реакция отверждения регистрировалась по спектрам инфракрасного поглощения по методике описанной выше.

Испытания проводились при четырех различных температурах. Результаты измерений обрабатывались по методике, изложенной в п. 2. Значения параметров k_1, k_2, k_3 в зависимости от температуры испытаний приведены в табл. 2 и на рис. 4.

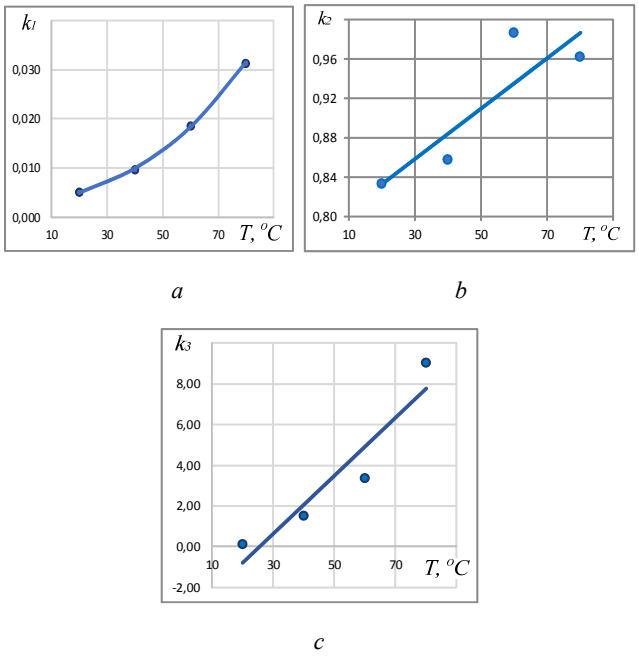
Таблица 2

Значения параметров k_1, k_2, k_3 аппроксимации кинетического уравнения при изотермических испытаниях для смеси Барнес

Table 2

The values of the approximation parameters k_1, k_2, k_3 of the kinetic equation in isothermal tests for Barnes composition

Барнес	T_1 = 20 °C	T_2 = 40 °C	T_3 = 60 °C	T_4 = 80 °C
k_1	0,00506	0,00971	0,0186	0,0312
k_2	0,833	0,857	0,986	0,962
k_3	0,111	1,22	2,33	9,00
δ, %	12	2	8	10



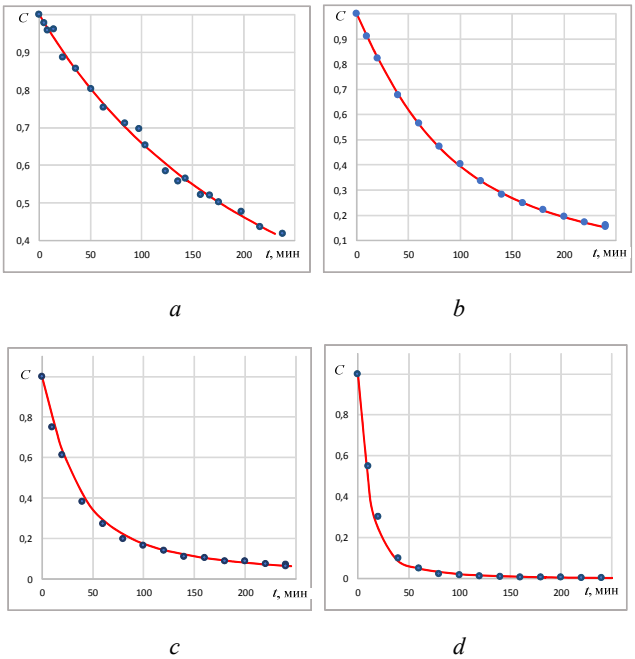
a *b*

c

Рис. 4. Изменение параметров кинетического уравнения в зависимости от температуры: *a* – $k_1(T)$; *b* – $k_2(T)$; *c* – $k_3(T)$

Fig. 4. The dependence of the kinetic equation parameters on temperature: *a* – $k_1(T)$; *b* – $k_2(T)$; *c*– $k_3(T)$

Соответствующие этим параметрам кривые аппроксимации $C(t)$ строятся на основании аналитического решения (2) и приведены на рис. 5 сплошной линией (экспериментальные значения показаны точками).



a *b*

c *d*

Рис. 5. Аппроксимация $C(t)$ в изотермических испытаниях: *a* – T = 20 °C; *b* – T = 40 °C; *c* – T = 60 °C; *d* – T = 80 °C

Fig. 5. Approximation $C(t)$ in isothermal tests: *a* – T = 20 °C; *b* – T = 40 °C; *c* – T = 60 °C; *d* – T = 80 °C

На рис. 6 представлены построенные путем интегрирования уравнения (1) изотермические кривые $C(t)$ для заданных температур: T_1–T_4; и промежуточных 30 и 50 °C. В последнем случае параметры k_1, k_2, k_3 вычислялись по интерполяционным формулам (5).

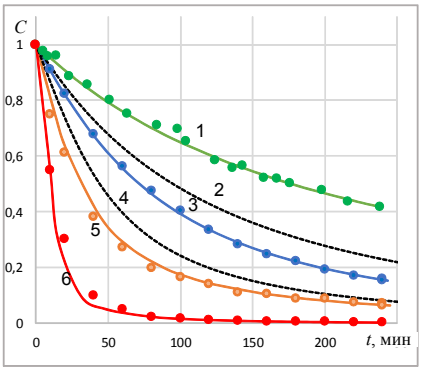


Рис. 6. Изменение $C(t)$ во времени в изотермических процессах для шести температур: *1* – 20 °C; *2* – 30 °C; *3* – 40 °C; *4* – 50 °C; *5* – 60 °C; *6* – 80 °C

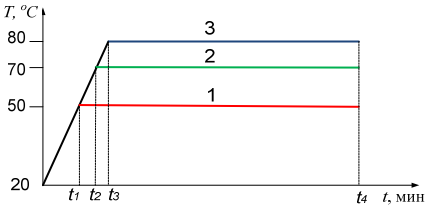
Fig. 6. Dependence $C(t)$ in isothermal processes for six temperatures: *1* – 20 °C; *2* – 30 °C; *3* – 40 °C; *4* – 50 °C; *5* – 60 °C; *6* – 80 °C

Как видим, предложенная методика построения феноменологического уравнения работает как для двух-, так и для многокомпонентных смесей. В обоих случаях параметр k_1 (T) подчиняется закону Аррениуса, а параметры $k_n(T)$, n = 2,3 с достаточной для практики точностью аппроксимируются линейной зависимостью. При этом двухкомпонентная смесь показывает достаточно сильное автоускорение реакции на начальном этапе и достаточно сильное автоторможение на завершающем этапе реакции. В отличие от двухкомпонентной, многокомпонентная смесь с оптимизованным составом показывает незначительное ускорение реакции на начальном этапе и более полное отверждение с небольшим автоторможением на завершающем этапе реакции отверждения.

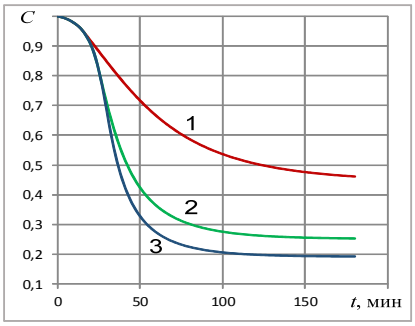
4. Использование феноменологического кинетического уравнения для вычисления конверсии при заданном температурном нагружении

Феноменологическое кинетическое уравнение применяется для вычисления степени конверсии образцов, предназначенных для экспериментального определения механических свойств не полностью отвержденного связующего. С этой целью при заданном температурном режиме нагружения уравнение (1) численно интегрируется с использованием зависимости параметров аппроксимации (5) от температуры.

Пример 1. На рис. 7, *a* представлены три режима температурного нагружения двухкомпонентного связующего (п. 2). Рассматриваемые образцы нагреваются со скоростью 2 °C/мин до температур 50, 70 и 80 °C и удерживаются при этой температуре так, что суммарное время испытания каждого образца составляет три часа.



a



b

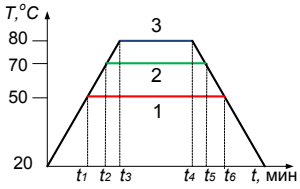
Рис. 7. *a* – режимы температурного нагружения;
b – соответствующие кривые конверсии $C(t)$

Fig. 7. *a* – modes of temperature loading;
b – corresponding conversion curves $C(t)$

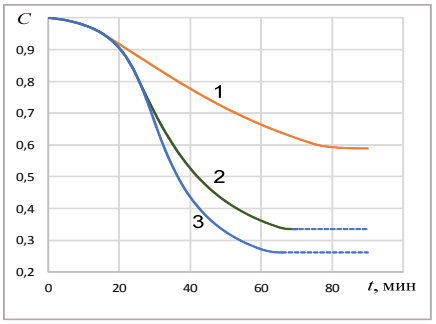
На рис. 7, *b*, показаны соответствующие трем температурным режимам кривые конверсии $C(t)$. Из рис. 7, *b*, видно, что при первом температурном режиме конверсия не достигает возможного предельного значения, а во втором и третьем режимах конверсию связующего можно считать практически завершенной.

Пример 2. На рис. 8, *a*, представлены три режима температурного нагружения двухкомпонентного связующего (п. 1). Рассматриваемые образцы нагреваются со скоростью 2 °С/мин до температур 50, 70 и 80 °С, выдерживаются некоторое время, затем разгружаются с той же скоростью так, что суммарное время испытания каждого образца составляет 1,5 ч.

На рис. 8, *b*, показаны соответствующие указанным режимам кривые конверсии $C(t)$. Видно, что во всех трех режимах конверсия заканчивается до завершения процесса температурной разгрузки. Этот интересный факт отражает наличие ограничения на возможность реализации реакции отверждения в зависимости от температуры.



a



b

Рис. 8. *a* – режимы температурного нагружения;
b – соответствующие кривые конверсии $C(t)$

Fig. 8. *a* – modes of temperature loading;
b – corresponding conversion curves $C(t)$

Заключение

Предложен алгоритм построения параметров феноменологического кинетического уравнения с автоускорением и автозамедлением, описывающего конверсию связующего. Алгоритм использует экспериментальные данные изотермической конверсии связующего. Уравнение для скорости конверсии интегрируется, интеграл используется для построения системы уравнений, содержащих экспериментальные данные и искомые параметры аппроксимации. Параметры находятся стандартными математическими методами. Построены кинетические уравнения для двухкомпонентной и промышленной многокомпонентной смеси. При этом в обоих случаях параметр $k_1(T)$ подчиняется закону Аррениуса, а параметры $k_2(T)$ и $k_3(T)$ с достаточной для практики точностью аппроксимируются линейной зависимостью. Приведены примеры использования рассматриваемого кинетического уравнения для вычисления степени отверждения при заданном температурном нагружении образцов, предназначенных для экспериментального определения механических свойств.

Библиографический список

1. Синтез оптимального управления процессом формования в автоклаве композитных конструкций типа открытых оболочек / И.В. Тарасов, М.Б. Флек, С.Н. Шевцов, В.Н. Аксенов // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. Машиностроение и машиноведение. – 2016. – Т. 18, № 1(2). – С. 314–321.

2. Sun L. Thermal rheological analysis of cure process of epoxy prepreg. LSU Doctoral Dissertations, 2002. 952 p. [Электронный ресурс]. – URL: https://digitalcommons.lsu.edu/gradschool_dissertations/952 (дата обращения: 27.11.2022).

3. Yanborisov E., Yanborisov V., Spivak S. Algorithm of modelling Ziegler–Natta polymerization taking account of change of catalyst activity // Matem. Mod. – 2010. – Vol. 22. – P. 15–25.

4. Захарова В.Г., Кавардина В.А. Кинетическое уравнение элементарной реакции // Сб. статей 10-й Международной молодежной научной конференции. – 2021. – Т. 4. – С. 35–38.

5. Холуйская С.Н., Метлин А.Ю., Самойленко А.А. Кинетические и термохимические параметры реакции полимеризации 2-гидроксиэтилметакрилата, катализированной комплексом оксованадия (IV) // Химическая технология. – 2016. – Т. 17, № 5. – С. 209–215.

6. Хамидуллин О.Л., Амирова Л.М. Оптимизация режимов отверждения эпоксиангидридного связующего с новым фосфониевым катализатором на основе кинетической модели реакции // Вестник Технологического университета. – 2018. – Т. 21, № 2. – С. 59–62.

7. Epoxy-Anhydride Binders with Phosphonium Catalyst for Fabrication of Products from Composition Materials through Pressure Impregnation / O.L. Khamidullin, L.R. Amirova, K.A. Andrianova [et al.] // Inorganic Materials: Applied Research. – 2020. – Vol. 11. – P. 79–84. DOI: 10.1134/S2075113320010190

8. Лизунов Д.А. Разработка высокопрочных углепластиков на основе эпоксисодержащих олигомеров: дис. … канд. хим. наук. – 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов. – М., 2014.

9. Хозин В.Г., Зыкова Е.С. Модифицирование эпоксидных связующих наночастицами для полимеркомпозитной арматуры [Электронный ресурс] // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – № 18. – URL: https://cyberleninka.ru/article/n/modifitsirovanie-epoksidnyh-svyazuyuschih-nanochastitsami-dlya-polimerkompozitnoy-armatury (дата обращения: 27.11.2022).

10. Isothermal kinetics of epoxyphosphazene cure / N.V. Bornosuz, I.Yu. Gorbunova, V.V. Petrakova, (...), D.V. Onuchin, I.S. Sirotin // Polimers. – 2021. – Vol. 13(2), no. 297. – P. 1–16. DOI: 10.3390/polym13020297

11. Optimization of Properties of Epoxy Binders during Their Modification / E.V. Kupriyanova, V.S. Osipchik, T.P. Kravchenko, A.N.Pachina, T.V. Morozova // Polymer Science, Series D. – 2021. – Vol. 14, no. 4. – P. 483–488. DOI: 10.1134/S1995421221040109

12. Kinetics of Curing of Epoxy Oligomer by Diaminodiphenyl Sulfone: Rheology and Calorimetry / M.P. Arinina, V.A.Kostenko, I.Y. Gorbunova, S.O. Il'in, A.Y. Malkin // Polymer Science – Series A. – 2018. – Vol. 60(5). – P. 683–690.

13. Kovaleva E.G., Savotchenko S.E. Kinetic features of polymerization of epoxy resin modified by silicon-containing additives and mineral fillers // Polymer Engineering & Science. – 2022. – Vol. 62(1). – P. 75. DOI: 10.1002/pen.25833

14. Огрель Л.Ю., Ястребинская А.В., Бондаренко Г.Н. Полимеризация эпоксидного связующего в присутствии добавки полиметилсилоксана // Строительные материалы. – 2005. – № 9. – С. 82–87.

15. Влияние углерожных нанотрубок на кинетические аспекты отверждения термореактивных связующих на примере эпоксидных смол / М.А. Хасков, В.А. Большаков, Ю.И. Меркулова, Т.А. Гребенева // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2015. – Т. 58, № 7. – С. 58–62.

16. Влияние фурфуролацетонового компонента на скорость полимеризации фурано-эпоксидных связующих / Ю.Р. Максимова, П.А. Егоров, О.Е. Насакин, А.А. Сазанова, Л.В. Ямбаршева, Л.Ю. Асанова, Ю.Э. Денисова // Приоритетные направления инновационной деятельности в промышленности: сборник научных статей IX международной научной конференции. – Казань, 2021. – С. 98–99.

17. Abhijit S., Mahanwar P.A., Bambole V.A. Effect of polypyrrole on the properties of conventional epoxy coatings // Pigment & Resin Technology. – 2013. – Vol. 42, no. 5. – P. 317–325. DOI: 10.1108/PRT-04-2011-0030

18. Kondyurin A.V., Komar L.A., Svistkov A.L. Modeling of the kinetics of the curing reaction of the epoxy-binder-based composite material // International Journal of Nanomechanics Science and Technology. – 2011. – Vol. 2(2). – P. 167–183. DOI: 10.1615/NanomechanicsSciTechnolIntJ.v2.i2.60

19. Кондюрин А.В., Комар Л.А., Свистков А.Л. Моделирование кинетики реакции отверждения композиционного материала на основе эпоксидного связующего // Механика композиционных материалов и конструкций. – 2010. – Т. 16, № 4. – С. 597–611.

20. Испарение молекул отвердителя в реакции полимеризации эпоксидной смолы / А.Л. Свистков, Л.А. Комар, А.В. Кондюрин, М.С. Мальцев, В.Н. Терпугов // Материалы XI Международной конференции по неравновесным процессам в соплах и струях (NPNJ'2016). Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет). – 2016. – С. 385–387.

21. Malkin A.Y., Kulichikhin S.G. Rheokinetics: Rheological Transformations in Synthesis and Reactions of Oligomers and Polymers. – John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, USA, 2008. – 329 p.

22. Malkin A.Y., Gorbunova I.Y., Kerber M. Comparison of four methods for monitoring the kinetics of curing of a phenolic resin // Polymer Engineering & Science. – 2005. – Vol. 45. – P. 95–102.

23. Рощин Д.Е., Патлажан С.А., Берлин А.А. Моделирование свободно-радикальной полимеризации при периодическом фотоинициировании // Высокомолекулярные соединения Б. – 2022. – Т. 64(1). – С. 71–80. DOI: 10.31857/S2308113922010065

24. Бондалетова Л.И., Бондалетов В.Г. Полимерные композиционные материалы (часть 1): учебное пособие. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. – 118 с.

25. Kim W.G., Lee J.Y. Cure Properties of Methacrylate-Type Prepolymer That Include Cyclohexane Moiety // Journal of Applied Polymer Science. – 2004. – Vol. 92(1). – P. 43–52. DOI: 10.1002/app.13635

26. Моделирование процесса полимеризации толстостенной композитной конструкции / В.В. Дубров, И.Г. Самощенко, Г.Н. Тоискин, М.Б. Флек, С.Н. Шевцов // Известия ЮФУ. Технические науки. Тематический выпуск. – 2010. – С. 222–232.

27. Modeling the Curing Kinetics of an Epoxy Binder with Disturbed Stoichiometry for a Composite Material of Aerospace Purpose / V.G. Gilev, S.V. Rusakov, V.S. Chudinov, A.Y. Rakhmanov, A.V. Kondyurin // Mechanics of Composite Materials. – 2021. – Vol. 57(3). – P. 361–372. DOI: 10.1007/s11029-021-09960-3

28. Venger A.E., Fraiman Yu.E., Yurevich F.B. Applicability of one-stage chemical reaction kinetic equation to describe non-isothermal destruction processes // Journal of Thermal Analysis. – 1983. – Vol. 27(2). – P. 325–331. DOI: 10.1061/(ASCE)0733-9399(1991)117:5(1088)

29. Применение CFD-подхода для моделирования макрокинетики контролируемых процессов полимеризации [Электронный ресурс] / К.А. Терещенко, Р.Р. Набиев, Д.А. Шиян, Н.В. Улитин // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – № 14. – URL: https://cyberleninka.ru/article/n/primenenie-cfd-podhoda-dlya-modelirovaniya-makrokinetiki-kontroliruemyh-protsessov-polimerizatsii (дата обращения: 27.11.2022).

30. Curing of large prepreg shell in solar synchronous Low Earth Orbit: Precession flight regimes / A.V. Kondyurin, S.V. Rusakov, V.M. Pestrenin, I.V. Pestrenina // Acta astronavtica. – 2018. – Vol. 151. – P. 342–347. DOI: 10.1016/j.actaastro.2018.06.029

31. Kondyurin A. Design and Fabrication of Large Polymer Constructions in Space. – Elsevier, 2022. – 630 p.

32. Малкин А.Я., Бегишев В.П. Химическое формование полимеров. – М.: Химия, 1991. – 240 с.

References

1. Tarasov I.V., Flek M.B., SHevcov S.N., Aksenov V.N. (2016). Sintez optimal'nogo upravleniya processom formovaniya v avtoklave kompozitnykh konstrukciy tipa otkrytykh obolochek. *Izvestiya Samarskogo nauchnogo centra Rossiyskoy akademii nauk. Mashinostroenie i mashinovedenie*, 2016, T. 18, №1(2), S. 314-321.

2. Sun L. Thermal rheological analysis of cure process of epoxy prepreg. *LSU Doctoral Dissertations*, 2002. 952 p. https://digitalcommons.lsu.edu/gradschool_dissertations/952 (data obrashcheniya: 27.11.2022).

3. Yanborisov E., Yanborisov V., Spivak S., Algorithm of modelling Ziegler–Natta polymerization taking account of change of catalyst activity. *Matem. Mod*., 2010, V. 22, pp. 15-25.

4. Zakharova V.G., Kavardina V.A. Kineticheskoe uravnenie elementarnoy reakcii. *Sb. statey10-y Mezhdunarodnoy molodezhnoy nauchnoy konferencii*, 2021, T. 4, S. 35-38.

5. Kholuyskaya S.N., Metlin A.YU., Samoylenko A.A. Kineticheskie i termokhimicheskie parametry reakcii polimerizacii 2-gidroksietilmetakrilata, katalizirovannoy kompleksom oksovanadiya (IV), *Khimicheskaya tekhnologiya*, 2016, T. 17, № 5, S. 209-215.

6. Khamidullin O.L., Amirova L.M. Optimizaciya rezhimov otverzhdeniya epoksiangidridnogo svyazuyushchego s novym fosfonievym katalizatorom na osnove kineticheskoy modeli reakcii. *Vestnik Tekhnologicheskogo universiteta,* 2018, T. 21, № 2, S. 59-62.7.

7. Khamidullin O.L., Amirova L.R., Andrianova K.A. et al. Epoxy-Anhydride Binders with Phosphonium Catalyst for Fabrication of Products from Composition Materials through Pressure Impregnation. *Inorganic Materials: Applied Research,* 2020, Vol. 11, pp. 79-84. doi:10.1134/S2075113320010190

8. Lizunov D. A. Razrabotka vysokoprochnykh ugleplastikov na osnove epoksisoderzhashchikh oligomerov. *Dissertaciya na soiskanie uchenoy stepeni kandidata khimicheskikh nauk* – 05.17.06 – Tekhnologiya i pererabotka polimerov i kompozitov. M., 2014.

9. Khozin V. G., Zykova E. S. Modificirovanie epoksidnykh svyazuyushchikh nanochasticami dlya polimerkompozitnoy armatury. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2013, №18. URL: https://cyberleninka.ru/article/n/modifitsirovanie-epoksidnyh-svyazuyuschih-nanochastitsami-dlya-polimer-kompozitnoy-armatury (data obrashcheniya: 27.11.2022).

10. Bornosuz N.V., Gorbunova I.Yu., Petrakova V.V., (...), Onuchin D.V., Sirotin I.S. Isothermal kinetics of epoxyphosphazene cure. Polymers, 2021, V. 13(2), N.297, pp. 1-16. doi: 10.3390/polym13020297

11. 11. Kupriyanova E. V. , Osipchik V. S., Kravchenko T. P., Pachina A. N., Morozova T. V. Optimization of Properties of Epoxy Binders during Their Modification. *Polymer Science, Series D,* 2021, Vol. 14, No. 4, pp. 483-488. doi: 10.1134/S1995421221040109

12. Arinina M.P., Kostenko V.A., Gorbunova I.Y., Il'in S.O., Malkin A.Y. Kinetics of Curing of Epoxy Oligomer by Diaminodiphenyl Sulfone: Rheology and Calorimetry. *Polymer Science – Series A,* 2018, V. 60(5), pp. 683-690.

13. Kovaleva E.G., Savotchenko S.E., Kinetic features of polymerization of epoxy resin modified by silicon-containing additives and mineral fillers. *Polymer Engineering & Science,* 2022, V. 62(1), pp. 75. doi: 10.1002/pen.25833

14. Ogrel' L.YU., YAstrebinskaya A.V., Bondarenko G.N. Polimerizaciya epoksidnogo svyazuyushchego v prisutstvii dobavki polimetilsiloksana. *Stroitel'nye materialy*, 2005, № 9, S. 82-87.

15. Khaskov M.A., Bol'shakov V.A., Merkulova YU.I., Grebeneva T.A. Vliyanie uglerozhnykh nanotrubok na kineticheskie aspekty otverzhdeniya termoreaktivnykh svyazuyushchikh na primere epoksidnykh smol. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Seriya: KHimiya i khimicheskaya tekhnologiya*, 2015, T. 58, № 7, S. 58-62.

16. Maksimova YU.R., Egorov P.A., Nasakin O.E., Sazanova A.A., YAmbarsheva L.V., Asanova L.YU., Denisova YU.E. Vliyanie furfurolacetonovogo komponenta na skorost' polimerizacii furano-epoksidnykh svyazuyushchikh. *Sb. nauchnykh statey IX mezhdunarodnoy nauchnoy konferencii: Prioritetnye napravleniya innovacionnoy deyatel'nosti v promyshlennosti. Kazan'*, 2021, S. 98-99.

17. Abhijit S., Mahanwar P.A., Bambole V.A. Effect of polypyrrole on the properties of conventional epoxy coatings. *Pigment & Resin Technology,* 2013, Vol. 42, No. 5, pp. 317-325. doi: 10.1108/PRT-04-2011-0030

18. Kondyurin A.V., Komar L.A., Svistkov A.L. Modeling of the kinetics of the curing reaction of the epoxy-binder-based composite material. *International Journal of Nanomechanics Science and Technology*, 2011, V. 2(2), pp. 167-183. doi: 10.1615/NanomechanicsSciTechnolIntJ.v2.i2.60

19. Kondyurin A.V., Komar L.A., Svistkov A.L. Modelirovanie kinetiki reakcii otverzhdeniya kompozicionnogo materiala na osnove epoksidnogo svyazuyushchego. *Mekhanika kompozicionnykh materialov i konstrukciy*, 2010, T. 16, № 4, S. 597-611.

20. Svistkov A.L., Komar L.A., Kondyurin A.V., Mal'cev M.S., Terpugov V.N. Isparenie molekul otverditelya v reakcii polimerizacii epoksidnoy smoly. *Sb: Materialy XI Mezhdunarodnoy konferencii po neravnovesnym processam v soplakh i struyakh (NPNJ'2016). Moskovskiy aviacionnyy institut (nacional'nyy issledovatel'skiy universitet*), 2016, S. 385-387.

21. Malkin A.Y., Kulichikhin S.G. Rheokinetics: Rheological Transformations in Synthesis and Reactions of Oligomers and Polymers. John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, USA, 2008. –329p.

22. Malkin A.Y., Gorbunova I.Y., Kerber M. Comparison of four methods for monitoring the kinetics of curing of a phenolic resin. *Polymer Engineering & Science*, 2005, V.45, pp. 95-102.

23. Roshchin D.E., Patlazhan S.A., Berlin A.A. Modelirovanie svobodno-radikal'noy polimerizacii pri periodicheskom fotoiniciirovanii. *Vysokomolekulyarnye soedineniya B*, 2022, T.64(1), S.71-80. doi: 10.31857/S2308113922010065. https://www.researchgate.net/publication/358628371

24. Bondaletova L.I. Polimernye kompozicionnye materialy (chast' 1): uchebnoe posobie / L.I. Bondaletova, V.G. Bondaletov. – Tomsk: Izd-vo Tomskogo politekhnicheskogo universiteta, 2013, 118 s.

25. Kim, W.G., Lee, J.Y. Cure Properties of Methacrylate-Type Prepolymer That Include Cyclohexane Moiety. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, V. 92(1), P. 43-52. doi: 10.1002/app.13635

26. Dubrov V.V., Samoshchenko I.G., Toiskin G.N., Flek M.B., SHevcov S.N. Modelirovanie processa polimerizacii tolstostennoy kompozitnoy konstrukcii. *Izvestiya YUFU. Tekhnicheskie nauki. Tematicheskiy vypusk*, 2010, S. 222-232.

27. Gilev V.G., Rusakov S.V., Chudinov V.S., Rakhmanov A.Y., Kondyurin A.V. Modeling the Curing Kinetics of an Epoxy Binder with Disturbed Stoichiometry for a Composite Ma-

terial of Aerospace Purpose. *Mechanics of Composite Materials*, 2021, V. 57(3), pp. 361-372. doi: 10.1007/s11029-021-09960-3

28. Venger A.E., Fraiman Yu.E., Yurevich F.B. Applicability of one-stage chemical reaction kinetic equation to describe non-isothermal destruction processes. *Journal of Thermal Analysis*, 1983, V. 27(2), pp. 325-331. doi: 10.1061/(ASCE)0733-9399(1991)117:5(1088)

29. Tereshchenko K.A., Nabiev R.R., SHiyan D.A., Ulitin N.V. Primenenie CFD-podkhoda dlya modelirovaniya makrokinetiki kontroliruemykh processov polimerizacii. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2014, №14. URL: https://cyberleninka.ru/article/n/primenenie-cfd-podhoda-dlya-modelirovaniya-makrokinetiki-kontroliruemyh-protsessov-polimerizatsii (data obrashcheniya: 27.11.2022).

30. Kondyurin A.V., Rusakov S.V., Pestrenin V.M., Pestrenina I.V. Curing of large prepreg shell in solar synchronous Low Earth Orbit: Precession flight regimes. *Acta astronavtica*, 2018, V. 151, pp. 342-347. doi: 10.1016/j.actaastro.2018.06.029

31. Kondyurin A. Design and Fabrication of Large Polymer Constructions in Space. Elsevier, 2022, 630 p.

32. Malkin A. YA., Begishev V. P. Khimicheskoe formovanie polimerov. Moscow: Khimiya, 1991, 240 s.

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Пермского края в рамках научного проекта №С-26/1025.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Вклад авторов равноценен.

Financing. The work was supported financially by the Government of the Perm Territory within the framework of scientific project No. C-26/1025.

Conflict of interest. The authors declare no conflict of interest.

The contribution of the authors is equivalent.