

ОРИГИНАЛЬНАЯ СТАТЬЯ

УДК 620.22:620.17

doi: 10.26907/2542-064X.2024.4.590-607

ПОРОШКОВЫЕ ЭПОКСИ-БЕНЗОКСАЗИНОВЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АРМИРОВАННЫХ КОМПОЗИТОВ С ГРАДИЕНТОМ МАТРИЦЫ

*Р.Р. Амиров¹, К.А. Андрианова², В.С. Никитин², И.С. Антипин¹,
Л.М. Амирова²*

¹Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, 420008, Россия

²Казанский национальный исследовательский технический университет
им. А.Н. Туполева – КАИ, г. Казань, 420111, Россия

Аннотация

На основе порошковых эпокси-бензоксазиновых связующих получены углекомпози́ты с градиентом состава связующего по сечению изделия. Изучены реологические, теплофизические и физико-механические свойства материалов, показаны преимущества градиентных составов для регулирования параметров технологического процесса как на стадии получения консолидированных пластин, так и на стадии получения изделия методом прессования. Оптимизированы технологические процессы получения сухих препрегов путем электростатического напыления порошковых связующих на углеткань с последующим оплавлением, процессы консолидации препрегов в пластины в вакуумном мешке и прессования изделия из полученных консолидированных пластин. На примере порошковых композиций на основе бензоксазина, термопластичного полимера, эпоксисоволачной и эпоксидиановой смол показана возможность получения градиентного углекомпози́та с высокими физико-механическими и теплофизическими свойствами. Предложены составы связующих с градиентом компонентов, установлено положительное влияние градиента матрицы на компенсацию температурного градиента термпрессования.

Ключевые слова: функционально-градиентный композит, эпоксидные олигомеры, бензоксазины, углеткань, углепластик, реология, консолидированные пластины, физико-механические свойства

Введение

К поверхностным и объемным частям материалов, в том числе и армированных композитов, предъявляются различные требования как на стадии формирования изделия, так и при его эксплуатации. В этом плане наиболее перспективными являются материалы с плавным изменением состава компонентов по сечению изделия – функционально градиентные материалы (ФГМ) [1–3]. В изделиях из ФГМ можно сочетать различные по свойствам материалы (металл – керамика, керамика – полимер, полимер 1 – полимер 2 и т. д.). В то же время в ФГМ отсутствует граница раздела между этими материалами за счет формирования плавного изменения состава. Для дисперсно-наполненных материалов реализовать градиентное распределение компонентов достаточно просто, и для

этого существует большое количество различных методов и разработанных технологических процессов [4–6]. Для композитов, армированных непрерывными волокнами или тканями, традиционные технологии не позволяют осуществить желаемое изменение состава связующего, а предлагаемые в научных статьях методики сложно реализовать на практике [7, 8]. Крайне мало работ и по градиентному плетению или распределению различных по природе армирующих материалов [9, 10].

В качестве матрицы для армированных пластиков большой интерес представляют связующие на основе бензоксазинов, поскольку полибензоксазины имеют высокую теплостойкость, низкий коэффициент теплового расширения, малую усадку при отверждении бензоксазинов, но при этом полимеры на основе бензоксазинов недостаточно прочные, сами бензоксазины при комнатной температуре твердые, а их расплавы имеют слишком высокую вязкость [11–14]. Для улучшения свойств (повышение прочностных характеристик, снижение вязкости) бензоксазины часто модифицируют различными олигомерами, в том числе низковязкими эпоксидными олигомерами [15–17]. Однако при смешении с эпоксидными олигомерами бензоксазины плохо растворяются и склонны к кристаллизации [18], кроме того, вязкость связующих слишком высока даже при использовании активных разбавителей, поэтому часто при разработке композитов применяется препреговая технология [19]. Тем не менее при получении препрега также требуется снижать вязкость связующего в процессе пропитки ткани, например, повышая его температуру, что может приводить к частичному сшиванию связующего и в дальнейшем – к ухудшению технологического процесса получения композита.

В последние годы стал возрастать интерес к технологиям с использованием порошковых связующих, в том числе и эпоксидных [20–22]. Так, начали получать препреги (“towpreg”) для 3D-печати электростатическим напылением порошковых связующих на углеродные жгуты [23, 24]. В то же время проведенный нами поиск показал отсутствие работ по напылению термореактивных связующих на ткани. Сухие тканые препреги имеют ряд достоинств, и их можно было бы использовать для получения твердых консолидированных пластин с последующим термопрессованием изделий по аналогии с методами термоформования консолидированных пластин на основе термопластичных связующих [25–27]. В отличие от традиционных методов формования, таких как инъекция связующего в закрытую форму (Resin Transfer Moulding (RTM)), инфузия и др., получение консолидированных пластин и последующее прессовое термоформование изделий можно легко автоматизировать. Применение прессования востребовано при изготовлении малогабаритных изделий, для которых нерентабельно использовать формование в вакуумном мешке или в автоклаве. Кроме того, порошковые технологии позволяют получать композиты с градиентом состава связующего, если использовать в консолидированной пластине сухие препреги с плавным изменением его состава. Таким образом, разработка порошковых эпокси-бензоксазиновых связующих, изготовление консолидированных пластин и термопрессование композитных изделий являются актуальными задачами.

В настоящей работе изучены процессы консолидации препрегов, получаемых электростатическим напылением порошков эпокси-бензоксазиновых связующих с плавно изменяющимся составом, для выявления влияния градиента состава связующего на температурный интервал консолидации, а также особен-

ности термопрессования градиентных пластин по сравнению с консолидированными пластинами со связующими одного состава.

Целями данной работы являются получение порошковых эпокси-бензоксазиновых связующих для создания углепластиков, в том числе с градиентом состава матрицы по сечению изделия, оптимизация режима консолидации и термопрессования консолидированных пластин, а также определение физико-механических свойств получаемых углепластиков и сравнительный анализ углепластиков с градиентом и без градиента состава связующего.

1. Материалы и методы

Порошковые связующие получали с использованием следующих твердых смол: эпоксидиановая смола на основе бисфенола А марки D.E.R.671 (Dow Chemical Company, США), эпоксिनволачная смола марки D.E.N.439 (Dow Chemical Company, США), бензоксазин на основе бисфенола А, параформа и анилина (ВА-а) (рис. 1), синтезированный безрастворным методом [18], по методике, предложенной в работе [28].

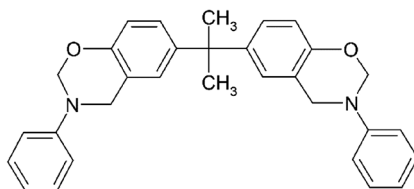


Рис. 1. Бензоксазин на основе бисфенола А, параформа и анилина (ВА-а)

Масс-спектры реакционных смесей получали на Agilent iFunnel 6550 Q-TOF LC/MS (Agilent Technologies, США). Интенсивный пик соответствует целевому соединению $[C_{31}H_{31}N_2O_2]^+$ m/z 463.2390 (теоретическое значение m/z 463.2380), также фиксируется пик, соответствующий димеризованному бисбензоксазину $[C_{62}H_{61}N_4O_4]^+$ m/z 925.4681.

ИК-спектры синтезированного бензоксазина регистрировали на приборе TENSOR 27 (Bruker, Германия), которые совпали с литературными данными [28, 29]. Для получения композиций использовали реакционные смеси без очистки.

Для повышения ударной вязкости композитов в порошковые связующие добавляли высокотемпературный термопластичный полимер полиэфиримид (ПЭИ) Ultem 1000 (Sabic, Саудовская Аравия). Для получения углепластиков использовали углеткань УТР1000-3-200С2 (ООО «Ниагара», Россия) саржевого переплетения 2×2 на основе угленити марки Tenax TM-E HTS45 E23 3K 200tex (Toho Tenax, Япония).

Порошковые связующие на основе бензоксазина и эпоксидных смол с добавлением ПЭИ получали с использованием ультрацентрифужной мельницы ZM 200 (Retsch, Германия) и двухшнекового смесителя Scientific LTE 16-40 (Labtech Engineering, Таиланд). Составы эпокси-бензоксазиновых композиций получали с различным соотношением компонентов, выбранные составы приведены в табл. 1.

Табл. 1

Содержание компонентов порошковых композиций

Номер композиции	Состав связующего, масс. %			
	BA-a	D.E.R.671	D.E.N.439	ПЭИ
1	60	0	30	10
2	55	10	27	8
3	50	20	24	6
4	45	30	21	4
5	40	40	18	2
6	35	60	5	0

Распределение частиц порошковых связующих по размеру контролировали на оптическом микроскопе OLYMPUS GX51 (Olympus, Япония). Размер частиц измеряли вручную, обрабатывая фотоизображения с помощью программы обработки и анализа изображений Altami Studio. Для получения распределения по размерам количество частиц составляло более 500.

Реологические свойства эпокси-бензоксазиновых смесей определяли на ротационном динамическом реометре RheoStress 6000 (Haake, Германия) с помощью системы «плоскость-плоскость» в режиме осцилляции. Полученные результаты обрабатывали с помощью программного обеспечения HAAKE RheoWin Job Manager (Haake, Германия).

Краевой угол смачивания углеродного волокна частицами оплавленного порошка связующего, нанесенного без электростатического поля и в электростатическом поле, измеряли на приборе DSA20 EasyDrop (Kruss, Германия).

Процесс отверждения связующих изучали на дифференциальном сканирующем калориметре модели 204 F1 Phoenix (Netzsch, Германия) по ISO 11357-5 при скоростях нагрева 1.0, 2.5 и 5.0 °C/мин. Кинетический анализ проводили на основе данных дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с применением программного обеспечения Thermokinetics 3 (Netzsch, Германия) в соответствии с рекомендациями из работы [30].

Для определения теплостойкости образцы отвержденных полимеров различного состава получали в виде брусков 60×10×2 мм и исследовали с помощью метода динамического механического анализа на приборе DMA Q800 (TA Instruments, США), согласно ASTM E 1640-94 [31], при деформации с амплитудой 0.1 %, частотой 1 Гц и скоростью нагрева 5 °C/мин.

Электростатическое напыление полимера на углеткань проводили в переносном комплексе для нанесения порошковых покрытий «МИНИСТАРТ» (POLYTEX, Россия) с помощью пистолета-распылителя порошковой краски СТАРТ-50. Углеткань закрепляли в токопроводящей рамке и подсоединяли к токопроводнику камеры. Связующее напыляли на обе стороны углеткани, затем напыленную ткань нагревали до температуры оплавления порошка связующего и охлаждали. Полученные сухие препреги использовали для получения консолидированных пластин как с однородным, так и с изменяющимся составом. В этом случае в одной пластине в определенном порядке соединяли препреги со связующими различного состава.

Консолидацию препрегов проводили следующим образом: на металлическую пластину, покрытую антиадгезионной смазкой, укладывали 12 слоев сухих

препрегов $0^\circ \times 90^\circ$, собирали вакуумный мешок, создавали вакуум с остаточным давлением 5 мбар и поднимали температуру до $100\text{--}120^\circ\text{C}$ со скоростью $5^\circ\text{C}/\text{мин}$. По окончании консолидации систему охлаждали со скоростью $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ до комнатной температуры, после чего сухие твердые пластины извлекали из вакуумного мешка. Для изучения консолидации градиентных систем собирали симметричный пакет из 12 слоев с 6 различными составами связующего, с номерами от поверхностей к центру согласно табл. 1.

Коэффициент межслоевого трения в консолидированной пластине оценивали по методике, описанной ранее в работе [32]. Для механических испытаний пластины отверждали под горячим прессом в двухступенчатом режиме: 1 ч при 180°C и 1 ч при 220°C при приложенном давлении 3 бар.

Для изготовления тестового изделия (купол) методом термоформования консолидированную пластину закрепляли в раме на пружинных растяжках, нагревали до $100\text{--}120^\circ\text{C}$, помещали в пресс и проводили отверждение по описанной выше для пластин методике. После охлаждения изделие извлекали из пресса.

Механические испытания образцов углепластиков проводили на электромеханической универсальной испытательной машине Instron 5882 (Instron, США) при усилии 100 кН. Ударную вязкость углепластиков определяли по ГОСТ 4647-2015 [33] с помощью маятникового копра ТСКМ-50 (ООО «Тестсистемы», Россия).

2. Результаты и их обсуждение

2.1. Получение порошковых связующих и изучение их свойств. На рис. 2, а приведена типичная микрофотография с распределением частиц порошковых эпокси-бензоксазиновых композиций по размеру. Установлено, что средний диаметр частиц составляет около 15 мкм и отсутствуют частицы с диаметром более 70 мкм (рис. 2, б). Такое распределение позволяет качественно напылять порошки на углеткань и проводить дальнейшую пропитку путем оплавления порошка.

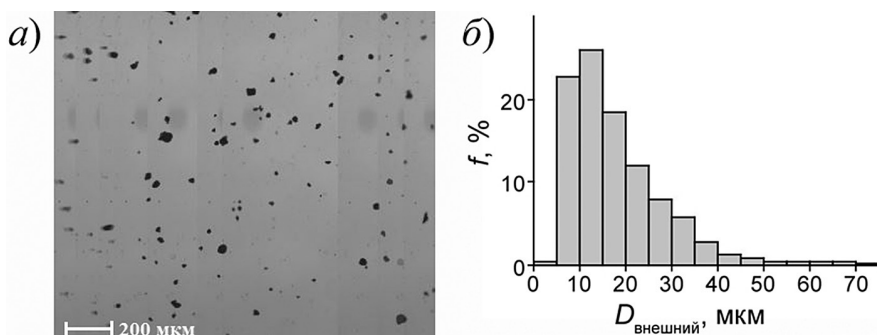


Рис. 2. Микроскопический анализ порошков: а) микрофотография; б) распределение частиц порошков по размерам

Реологические свойства расплава связующих играют важную роль на стадиях пропитки ткани при оплавлении связующего и получения консолидированных пластин и термопрессования. На рис. 3, а приведены зависимости вязкости композиций от температуры при скорости нагрева $5^\circ\text{C}/\text{мин}$, из которых видно, что с увеличением содержания бензоксазина в композиции кривые сдвигаются в область более высоких температур. Это необходимо учитывать при выборе и

оптимизации температурного режима для термопрессования и получения консолидированных пластин.

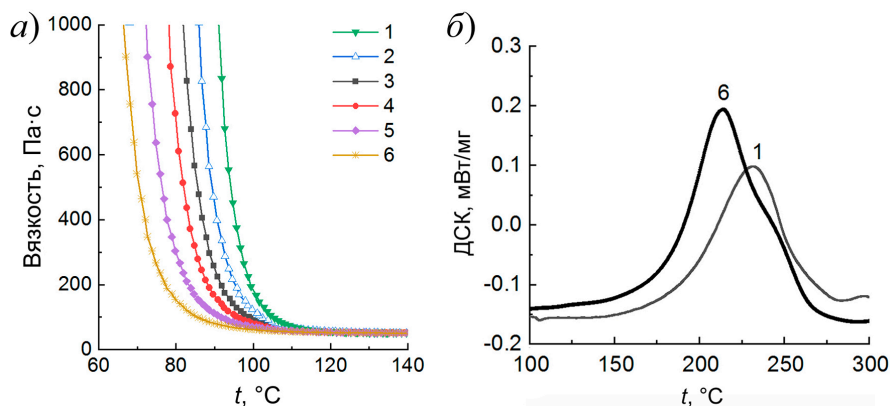


Рис. 3. Температурные зависимости вязкости композиций № 1–6 (а) и ДСК-кривые композиций № 1 и № 6 (б). Скорость нагрева 5 °С/мин

Для оптимизации режима термопрессования необходимо изучить процесс отверждения эпокси-бензоксазиновых композиций. На рис. 3, б в качестве примера представлены ДСК-кривые для композиций № 1 и № 6. При переходе от композиции № 1 к композиции № 6 температура начала и максимума отверждения немного сдвигается в область более высоких температур, что следует учитывать в дальнейшем при оптимизации режима термопрессования консолидированных пластин с градиентом состава связующего.

Выбор оптимального режима отверждения проводили из анализа ДСК-кривых с использованием программного обеспечения Thermokinetics на основании модельных подходов неізотермической кинетики с использованием уравнения Камала–Соро (уравнение Kamal–Sourour). Для эпокси-бензоксазиновых полимеров, отвержденных по оптимальному режиму (1 ч при 180 °С и 1 ч при 220 °С), изучена теплостойкость с помощью динамического механического анализа (рис. 4).

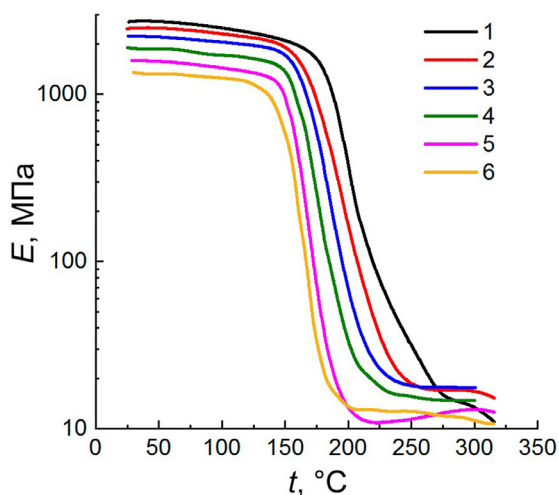


Рис. 4. Температурные зависимости динамического модуля эпокси-бензоксазиновых полимеров

Из полученных данных следует, что температура стеклования полученных полимеров имеет высокие значения (около 200 °С) и увеличивается при переходе от композиции № 1 к композиции № 6. Таким образом, на основе рассматриваемых связующих можно получить теплостойкие углепластики. Кроме того, при получении композита с градиентом состава связующего в поверхностных слоях необходимо использовать составы с более высокой температурой стеклования, так как поверхностные слои прогреваются в большей степени и в основном определяют теплостойкость композита.

2.2. Получение консолидированных пластин на основе порошковых связующих. Полученные порошки эпокси-бензоксазиновых композиций с различным соотношением компонентов напыляли в электростатическом поле на углеткань, закрепленную электропроводящей рамкой в установке для напыления. После напыления ткань нагревали до температуры, соответствующей минимуму вязкости данного связующего на графике температурной зависимости (рис. 3, а), при этом расплав связующего пропитывал ткань. Микрофотографии углеткани без напыления и с напыленным и оплавленным связующим представлены на рис. 5.

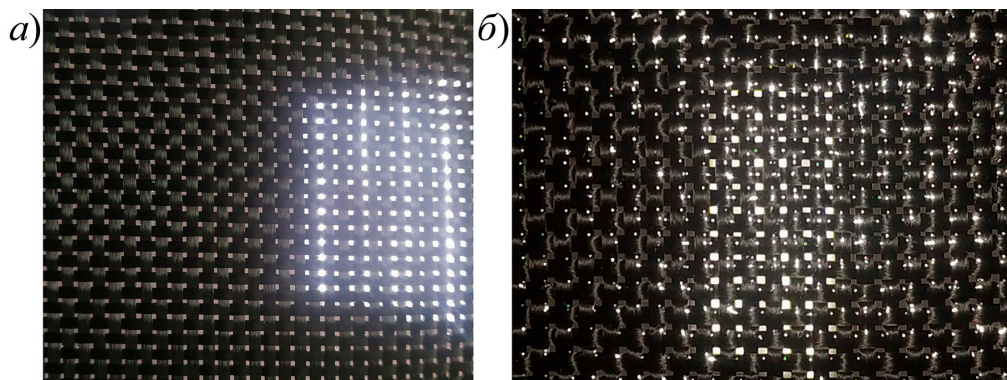


Рис. 5. Микрофотографии углеткани: а) без напыления; б) с напыленным и оплавленным связующим

Как видно на рис. 5, б, связующее равномерно проникает в межволоконное пространство без заливки межнитяных отверстий. Измерения краевого угла смачивания показали снижение угла с примерно 80° при обычном напылении до 40° при напылении в электростатическом поле. Этот эффект можно объяснить тем, что во втором случае волокно и наносимый на него полимер имеют противоположные заряды, за счет чего достигается лучшее сцепление волокна с частицами полимера и их последующее растекание по волокну после оплавления. Таким образом, достигнутую высокую степень пропитки можно объяснить почти двукратным улучшением смачивания волокна при напылении в электростатическом поле.

Для оптимизации режима консолидации проводили имитацию консолидации на ротационном реометре. На рис. 6 показано изменение толщины пакета из 12 листов препрегов с композициями № 1–6 (табл. 1) при подъеме температуры со скоростью 5 °С/мин. Показано, что температура полной консолидации практически коррелирует с температурой минимальной вязкости (рис. 3, а). По полученным данным было рассчитано изменение объемного содержания волокна в

процессе консолидации (рис. 6). Объемное содержание волокна (V_f) рассчитывали по ГОСТ 56682-2015 [34] согласно уравнению 1:

$$V_f = \frac{0.1AN}{\rho h} \times 100\%, \quad (1)$$

где A – масса одного слоя армирующего наполнителя на единицу площади (200 г/м²), N – число слоев армирующего наполнителя в образце для испытаний (12 слоев), ρ – плотность волокна (1.78 г/см³), h – толщина технологического пакета, мм.

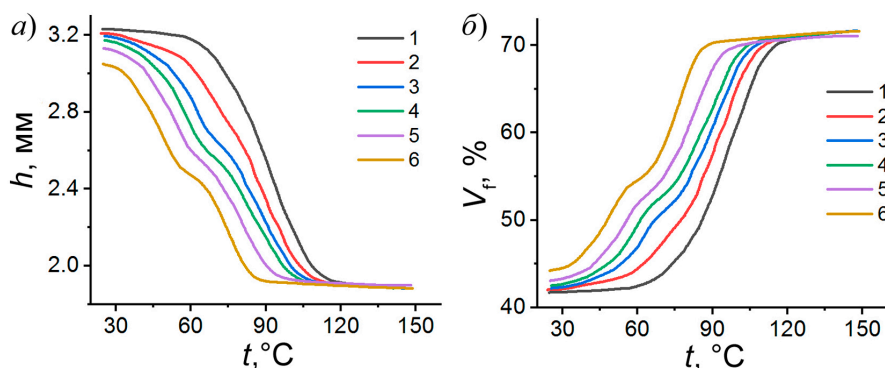


Рис. 6. Изменение толщины технологического пакета h (а) и объемного содержания волокна V_f (б) в процессе консолидации пластин на основе композиций № 1–6

Из рис. 6 видно, что при завершении консолидации объемное содержание волокна практически не зависит от состава связующего. Некоторый разброс в начальной толщине и объемном содержании связан с незначительным отличием в количестве напыленного связующего и различным начальным уплотнением твердых препрегов. Для консолидации пластин необходимо использовать температуру, при которой вязкость связующего принимает минимальное значение, а для выбора температуры консолидации пластины с изменяющимся составом связующего необходимо изучить процесс ее консолидации.

Имитацию консолидации градиентной пластины проводили на симметричном пакете из 12 листов, номера слоев на рис. 7, а соответствуют номерам композиций в табл. 1. Рис. 7, б отражает характер изменения параметров h и V_f в процессе консолидации градиентной пластины. Температура начала консолидации градиентной пластины практически совпадает с температурой начала консолидации пластины на основе композиции № 1, а температура конца консолидации градиентной пластины сдвинута в сторону более низких значений и практически совпадает с температурой конца консолидации пластины на основе композиции № 6. Такое поведение обусловлено последовательностью прогрева слоев. В процессе консолидации сначала прогреваются наружные слои, т. е. слои градиентной пластины, состоящие из композиции № 1, что и определяет температуру начала консолидации. Внутренние слои в пластинах прогреваются с запозданием, а так как они в градиентной пластине соответствуют композиции № 6, то и температура завершения процесса консолидации соответствует температуре завершения консолидации пластины с композицией № 6. Таким образом, процесс консолидации градиентной пластины проходит в более узком интервале температур, поскольку

температура консолидации внутренних слоев ниже, чем внешних. Следовательно, использование пластин с градиентом состава связующего сокращает время консолидации, что, в свою очередь, исключает перегрев внешних слоев.

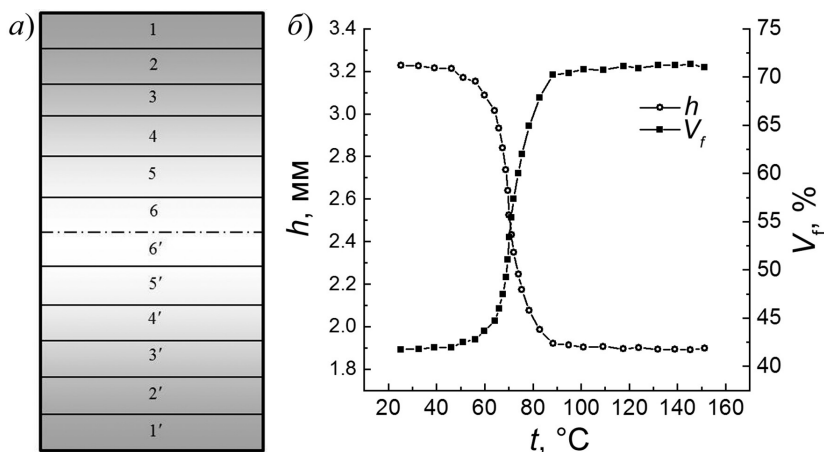


Рис. 7. Консолидация градиентной углепластиковой пластины: а) схема пластины; б) изменение толщины технологического пакета (h) и объемного содержания волокна (V_f) в процессе консолидации пластины

Изучение влияния давления консолидации показало, что создаваемое в вакуумном мешке остаточное давление является достаточным для обеспечения полной консолидации как градиентных, так и неградиентных пластин на основе изученных составов связующих. Таким образом, пластины необходимых размеров для изучения механических характеристик углепластиков и исследования термопрессования тестового изделия (купол) можно получать в вакуумном мешке.

Собранный вакуумный мешок и готовая консолидированная пластина, полученная в режиме, выбранном по результатам имитации, представлены на рис. 8.

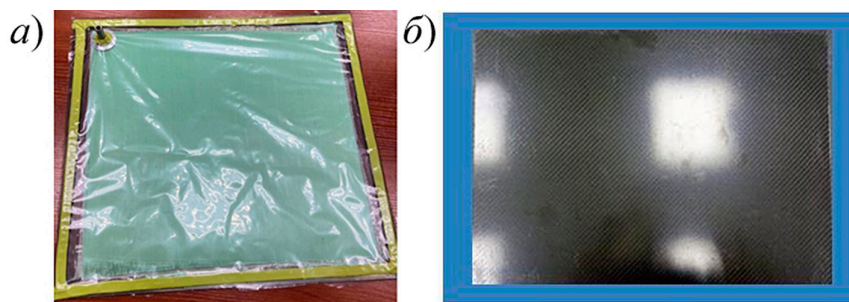


Рис. 8. Консолидация пластин: а) собранный вакуумный мешок; б) готовая пластина

Консолидированные неотвержденные и отвержденные в вакуумном мешке пластины использовали в дальнейшем для изучения процесса прессования и для механических испытаний соответственно.

2.3. Термпрессование консолидированных пластин. Для прессования изделия полученные консолидированные пластины, закрепленные в передвижной раме на пружинах, предварительно нагревали с помощью инфракрасных ламп до температуры 120 °С. Затем их прессовали при давлении 3 бар при начальной

температуре оснастки (пресса) 180 °С с последующим ее подъемом до 220 °С со скоростью 5 °С/мин и выдерживанием при данной температуре в течение 1 ч. Необходимо отметить, что при прессовании изделий сложной геометрии в градиентном образце по сравнению с однородными образцами образуется значительно меньше сморщиваний и складок. Это можно объяснить меньшим разбросом коэффициента трения между слоями препрегов в градиентной пластине, благодаря более близким значениям вязкости в слоях при наличии градиента температуры. В пластинах с однородными матрицами из-за температурного градиента возникает различие в вязкости и, соответственно, в межслоевом коэффициенте трения. Этот вывод можно сделать, проанализировав данные, представленные на рис. 9 и 3, а. Известно, что вязкость связующего определяет характер трения [35–37], и для обеспечения трения со смазкой ее значение должно быть стабильно в слоях и находиться в интервале значений 75–500 Па·с.

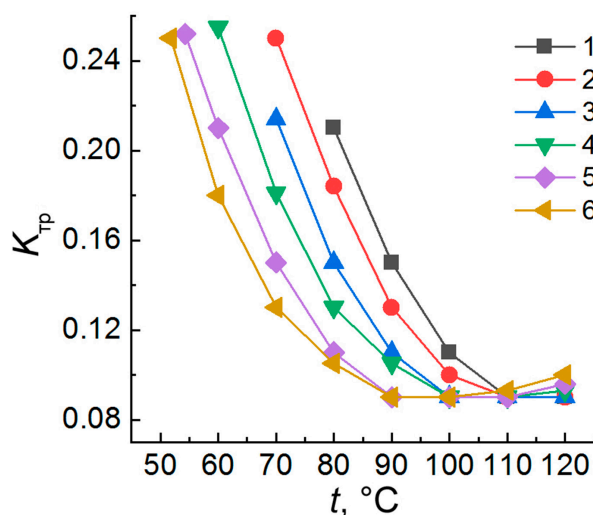


Рис. 9. Температурная зависимость межслоевого коэффициента трения в консолидированных пластинах

Таким образом, градиент концентрации компонентов, благодаря возможности компенсации температурного градиента градиентом вязкости в слоях, позволяет улучшать процесс термопрессования.

Для механических испытаний были получены плоские листы, результаты испытаний которых на растяжение, изгиб и удар представлены в табл. 2. Из полученных данных видно, что состав связующего влияет на механические свойства композита, в частности, с понижением концентрации бензоксазина снижается модуль упругости композита, но при этом повышается его прочность. На ударную вязкость сильное влияние оказывает концентрация термопластичного полимера, с увеличением которой ударная вязкость возрастает. При выборе состава градиентной пластины эти зависимости были учтены и составы связующего в слоях подобраны таким образом, чтобы градиентный композит имел наилучшее сочетание свойств. Для этого наружные слои градиентного композита содержали большее количество бензоксазина и термопластичного полимера, концентрация которых при переходе к внутренним слоям постепенно снижалась.

Табл. 2

Результаты механических испытаний углепластиков на основе эпокси-бензоксазиновых композиций и градиентного углепластика

Номер композиции	Растяжение		Изгиб		Ударная вязкость по Шарпи (без надреза), Дж/м ²
	Прочность, МПа	Модуль, ГПа	Прочность, МПа	Модуль, ГПа	
1	680 ± 24	66.1 ± 0.7	602 ± 9	63.0 ± 0.4	120 ± 2
2	702 ± 26	64.3 ± 0.8	615 ± 12	62.4 ± 0.7	119 ± 2
3	731 ± 29	63.0 ± 0.6	622 ± 14	60.9 ± 0.9	117 ± 3
4	752 ± 25	61.0 ± 0.9	636 ± 16	60.1 ± 0.9	115 ± 4
5	771 ± 28	60 ± 1	654 ± 15	59 ± 1	112 ± 6
6	779 ± 23	60 ± 1	663 ± 18	58 ± 1	114 ± 9
градиентный	770 ± 24	65.2 ± 0.8	660 ± 8	62.2 ± 0.4	120 ± 2

Как видно, градиентная пластина практически не уступает лучшим образцам исследованных композиций № 1–6 по их наилучшим показателям, а по суммарным показателям превосходит все составы, что объясняется сочетанием в градиентной композиции достаточно высокой жесткости и прочности по всем видам проведенных испытаний, в том числе и по ударной вязкости.

Заключение

Разработаны составы порошковых связующих с использованием бензоксазина ВА-а, эпоксидиановой D.E.R.671 и эпоксिनволачной D.E.N.439 смол и ПЭИ Ultem 1000. Методом электростатического напыления на углеткань получены сухие препреги, изучен процесс их консолидации в пластины, в том числе с изменяющимся по сечению составом связующего. Продемонстрированы достоинства градиентной пластины как на стадии консолидации, так и на стадии термпрессования. Определены физико-механические характеристики (прочность и модуль упругости при растяжении и изгибе, ударная вязкость) углепластиков с градиентной и гомогенными матрицами, показано, что в образцах и изделиях с градиентной матрицей сочетаются теплостойкость и высокие упруго-деформационные, прочностные и ударные характеристики. При прессовании изделий сложной геометрии в градиентном образце по сравнению с однородными образцами образуется значительно меньше сморщиваний и складок вследствие меньшего разброса коэффициента трения между слоями препрегов.

Благодарности. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 23-23-00133, <https://rscf.ru/project/23-23-00133/>).

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Литература

1. Kumar P., Sharma S.K., Singh R.K.R. Recent trends and future outlooks in manufacturing methods and applications of FGM: A comprehensive review // Mater. Manuf. Processes. 2023. V. 38, No 9. P. 1033–1067. <https://doi.org/10.1080/10426914.2022.2075892>.

2. Saleh B., Jiang J., Fathi R., Al-hababi T., Xu Q., Wang L., Song D., Ma A. 30 Years of functionally graded materials: An overview of manufacturing methods,

- applications and future challenges // *Composites, Part B*. 2020. V. 201. Art. 108376. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.108376>.
3. *Boggarapu V., Gujjala R., Ojha S., Acharya S., Venkateswara babu P., Chowdary S., Gara D.k.* State of the art in functionally graded materials // *Compos. Struct.* 2021. V. 262. Art. 113596. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2021.113596>.
4. *Parihar R.S., Setti S.G., Sahu R.K.* Recent advances in the manufacturing processes of functionally graded materials: A review // *Sci. Eng. Compos. Mater.* 2018. V. 25, No 2. P. 309–336. <https://doi.org/10.1515/secm-2015-0395>.
5. *Loknath D., Ravindra Kumar V.M.* A review on processing and characterization of bulk functionally graded polymer materials // *Mater. Today*. 2022. V. 56, Pt. 3. P. 1192–1200. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.11.152>.
6. *Andrianova K.A., Sidorov I.N., Amirova L.M.* Modeling and study of properties distribution in graded polymer materials // *Results Eng.* 2023. V. 19. Art. 101299. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2023.101299>.
7. *Kumar S., Murthy Reddy K.V.V.S., Kumar A., Rohini Devi G.* Development and characterization of polymer–ceramic continuous fiber reinforced functionally graded composites for aerospace application // *Aerosp. Sci. Technol.* 2013. V. 26, No 1. P. 185–191. <https://doi.org/10.1016/j.ast.2012.04.002>.
8. *Андрюанова К.А., Халиков А.А., Беззаметнов О.Н., Амирова Л.М.* Функционально-градиентный углепластик на основе эпоксидной матрицы, модифицированной термоэластопластом // *Вопросы материаловедения*. 2023. № 3 (115). С. 170–177. <https://doi.org/10.22349/1994-6716-2023-115-3-170-177>.
9. *Huang Z.-M., Wang Q., Ramakrishna S.* Tensile behaviour of functionally graded braided carbon fibre/epoxy composite material // *Polym. Polym. Compos.* 2002. V. 10, No 4. P. 307–314. <https://doi.org/10.1177/096739110201000406>.
10. *Sidorov I.N., Andrianova K.A., Gaifutdinov A.M., Usmonov R.S., Amirova L.M.* Modeling and experimental investigations of mechanical properties of hybrid composite rods with gradient composition // *Mater. Today Commun.* 2024. V. 39. Art. 108738. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2024.108738>.
11. *Hsu C.-s., Hwang P.-Y.* The water uptake, thermal and mechanical properties, and aging resistance to thermo- oxidation of phenylboronic acid-modified benzoxazine-glass fiber composites // *J. Appl. Polym. Sci.* 2022. V. 139, No 19. Art. 52135. <https://doi.org/10.1002/app.52135>.
12. *Сиротин И.С., Петракова В.В., Киреев В.В.* Полибензоксазиновые связующие для полимерных композиционных материалов // *Пластические массы*. 2022. Т. 1, № 5–6. С. 4–12. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2022-5-6-4-12>.
13. *Каблов Е.Н., Валуева М.И., Зеленина И.В., Хмельницкий В.В., Алексакин В.М.* Углепластики на основе бензоксазиновых олигомеров – перспективные материалы // *Труды ВИАМ*. 2020. № 1 (85). С. 68–77. <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2020-0-1-68-77>.
14. *Winroth S., Scott C., Ishida H.* Structure and performance of benzoxazine composites for space radiation shielding // *Molecules*. 2020. V. 25, No 18. Art. 4346. <https://doi.org/10.3390/molecules25184346>.
15. *Liu L., Wang F., Zhu Y., Qi H.* Degradable Schiff base benzoxazine thermosets with high glass transition temperature and its high- performance epoxy alloy: Synthesis and properties // *Polym. Adv. Technol.* 2023. V. 34, No 1. P. 405–418. <https://doi.org/10.1002/pat.5899>.
16. *Casarino A.F., Bortolato S.A., Casis N., Estenoz D.A., Spontón M.E.* Novel polybenzoxazine and polybenzoxazine/epoxy thermosetting copolymers containing polysilsesquioxane

- nanostructures for high-performance thermal protection systems // *Eur. Polym. J.* 2023. V. 182. Art. 111722. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2022.111722>.
17. Liu L., Wang F., Zhu Y., Qi H. Study on properties of copolymers based on different types of benzoxazines and branched epoxy resins // *High Perform. Polym.* 2023. V. 35, No 3. P. 238–250. <https://doi.org/10.1177/09540083221125862>.
18. Антипин И.С., Амирова Л.М., Андрианова К.А., Мадиярова Г.М., Шумилова Т.А., Казымова М.А., Амиров Р.Р. Безрастворный синтез бензоксазиновых мономеров различного строения и полимеры на их основе // *Вестник Технологического университета.* 2023. Т. 26, № 9. С. 17–25. https://doi.org/10.55421/1998-7072_2023_26_9_17.
19. Bornosuz N.V., Korotkov R.F., Shutov V.V., Sirotin I.S., Gorbunova I.Y. Benzoxazine copolymers with mono- and difunctional epoxy active diluents with enhanced tackiness and reduced viscosity // *J. Compos. Sci.* 2021. V. 5, No 9. Art. 250. <https://doi.org/10.3390/jcs5090250>.
20. Mamalis D., Floreani C., Brádaigh C.M.Ó. Influence of hygrothermal ageing on the mechanical properties of unidirectional carbon fibre reinforced powder epoxy composites // *Compos. B. Eng.* 2021. V. 225. Art. 109281. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.109281>.
21. Mamalis D., Murray J.J., McClements J., Tsikritsis D., Koutsos V., McCarthy E.D., Brádaigh C.M.Ó. Novel carbon-fibre powder-epoxy composites: Interface phenomena and interlaminar fracture behaviour // *Compos. B. Eng.* 2019. V. 174. Art. 107012. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107012>.
22. Floreani C., Robert C., Alam P., Davies P., Brádaigh C.M.Ó. Mixed-mode interlaminar fracture toughness of glass and carbon fibre powder epoxy composites – for design of wind and tidal turbine blades // *Materials.* 2021. V. 14, No 9. Art. 2103. <https://doi.org/10.3390/ma14092103>.
23. Çelik M., Noble T., Jorge F., Jian R., Brádaigh C.M.Ó., Robert C. Influence of line processing parameters on properties of carbon fibre epoxy towpreg // *J. Compos. Sci.* 2022. V. 6, No 3. Art. 75. <https://doi.org/10.3390/jcs6030075>.
24. Zhang H., Zhang K., Li A., Wan L., Robert C., Brádaigh C.M.Ó., Yang D. 3D printing of continuous carbon fibre reinforced powder-based epoxy composites // *Compos. Commun.* 2022. V. 33. Art. 101239. <https://doi.org/10.1016/j.coco.2022.101239>.
25. Brooks R.A., Wang H., Ding Z., Xu J., Song Q., Liu H., Dear J.P., Li N. A review on stamp forming of continuous fibre-reinforced thermoplastics // *Int. J. Lightweight Mater. Manuf.* 2022. V. 5, No 3. P. 411–430. <https://doi.org/10.1016/j.ijlmm.2022.05.001>.
26. Akkerman R., Haanappel S. Chapter 12 – Thermoplastic stamp forming // Harper L., Clifford M. (Eds.) *Design and Manufacture of Structural Composites*. Ser.: Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering. Cambridge: Woodhead Publ., 2023. P. 301–321. <https://doi.org/10.1016/C2018-0-05165-8>.
27. Соловьев Р.И., Балькаев Д.А., Амирова Л.М. Термоформование изделий из консолидированных листовых заготовок на основе армированного стеклотканью полипропилена // *Известия высших учебных заведений. Авиационная техника.* 2024. № 1. С. 183–191. <https://doi.org/10.3103/S1068799824010215>.
28. Ishida H. Chapter 1 – Overview and historical background of polybenzoxazine research // Ishida H., Agag T. (Eds.) *Handbook of Benzoxazines Resins*. Amsterdam: Elsevier, 2011. P. 3–81. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53790-4.00046-1>.
29. Ohashi S., Ishida H. Chapter 1 – Various synthetic methods of benzoxazine monomers // Ishida H., Froimowicz P. (Eds.) *Advanced and Emerging Polybenzoxazine Science and Technology*. Amsterdam: Elsevier, 2017. P. 3–8. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804170-3.00001-9>.

30. *Vyazovkin S., Achillas D., Fernandez-Francos X., Galukhin A., Sbirrazzuoli N.* ICTAC Kinetics Committee recommendations for analysis of thermal polymerization kinetics // *Thermochim. Acta.* 2022. V. 714. Art. 179243. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2022.179243>.
31. ASTM E1640-1994 Standard Test Method for Assignment of the Glass Transition Temperature by Dynamic Mechanical Analysis. West Conshohocken, PA: ASTM Int., 1994. 5 p.
32. *Соловьев Р.И., Сафин А.Р., Балькаев Д.А., Батраков В.В., Амирова Л.М.* Определение формообразующего поведения термопластичных композиционных материалов для моделирования термоформования // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* 2023. Т. 89, № 7. С. 61–70. <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-7-61-70>.
33. ГОСТ 4647-2015 Пластмассы. Метод определения ударной вязкости по Шарпи. М.: Стандартинформ, 2017. 18 с.
34. ГОСТ Р 56682-2015 Композиты полимерные и металлические. Методы определения объема матрицы, армирующего наполнителя и пустот. М.: Стандартинформ, 2016. 24 с.
35. *Yuan H., Khan M., Qian C., Reynolds N., Kendall K.* Experimental and numerical investigation of the intra-ply shear behaviour of unidirectional prepreg forming through picture-frame test // *Composites, Part B.* 2023. V. 266. Art. 111036. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2023.111036>.
36. *Bai R., Chen B., Colmars J., Boisse P.* Physics-based evaluation of the drapability of textile composite reinforcements // *Composites, Part B.* 2022. V. 242. Art. 110089. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2022.110089>.
37. *Rashidi A., Crawford B., Olfatbakhsh T., Milani A.S.* A mixed lubrication model for inter-ply friction behaviour of uncured fabric prepregs // *Composites, Part A.* 2021. V. 149. Art. 106571. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2021.106571>.

Поступила в редакцию 30.07.2024

Принята к публикации 23.08.2024

Амиров Рустэм Рафаэльевич, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой неорганической химии Химического института им. А.М. Бутлерова

Казанский (Приволжский) федеральный университет
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия
E-mail: ramirov@kpfu.ru

Андреанова Кристина Александровна, кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры производства летательных аппаратов

Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева – КАИ
ул. Толстого, д. 15, г. Казань, 420111, Россия
E-mail: tina_a@mail.ru

Никитин Вадим Сергеевич, аспирант кафедры производства летательных аппаратов

Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева – КАИ
ул. Толстого, д. 15, г. Казань, 420111, Россия
E-mail: vadim98@mail.ru

Антипин Игорь Сергеевич, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры органической и медицинской химии Химического института им. А.М. Бутлерова

Казанский (Приволжский) федеральный университет
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия
E-mail: iantipin54@yandex.ru

Амирова Лилия Миннихмедовна, доктор химических наук, профессор кафедры производства летательных аппаратов

Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева – КАИ
ул. Толстого, д. 15, г. Казань, 420111, Россия
E-mail: amirovaliliyam@mail.ru

ORIGINAL ARTICLE

doi: 10.26907/2542-064X.2024.4.590-607

**Epoxy-Benzoxazine Powder Binders for Producing
Reinforced Composites with a Matrix Gradient***R.R. Amirov^{a*}, K.A. Andrianova^{b**}, V.S. Nikitin^{b***}, I.S. Antipin^{a****}, L.M. Amirova^{b*****}*^a*Kazan Federal University, Kazan, 420008 Russia*^b*Kazan National Research Technical University named after A.N. Tupolev – KAI,
Kazan, 420111 Russia*E-mail: ^{*}*ramirov@kpfu.ru*, ^{**}*tina_a@mail.ru*, ^{***}*vadim98@mail.ru*, ^{****}*iantipin54@yandex.ru*,
^{*****}*amirovaliliyam@mail.ru*

Received July 30, 2024; Accepted August 23, 2024

Abstract

Carbon composites with graded binder distribution along the product cross-section were developed using epoxy-benzoxazine powder binders. Their rheological, thermophysical, and physicomechanical properties were analyzed. It was demonstrated that graded compositions offer certain advantages in providing control over the parameters of the production process, both during the plate consolidation and the final product formation by pressing. The production of dry prepregs by electrostatic spraying of powder binders on carbon fiber followed by melting, the consolidation of prepregs into plates by vacuum bagging, and subsequent pressing of the plates to obtain the product were optimized. The feasibility of producing a graded carbon composite with enhanced physicomechanical and thermophysical properties was revealed for powder compositions based on benzoxazine, thermoplastic polymer, and epoxy-novolac and epoxy resins. Binder compositions with a gradient of components were proposed. A positive effect of the matrix gradient on lowering the temperature gradient during thermal pressing was confirmed.

Keywords: functionally graded composite, epoxy oligomers, benzoxazines, carbon fiber, carbon fiber reinforced plastic, rheology, consolidated plates, physicomechanical properties

Acknowledgments. This study was supported by the Russian Science Foundation (project no. 23-23-00133, <https://rscf.ru/project/23-23-00133/>).

Conflicts of Interest. The authors declare no conflicts of interest.

Figure Captions

- Fig. 1. Benzoxazine based on bisphenol A, paraformaldehyde, and aniline (BA-a).
Fig. 2. Microscopic analysis of the powders: *a*) microphotograph; *b*) powder particle size distribution.
Fig. 3. Temperature dependences of viscosity for compositions 1–6 (*a*) and DSC curves for compositions 1 and 6 (*b*). Heating rate: 5 °C/min.
Fig. 4. Temperature dependences of storage modulus for the epoxy-benzoxazine polymers.
Fig. 5. Microphotographs of the carbon fiber: *a*) without spraying; *b*) with sprayed and melted binder.
Fig. 6. Changes in the lay-up thickness *h* (*a*) and volumetric fiber content V_f (*b*) during the consolidation of plates based on compositions 1–6.
Fig. 7. Consolidation of the graded carbon fiber plate: *a*) plate diagram; *b*) changes in the lay-up thickness (*h*) and volumetric fiber content (V_f) during the plate consolidation.
Fig. 8. Consolidation of plates: *a*) assembled vacuum bag; *b*) final plate.
Fig. 9. Temperature dependence of the interlayer friction coefficient in the consolidated plates.

References

1. Kumar P., Sharma S.K., Singh R.K.R. Recent trends and future outlooks in manufacturing methods and applications of FGM: A comprehensive review. *Mater. Manuf. Processes*, 2023, vol. 38, no. 9, pp. 1033–1067. <https://doi.org/10.1080/10426914.2022.2075892>.
2. Saleh B., Jiang J., Fathi R., Al-hababi T., Xu Q., Wang L., Song D., Ma A. 30 Years of functionally graded materials: An overview of manufacturing methods, applications and future challenges. *Composites, Part B*, 2020, vol. 201, art. 108376. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.108376>.
3. Boggarapu V., Gujjala R., Ojha S., Acharya S., Venkateswara babu P., Chowdary S., Gara D.k. State of the art in functionally graded materials. *Compos. Struct.*, 2021, vol. 262, art. 113596. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2021.113596>.
4. Parihar R.S., Setti S.G., Sahu R.K. Recent advances in the manufacturing processes of functionally graded materials: A review. *Sci. Eng. Compos. Mater.*, 2018, vol. 25, no. 2, pp. 309–336. <https://doi.org/10.1515/secm-2015-0395>.
5. Loknath D., Ravindra Kumar V.M. A review on processing and characterization of bulk functionally graded polymer materials. *Mater. Today*, 2022, vol. 56, pt. 3, pp. 1192–1200. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.11.152>.
6. Andrianova K.A., Sidorov I.N., Amirova L.M. Modeling and study of properties distribution in graded polymer materials. *Results Eng.*, 2023, vol. 19, art. 101299. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2023.101299>.
7. Kumar S., Murthy Reddy K.V.V.S., Kumar A., Rohini Devi G. Development and characterization of polymer–ceramic continuous fiber reinforced functionally graded composites for aerospace application. *Aerosp. Sci. Technol.*, 2013, vol. 26, no. 1, pp. 185–191. <https://doi.org/10.1016/j.ast.2012.04.002>.
8. Andrianova K.A., Khalikov A.A., Bezzametnov O.N., Amirova L.M. Functional-gradient carbon fiber-reinforced plastic based on epoxy matrix modified with thermoplastic elastoplast. *Vopr. Materialoved.*, 2023, no. 3 (115), pp. 170–177. <https://doi.org/10.22349/1994-6716-2023-115-3-170-177>. (In Russian)
9. Huang Z.-M., Wang Q., Ramakrishna S. Tensile behaviour of functionally graded braided carbon fibre/epoxy composite material. *Polym. Polym. Compos.*, 2002, vol. 10, no. 4, pp. 307–314. <https://doi.org/10.1177/096739110201000406>.
10. Sidorov I.N., Andrianova K.A., Gaifutdinov A.M., Usmonov R.S., Amirova L.M. Modeling and experimental investigations of mechanical properties of hybrid composite rods with gradient composition. *Mater. Today Commun.*, 2024, vol. 39, art. 108738. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2024.108738>.
11. Hsu C.-s., Hwang P.-Y. The water uptake, thermal and mechanical properties, and aging resistance to thermo-oxidation of phenylboronic acid-modified benzoxazine-glass fiber composites. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2022, vol. 139, no. 19, art. 52135. <https://doi.org/10.1002/app.52135>.
12. Sirotn I.S., Petrakova V.V., Kireev V.V. Polybenzoxazine binders for polymeric composite materials. *Plast. Massy*, 2022, vol. 1, nos. 5–6, pp. 4–12. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2022-5-6-4-12>. (In Russian)
13. Kablov E.N., Valueva M.I., Zelenina I.V., Khmel'nitskiy V.V., Aleksashin V.M. Carbon plastics based on benzoxazine oligomers – promising materials. *Tr. VIAM*, 2020, no. 1 (85), pp. 68–77. <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2020-0-1-68-77>. (In Russian)
14. Winroth S., Scott C., Ishida H. Structure and performance of benzoxazine composites for space radiation shielding. *Molecules*, 2020, vol. 25, no. 18, art. 4346. <https://doi.org/10.3390/molecules25184346>.
15. Liu L., Wang F., Zhu Y., Qi H. Degradable Schiff base benzoxazine thermosets with high glass transition temperature and its high- performance epoxy alloy: Synthesis and properties. *Polym. Adv. Technol.*, 2023, vol. 34, no. 1, pp. 405–418. <https://doi.org/10.1002/pat.5899>.
16. Casarino A.F., Bortolato S.A., Casis N., Estenoz D.A., Spontón M.E. Novel polybenzoxazine and polybenzoxazine/epoxy thermosetting copolymers containing polysilsesquioxane nanostructures for high-performance thermal protection systems. *Eur. Polym. J.*, 2023, vol. 182, art. 111722. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2022.111722>.

17. Liu L., Wang F., Zhu Y., Qi H. Study on properties of copolymers based on different types of benzoxazines and branched epoxy resins. *High Perform. Polym.*, 2023, vol. 35, no. 3, pp. 238–250. <https://doi.org/10.1177/09540083221125862>.
18. Antipin I.S., Amirova L.M., Andrianova K.A., Madiyarova G.M., Shumilova T.A., Kazymova M.A., Amirov R.R. Solutionless synthesis of benzoxazine monomers of different structures and polymers based on them. *Vestn. Tekhnol. Univ.*, 2023, vol. 26, no. 9, pp. 17–25. https://doi.org/10.55421/1998-7072_2023_26_9_17. (In Russian)
19. Bornosuz N.V., Korotkov R.F., Shutov V.V., Sirotin I.S., Gorbunova I.Y. Benzoxazine copolymers with mono- and difunctional epoxy active diluents with enhanced tackiness and reduced viscosity. *J. Compos. Sci.*, 2021, vol. 5, no. 9, art. 250. <https://doi.org/10.3390/jcs5090250>.
20. Mamalis D., Floreani C., Brádaigh C.M.Ó. Influence of hygrothermal ageing on the mechanical properties of unidirectional carbon fibre reinforced powder epoxy composites. *Composites, Part B*, 2021, vol. 225, art. 109281. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.109281>.
21. Mamalis D., Murray J.J., McClements J., Tsikritsis D., Koutsos V., McCarthy E.D., Brádaigh C.M.Ó. Novel carbon-fibre powder-epoxy composites: Interface phenomena and interlaminar fracture behaviour. *Composites, Part B*, 2019, vol. 174, art. 107012. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107012>.
22. Floreani C., Robert C., Alam P., Davies P., Brádaigh C.M.Ó. Mixed-mode interlaminar fracture toughness of glass and carbon fibre powder epoxy composites – for design of wind and tidal turbine blades. *Materials*, 2021, vol. 14, no. 9, art. 2103. <https://doi.org/10.3390/ma14092103>.
23. Çelik M., Noble T., Jorge F., Jian R., Brádaigh C.M.Ó., Robert C. Influence of line processing parameters on properties of carbon fibre epoxy towpreg. *J. Compos. Sci.*, 2022, vol. 6, no. 3, art. 75. <https://doi.org/10.3390/jcs6030075>.
24. Zhang H., Zhang K., Li A., Wan L., Robert C., Brádaigh C.M.Ó., Yang D. 3D printing of continuous carbon fibre reinforced powder-based epoxy composites. *Compos. Commun.*, 2022, vol. 33, art. 101239. <https://doi.org/10.1016/j.coco.2022.101239>.
25. Brooks R.A., Wang H., Ding Z., Xu J., Song Q., Liu H., Dear J.P., Li N. A review on stamp forming of continuous fibre-reinforced thermoplastics. *Int. J. Lightweight Mater. Manuf.*, 2022, vol. 5, no. 3, pp. 411–430. <https://doi.org/10.1016/j.ijlmm.2022.05.001>.
26. Akkerman R., Haanappel S. Chapter 12 – Thermoplastic stamp forming. In: Harper L., Clifford M. (Eds.) *Design and Manufacture of Structural Composites*. Ser.: Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering. Cambridge, Woodhead Publ., 2023, pp. 301–321. <https://doi.org/10.1016/C2018-0-05165-8>.
27. Solov'ev R.I., Bal'kaev D.A., Amirova L.M. Thermoforming of products from consolidated sheet blanks based on the polypropylene reinforced by the fiberglass. *Russ. Aeronaut.*, 2024, vol. 67, no. 1, pp. 183–191. <https://doi.org/10.3103/S1068799824010215>.
28. Ishida H. Chapter 1 – Overview and historical background of polybenzoxazine research. In: Ishida H., Agag T. (Eds.) *Handbook of Benzoxazines Resins*. Amsterdam, Elsevier, 2011, pp. 3–81. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53790-4.00046-1>.
29. Ohashi S., Ishida H. Chapter 1 – Various synthetic methods of benzoxazine monomers. In: Ishida H., Froimowicz P. (Eds.) *Advanced and Emerging Polybenzoxazine Science and Technology*. Amsterdam, Elsevier, 2017, pp. 3–8. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804170-3.00001-9>.
30. Vyazovkin S., Achilias D., Fernandez-Francos X., Galukhin A., Sbirrazzuoli N. ICTAC Kinetics Committee recommendations for analysis of thermal polymerization kinetics. *Thermochim. Acta*, 2022, vol. 714, art. 179243. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2022.179243>.
31. ASTM E1640-1994 Standard Test Method for Assignment of the Glass Transition Temperature by Dynamic Mechanical Analysis. West Conshohocken, PA, ASTM Int., 1994. 5 p.
32. Solov'ev R.I., Safin A.R., Balkaev D.A., Batrakov V.V., Amirova L.M. Determining the shaping behavior of thermoplastic composite materials required for thermoforming simulation. *Zavod. Lab., Diagn. Mater.*, 2023, vol. 89, no. 7, pp. 61–70. <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-7-61-70>. (In Russian)
33. State Standard 4647-2015. Plastics. A method for determining Charpy impact strength. Moscow, Standartinform, 2017. 18 p. (In Russian)

34. State Standard R 56682-2015. Polymer and metal composites. Methods for determining matrix volume, reinforcing filler, and voids. Moscow, Standartinform, 2016. 24 p. (In Russian)
35. Yuan H., Khan M., Qian C., Reynolds N., Kendall K. Experimental and numerical investigation of the intra-ply shear behaviour of unidirectional prepreg forming through picture-frame test. *Composites, Part B*, 2023, vol. 266, art. 111036. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2023.111036>.
36. Bai R., Chen B., Colmars J., Boisse P. Physics-based evaluation of the drapability of textile composite reinforcements. *Composites, Part B*, 2022, vol. 242, art. 110089. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2022.110089>.
37. Rashidi A., Crawford B., Olfatbakhsh T., Milani A.S. A mixed lubrication model for inter-ply friction behaviour of uncured fabric prepreps. *Composites, Part A*, 2021, vol. 149, art. 106571. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2021.106571>.

⟨ **Для цитирования:** Амиров Р.Р., Андрианова К.А., Никитин В.С., Антипин И.С., Амирова Л.М. Порошковые эпокси-бензоксазиновые связующие для получения армированных композитов с градиентом матрицы // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2024. Т. 166, кн. 4. С. 590–607. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2024.4.590-607>. ⟩

⟨ **For citation:** Amirov R.R., Andrianova K.A., Nikitin V.S., Antipin I.S., Amirova L.M. Epoxy-benzoxazine powder binders for producing reinforced composites with a matrix gradient. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2024, vol. 166, no. 4, pp. 590–607. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2024.4.590-607>. (In Russian) ⟩