



На правах рукописи

Сопотов Ростислав Игоревич

**Связующие для композиционных материалов на основе
эпоксидного олигомера, модифицированного смесями
термопластов**

05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата
технических наук

Москва – 2016 год

Работа выполнена на кафедре технологии переработки пластических масс Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Научный руководитель:

Доктор химических наук, профессор
Горбунова Ирина Юрьевна
профессор кафедры переработки пластмасс,
Российский химико-технологический
университет имени Д.И. Менделеева

Официальные оппоненты:

Доктор химических наук, профессор
Шибряева Людмила Сергеевна
ведущий научный сотрудник лаборатории
физико-химии композиций синтетических и
природных полимеров, Институт
биохимической физики
имени Н.М. Эмануэля РАН

Кандидат технических наук,
Подорожко Елена Анатольевна
старший научный сотрудник лаборатории
криохимии (био)полимеров, Институт
элементорганических соединений
имени А.Н. Несмеянова РАН

Ведущая организация:

Ордена Трудового Красного Знамени
Институт нефтехимического синтеза имени
А.В. Топчиева РАН

Защита состоится «12» октября 2016 г. в ___ часов на заседании диссертационного совета Д 212.204.01 при РХТУ им. Д. И. Менделеева (125047 г. Москва, Миусская пл., д. 9) в конференц-зале (ауд. 443). С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д. И. Менделеева и на сайте <http://diss.muctr.ru/author/148/>

Автореферат разослан «___» _____ 2016 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

Д 212.204.01



Биличенко Ю.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Во многих отраслях современной промышленности требуются конструкционные материалы с повышенными эксплуатационными характеристиками. К таким материалам в первую очередь можно отнести высокопрочные армированные пластики (АП), достоинством которых являются высокие упруго-прочные характеристики в сочетании с лёгкостью и технологичностью пластмасс.

Связующими для АП являются различные системы, но наибольшее распространение получили эпоксидные олигомеры. Однако, как известно, отверждённые эпоксидные олигомеры – вещества достаточно хрупкие. В связи с этим необходима их модификация. На сегодняшний день существует довольно много способов модификации эпоксидных олигомеров, наиболее распространённый – введение различных терmostойких термопластов для повышения температуры стеклования и ударной вязкости.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках базовой части задания на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности №2014/171.

Цель работы. Повышение ударных характеристик и температуры стеклования эпоксидного связующего за счёт модификации его термопластичными полимерами. Для определения оптимальных условий отверждения необходимо изучить кинетику процесса образования сетчатого полимера, характеристики отверждённой системы и эксплуатационные свойства получаемых армированных пластиков.

Научная новизна. Изучена кинетика структурирования эпоксиаминного связующего, модифицированного термопластами различного строения и их смесями с эпоксидным олигомером. Установлена связь между структурой отверждённой композиции и прочностными свойствами материала.

Показано, что совместное введение в эпоксидный полимер полиэфиримида и поликарбоната приводит к росту температуры стеклования и прочностных характеристик связующего при определённой концентрации модификаторов.

Определено оптимальное соотношение модификаторов в системе для получения матрицы композиционного материала, обладающего повышенными значениями трещиностойкости и прочности на сдвиг.

Практическая ценность работы. Основываясь на результатах, представленных в диссертации, можно сделать вывод о преимуществе модифицирования эпоксидных смол термопластичными полимерами с целью повышения ударных характеристик и теплостойкости системы. Показано, что оптимальные свойства связующего достигаются при использовании смеси термопластов: полиэфиримида (ПЭИ) и поликарбоната (ПК). Расширенные испытания, проведенные в Институте химической физики РАН, показали, что введение термопластичных модификаторов приводит к увеличению прочностных характеристик композиционных материалов

Наилучшие прочностные показатели показали композиционные материалы (КМ), для которых в качестве связующего выступала система, модифицированная ПЭИ и смесями ПЭИ и ПК.

Достоверность результатов обеспечивается значительным объемом экспериментальных данных, применением современных методов исследования полимеров, воспроизводимостью и сопоставимостью полученных результатов с данными других авторов.

На защиту выносятся:

- Закономерности процесса отверждения модифицированной эпоксиаминной композиции;
- Соотношение между структурой и прочностью исследуемых связующих;
- Результаты испытаний композиционных материалов на основе разработанных связующих.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были доложены и обсуждены на XVVIII и XIX международных конференциях молодых ученых по химии и химической технологии (г. Москва 2014 и 2015гг.), 27 Симпозиуме по реологии (Тверь, 2014 г.), V Международной конференции-школы по химии и физикохимии олигомеров (Волгоград 2015 г.), Шестой Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры - 2014» (Москва, 2014 г.).

Публикации. По результатам диссертационной работы опубликовано 4 статьи в рецензируемых журналах, определенных Высшей аттестационной комиссией, и тезисы 6 докладов.

Объём и структура работы. Диссертация изложена на 190 страницах машинописного текста, иллюстрирована 138 рисунками и 20 таблицами. Работа состоит из введения, 3 глав, выводов и списка использованной литературы из 134 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации и практическая значимость работы.

В первой главе приведён обзор работ, посвящённых модификации эпоксидных олигомеров, кинетике отверждения, влиянию модификации на прочностные свойства связующих и композиционных материалов на их основе.

Во второй главе приведены сведения об исследуемых материалах, методах изготовления образцов и о методиках проведения экспериментов. В работе изучались композиции на основе эпоксидного олигомера ЭД-20 и отвердителя диаминодифенилсульфона, модифицированные полисульфоном (ПСФ), полиэфирсульфоном (ПЭСФ), полиэфиримидом, поликарбонатом и их смесями. При изготовлении армированных пластиков использовалось стеклянное волокно РВМН-10-420-80.

Процесс отверждения изучали методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе Netzsch DSC 204 F1 Phoenix, динамического механического анализа (ДМА) на крутильном маятнике МК-3, а также вискозиметрическим методом на ротационном вискозиметре с рабочим узлом конус – плоскость. Структуру образца исследовали методом электронной микроскопии. Использовался растровый электронный микроскоп FEI Quanta 600 FEG с системой микроанализа EDAX Trident XM 4. Методом ДМА и термомеханическим методом (на консистометре Хепплера) определялась температура стеклования в процессе отверждения и после полного отверждения. Адгезия исследуемых смесей определялась методом вырыва волокна, равномерного отрыва и сдвига. Консольным методом определялись внутренние напряжения, возникающие в системе в процессе отверждения. Физико-

механические свойства (прочность при изгибе, ударная вязкость, прочность при сжатии) связующих определяли по стандартным методикам. Методом намотки получали пластики, которые в дальнейшем испытывали на трещиностойкость, а также определяли прочность и модуль при изгибе и сдвиге.

Третья глава посвящена изучению процесса отверждения композиций на основе эпоксидного олигомера ЭД-20, свойств связующих и композиционных материалов на основе модифицированного эпоксидного олигомера.

3.1. Вискозиметрические исследования

Методом ротационной вискозиметрии были получены зависимости вязкости от времени отверждения при температурах 132, 152 и 172 °С. На графике (рис. 1) представлена данная зависимость для немодифицированной композиции. Для всех модифицированных систем зависимости вязкости от времени выглядят аналогично.

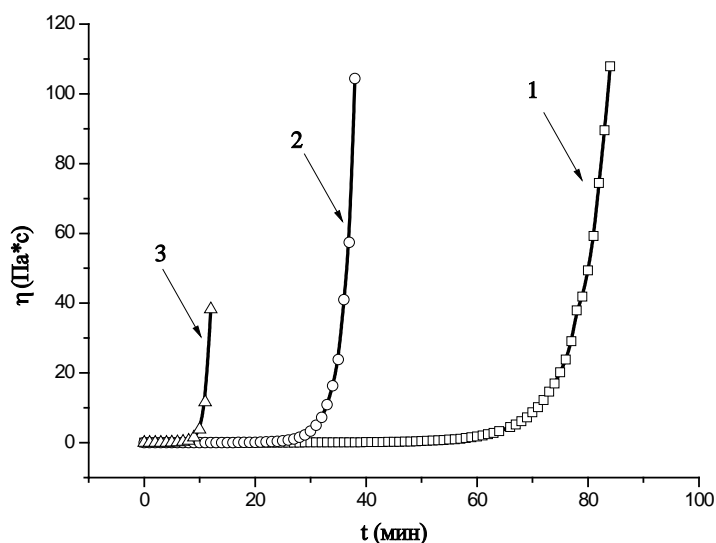


Рис. 1. Зависимость вязкости от времени при температурах отверждения 132 °С (1), 152 °С (2), 172 °С (3) для немодифицированной композиции

Установлено, что для всех изученных систем изменение вязкости η от времени отверждения t может быть удовлетворительно описано экспоненциальным уравнением (1):

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp(k_\eta \cdot t), \quad (1)$$

Очевидно, что данное уравнение выполняется при спрямлении зависимости в полулогарифмических координатах:

$$\ln \eta = \ln \eta_0 + k_\eta \cdot t, \quad (2)$$

Из уравнения (2) графическим способом можно определить значение константы нарастания вязкости для различных систем и при различных температурах отверждения.

На рис. 2 представлены зависимости логарифма вязкости от времени для немодифицированной системы (а) и системы, содержащей 10 м.ч. ПСФ (б).

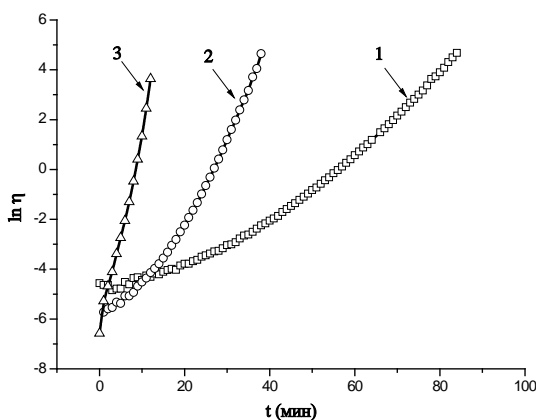


Рис. 2 (а). Зависимость логарифма вязкости от времени в координатах уравнения (2) при температурах отверждения 132 °С (1), 152 °С (2), 172 °С (3) для немодифицированной композиции

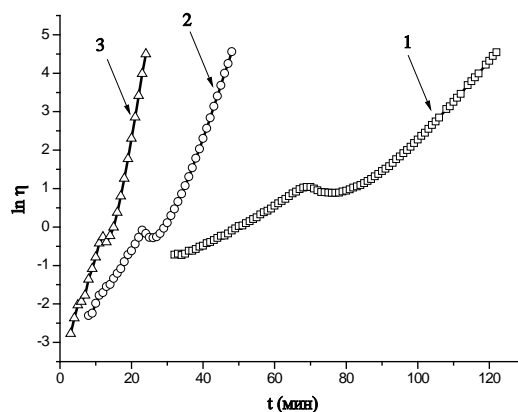


Рис. 2 (б). Зависимость логарифма вязкости от времени в координатах уравнения (2) при температурах отверждения 132 °С (1), 152 °С (2), 172 °С (3) для композиции, модифицированной 10 м.ч. ПСФ

Как видно, для модифицированной системы (рис. 2 б), наблюдается излом кривой, который отчётливо виден при температуре испытания 132 °С. Данный излом также присутствует на зависимости логарифма вязкости от времени для всех систем, содержащих ПЭИ. Установлено, что для систем, модифицированных ПЭСФ и ПК, излом не наблюдается. Данный излом свидетельствует о фазовом разделении системы. С увеличением концентрации термопласта (ПСФ или ПЭИ), данный излом становится более отчётливо заметен.

На рис. 3 представлены микрофотографии модифицированных эпоксидных композиций в момент фазового разделения. Фазовое разделение в исследуемых материалах происходит по механизму спинодального распада. При этом образуются две фазы: фаза, обогащенная термопластом, содержащая эпоксидный олигомер, и эпоксидная фаза, содержащая термопласт, где фаза, обогащенная термопластом, диспергирована в фазе, обогащенной эпоксидным полимером.

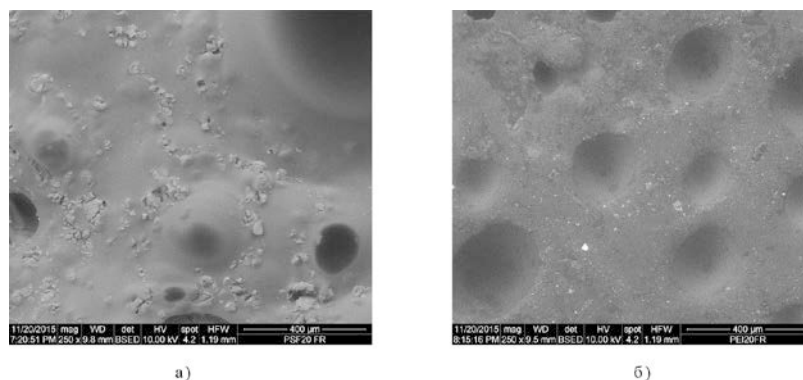


Рис. 3. Микрофотографии эпоксидного связующего ЭД-20 + ДАДФС + 20 м.ч. ПСФ (а) и ЭД-20 + ДАДФС + 20 м.ч. ПЭИ (б) в момент фазового разделения (температура отверждения 172⁰С)

Из зависимостей обратной вязкости от времени протекания реакции аппроксимацией прямой на ось абсцисс были определены времена гелеобразования всех исследуемых систем.

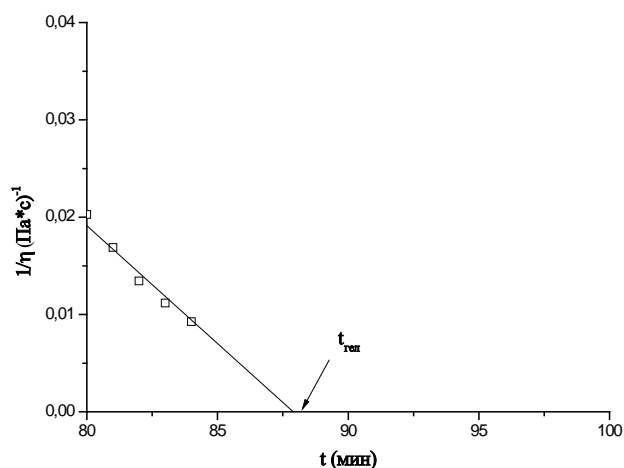


Рис. 4. Зависимость обратной вязкости от времени при температуре отверждения 132⁰С для немодифицированной композиции

Введение ПСФ, ПЭСФ и ПЭИ приводит к увеличению значений времени гелеобразования. Присутствие ПК практически не влияет на значение $t_{гел}$. Особо стоит отметить смесь, содержащую 2,5 м.ч. ПЭИ и 7,5 м.ч. ПК, так как значение $t_{гел}$ для неё резко уменьшаются по сравнению с немодифицированной системой.

3.2. Калориметрические исследования

На сегодняшний день одним из самых распространённых методов исследования процесса отверждения реакционноспособных олигомеров является метод ДСК. Метод ДСК позволяет оценивать изменения в ходе процесса отверждения до и после наступления гелеобразования. На рис. 5 представлена зависимость степени превращения от времени отверждения для исследуемых связующих.

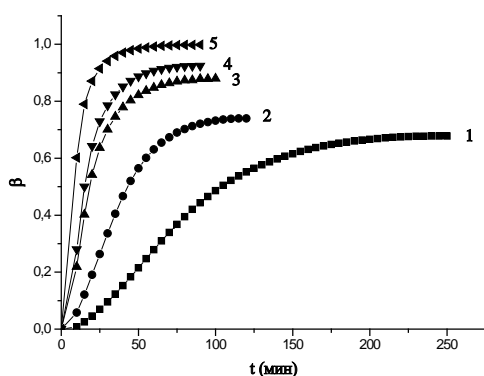


Рис. 5. Зависимость степени конверсии от времени отверждения при температурах 132 °C (1), 152 °C (2), 172 °C (3), 180 °C (4), 200 °C (5) для немодифицированной композиции

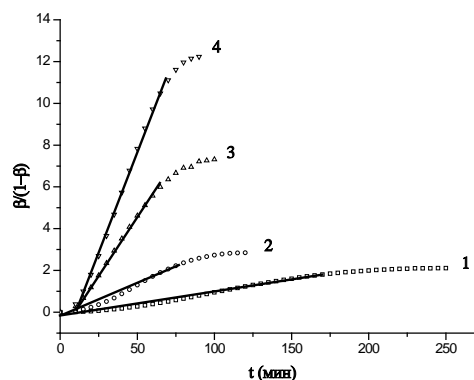


Рис. 6. Графическое представление процесса отверждения в координатах кинетического уравнения второго порядка для немодифицированной системы при 132 °C (1), 152 °C (2), 172 °C (3), 180 °C (4), 200 °C (5)

На рис. 6 представлена зависимость степени превращения от времени отверждения в координатах кинетического уравнения второго порядка:

$$\frac{d\beta}{dt} = k(1 - \beta)^3, \quad (3)$$

Аппроксимация (или границы применимости) данного уравнения показана прямыми линиями. При рассмотрении полученной зависимости становится очевидно, что реакция не описывается уравнением второго порядка при достижении определённой степени конверсии.

При математическом описании реакций отверждения нужно учитывать что, при относительно низких температурах проведения отверждения конверсия (или степень отверждения) не достигает своего максимального значения. В связи с этим для описания макрокинетики процесса отверждения было предложено следующее уравнение с автоторможением:

$$\frac{d\beta}{dt} = k(1 - \beta)(1 - \xi\beta), \quad (4)$$

На рис. 7 отображено графическое представление процесса отверждения в координатах кинетического уравнения второго порядка с автоторможением.

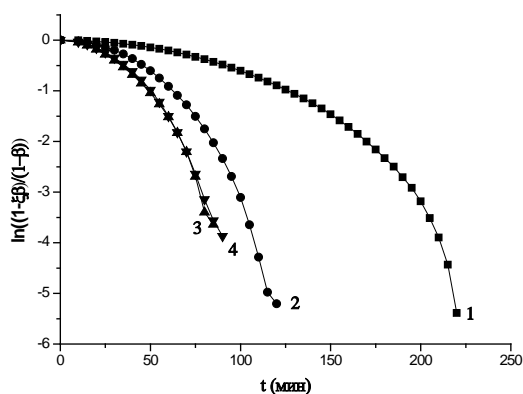


Рис. 7. Графическое представление процесса отверждения в координатах кинетического уравнения второго порядка с автоторможением для немодифицированной системы при 132 °C (1), 152 °C (2), 172 °C (3), 180 °C (4)

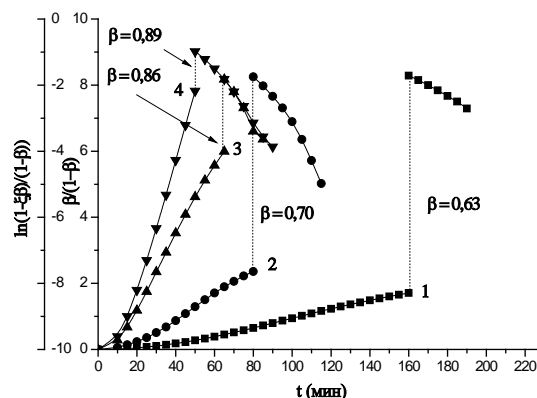


Рис. 8. Анаморфоза процесса отверждения в координатах кинетического уравнения второго порядка и уравнения с автоторможением для немодифицированной системы при 132 °C (1), 152 °C (2), 172 °C (3), 180 °C (4)

Видно, что процесс торможения начинается не сразу после достижения системой гелевой точки. Возможно, он обусловлен стеклованием системы при достижении ею более высокой степени конверсии.

На рис. 8 представлен процесс отверждения в виде совокупности кривых в координатах кинетического уравнения второго порядка и координатах кинетического уравнения второго порядка с автоторможением, видны границы применимости данных уравнений.

Интересно сравнить различные зависимости, полученные методами ротационной вискозиметрии, дифференциальной сканирующей калориметрии и методом динамического механического анализа (рис. 9). Как видно из графика, резкое возрастание вязкости, приходящееся фактически на момент гелеобразования, совпадает с начальным ростом динамического модуля упругости.

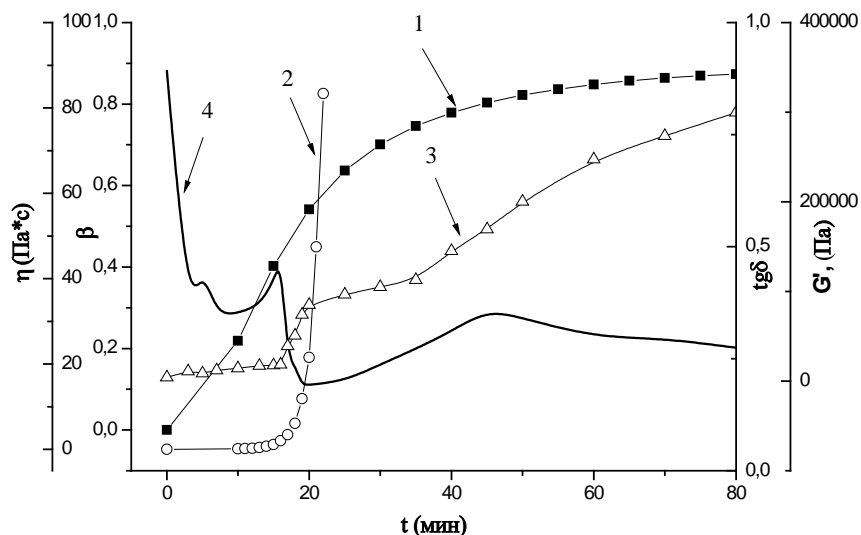


Рис.9. Зависимость степени конверсии (1), вязкости (2), динамического модуля упругости (3), тангенса угла механических потерь (4) от времени отверждения при 172 °С, для немодифицированной композиции

Данные по кинетике отверждения, полученные в этой работе, позволили лучше понять закономерности отверждения и сделать в дальнейшем научное обоснование изменения прочностных свойств разрабатываемых связующих для КМ.

Таким образом, установлено, что введение термопластичных модификаторов может ускорять процесс отверждения, а также вызывать появление сетки лабильных физических связей, что приводит к появлению зависимости критической степени превращения от температуры. Начальный этап процесса отверждения описывается уравнением второго порядка, а конечный – уравнением, учитывающим эффект автоторможения. На характерные значения степеней превращения, соответствующие гелеобразованию, фазовому разделению и изменению скорости процесса, оказывает влияние количество и вид термопластичного модификатора.

3.3. Свойства связующих, модифицированных термопластичными полимерами

Одним из важнейших показателей связующих для композиционных материалов является их ударная вязкость. В данной работе ударная вязкость была оценена методом Динстата. Установлено, что ударная вязкость возрастает с увеличением концентрации модификатора (ПСФ, ПЭСФ, ПЭИ). Интересно отметить, что тенденция прироста ударной вязкости коррелирует с изменением размеров частиц фазы термопласта (рис. 10 а, б).

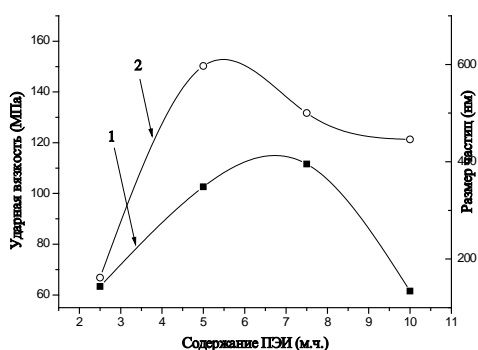


Рис. 10 (а). Зависимость ударной вязкости (1) и размеров частиц (2) от концентрации модификатора ПЭИ

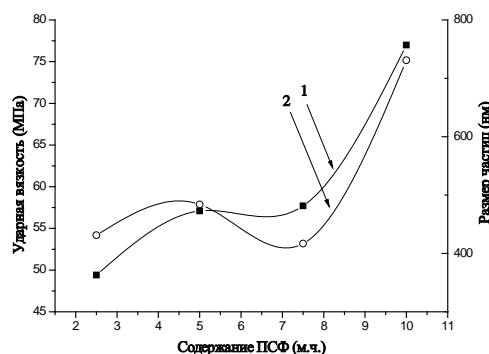


Рис. 10 (б). Зависимость ударной вязкости (1) и размеров частиц (2) от концентрации модификатора ПСФ

Другой эксплуатационной характеристикой, величина которой также зависит от характера развития трещин в образце, является прочность при сжатии. Было установлено, что прочность при сжатии возрастает с увеличением концентрации модификатора.

Известно, что механические характеристики модифицированных эпоксидных олигомеров повышаются, в то время как значение температуры стеклования падает или остаётся постоянным. Для проверки этой информации была оценена T_g различными методами: методом ДМА и методом консистометра Хепплера. Полученные данные по T_g сведены в таблицу 1.

Как видно из таблицы, данные о температуре стеклования, полученные различными методами, хорошо согласуются друг с другом. Значения, полученные с помощью консистометра Хепплера, несколько завышены вследствие релаксации напряжений и низкой чувствительностью индентора.

Таблица 1. Температуры стеклования, T_g , определённые различными методами

Исследуемая система	T_g , $^{\circ}\text{C}$, определённая методом ДМА	T_g , $^{\circ}\text{C}$, определённая методом консистометра Хешплера
Без модификатора	150	166
ПСФ 10 м.ч.	178	180
ПЭСФ 10 м.ч.	176	181
ПЭИ 10 м.ч.	163	199
ПК10 м.ч.	162	163
ПЭИ 2,5 м.ч. м.ч. ПК 7,5	150	175
ПЭИ 5 м.ч. ПК 5 м.ч.	183	166
ПЭИ7,5 м.ч. ПК2,5 м.ч.	120	161
ПСФ2,5 м.ч. ПЭСФ7,5 м.ч.	167	186
ПСФ 5 м.ч. ПЭСФ5 м.ч.	163	189
ПСФ7,5 м.ч. ПЭСФ 2,5 м.ч.	164	179

Следует также отметить, что при использовании всех модификаторов, кроме ПК, наблюдается рост механических характеристик и T_g .

3.4. Адгезионная прочность системы

Прочность сцепления волокон с полимерной матрицей во многом определяет прочностные характеристики будущих волокнистых полимерных композитов. В связи с этим изучение адгезии связующего к поверхности волокна представляет собой важный этап разработки композиционных материалов.

В таблице 2 представлены значения адгезионной прочности, оцененной методом вырыва волокна для различных систем.

Тремя ключевыми факторами влияющими на прочность адгезионного соединения являются: смачиваемость адгезивом субстрата, когезионная прочность материала и величина остаточных напряжения.

Все эти факторы были проверены. На основании полученных данных можно утверждать, что связующее полностью смачивает стеклянную подложку, когезионная прочность материала с ростом концентрации модификатора растёт, величина остаточных напряжений возрастает в первые часы процесса отверждения, но остаётся постоянной в дальнейшем.

Таблица 2. Значение адгезионной прочности при вырыве волокна для различных систем.

Площадь склейки 0,6 мм²

Исследуемая система	Адгезионная прочность, МПа
Без модификатора	33,9
ПЭИ 10 м.ч.	35,9
ПК 10 м.ч.	30,4
ПЭИ 2,5 м.ч. ПК 7,5 м.ч.	38,5
ПЭИ 5 м.ч. ПК 5 м.ч.	46,6
ПЭИ 7,5 м.ч. ПК 2,5 м.ч.	37,56

Адгезионная прочность при вырыве возрастает при увеличении содержания модификатора. Наибольшей адгезионной прочностью характеризуется смесь с содержанием 5 м.ч. ПЭИ и 5 м.ч. ПК.

3.5. Композиционные материалы, модифицированные термопластами

По результатам испытаний связующего наилучшие прочностные и теплостойкие характеристики показала система, модифицированная ПЭИ и смесью ПЭИ с ПК. Исходя из этого, были получены КМ при использовании в качестве связующего ПЭИ, ПК и их смеси.

В данной работе армированные пластики получали мокрой намоткой по безрастворной технологии, т.е. в связующее на стадии нанесения и пропитки армирующего наполнителя не добавлялся растворитель, снижающий вязкость смолы. Образцы получали в виде колец.

Была определена прочность при сдвиге композиционных материалов при различных типах нагружения. Полученные данные сведены в таблицу 3

Таблица 3. Прочность при сдвиге исследуемых систем для различных условий нагружения

Исследуемая система	Прочность при сдвиге, МПа	
	5,4 м/с	80 мм/мин
Без модификатора	88	53
ПЭИ 10 м.ч.	88	72
ПК 11,5 м.ч.	56	47
ПЭИ 2,5 м.ч. ПК 7,5 м.ч.	59	52
ПЭИ 5 м.ч. ПК 5 м.ч.	58	50
ПЭИ 7,5 м.ч. ПК 2,5 м.ч.	56	62

При динамических условиях нагружения свойства меняются аналогично характеристикам при статических условиях нагружения, но при скорости 5,4 м/с повышение прочности незначительное. Из этого можно сделать вывод, что при динамических нагрузках модифицирование не так эффективно, как при статических.

Для расчета трещиностойкости использовался модифицированный метод углов. Данные представлены в таблице 4

Таблица 4. Значения трещиностойкости исследуемых систем

Исследуемая система	Трещиностойкость, МПа
Без модификатора	1,10
ПЭИ 10 м.ч.	1,41
ПК 11,5 м.ч.	1,85
ПЭИ 2,5 м.ч. ПК 7,5 м.ч.	1,54
ПЭИ 5 м.ч. ПК 5 м.ч.	1,21
ПЭИ 7,5 м.ч. ПК 2,5 м.ч.	0,96

Введение термопластичных полимеров в композиты на основе эпоксидных олигомеров, как правило, приводит к повышению трещиностойкости. Известно, что повышение свойств композитов при модификации существенно меньше чем связующих, из-за стесненности деформации. Поведение композитов однофазными и двухфазными связующими может различаться для однофазных

смесей зависимость трещиностойкости от концентрации описывается кривой с максимумом, увеличение трещиностойкости обусловлено повышением деформативности матрицы. Для двухфазных систем повышение трещиностойкости может быть обусловлено крейзообразованием, т.е. образованием трещинок при разрушении. Как видно из рис. 11 повышение трещиностойкости исследуемых материалов, вероятно, обусловлено крейзообразованием.

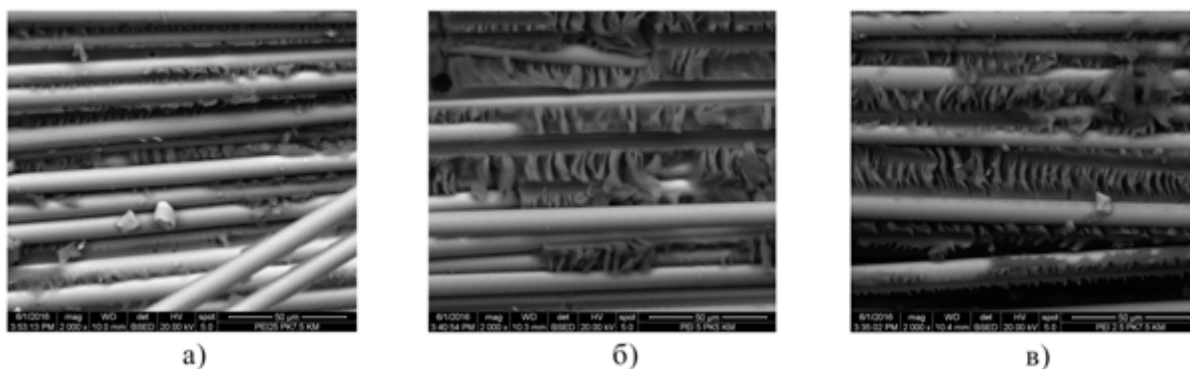


Рис. 11. Микрофотографии композиционного материала, пропитанного связующим, содержащим 2,5 м.ч. ПЭИ 7,5 м.ч. ПК (а), 5 м.ч. ПЭИ и 5 м.ч. ПК (б), 7,5 м.ч. ПЭИ 2,5 м.ч. ПК (в)

ВЫВОДЫ

1. Разработаны связующие для композиционных материалов на основе эпoxidного олигомера ЭД-20, диаминодифенилсульфона, смесей термопластичных модификаторов с повышенной стойкостью к ударным нагрузкам, трещиностойкостью, теплостойкостью.
2. Изучено влияние термопластичных модификаторов на процесс отверждения связующего методами ротационной вискозиметрии, калориметрии, динамического механического анализа. На характерные значения степеней превращения, соответствующие гелеобразованию, фазовому разделению и изменению скорости процесса, оказывает влияние количество и вид термопластичного модификатора.
3. Введение термопластичных модификаторов может ускорять процесс отверждения, а также вызывать появление сетки лабильных физических связей, что приводит к появлению зависимости критической степени превращения от температуры. Начальный этап процесса отверждения

описывается уравнением второго порядка, а конечный – уравнением, учитывающим эффект автоторможения.

4. Показано, что прочностные свойства связующего определяются морфологией, в частности, размером частиц фазы термопластичного полимера. При введении в систему термопластичных модификаторов удалось повысить в ~3-5 ударную вязкость связующего.
5. Введение термопластичных модификаторов приводит к снижению остаточных напряжений и повышению адгезионной прочности. Наибольшая адгезионная прочность при вырыве волокна наблюдается при использовании в качестве модификатора смеси ПЭИ и ПК в соотношении 5:5 м.ч.
6. Проведённые в работе исследования подтвердили преимущество введения термопластичных модификаторов в связующее для повышения ударных характеристик системы без снижения её теплостойкости. Оптимальное количество модификатора для эпоксиаминной системы составляет 5 м.ч. ПЭИ и 5 м.ч. ПК, оптимально количество модификатора для связующего – 11,5 м.ч. ПК.

По материалам диссертации опубликованы следующие работы:

1. Yu. A. Gorbatkina, R. I. Sopotov, I. Yu. Gorbunova, V. G. Ivanova-Mumzhieva, M. L. Kerber, V. A. Koroteev. Comparison of various methods of estimation of the durability of connections of modified epoxy polymer-solid body // Polymer Science Series D, July 2015, Volume 8, Issue 3, pp 181-184
2. Горбунова И. Ю., Дорошенко Ю. Е., Зюкин С. В., Ильин В. И., Кербер М. Л., Кравченко Т. П., Сопотов Р. И., Тузова С. Ю. Реокинетика отверждения эпоксидного олигомера ЭД-20, модифицированного полисульфоном и полиэфиримидом // Пластические массы. – 2015. №11-12 С. 7-9
3. Бродский В. А., Горбунова И. Ю., Дорошенко Ю. Е., Зюкин, С. В., Кербер М. А., Сопотов Р. И. Изучение влияния полиэфиримида на свойства связующего на основе эпоксидного олигомера ЭД-20 методом динамического механического анализа // Химическая промышленность сегодня. – 2014. №11 С. 51-55

4. Сопотов Р.И., Горбунова И.Ю., Онучин Д.В., Костенко В.А., Коротова А.И., Борносуз Н. В. Влияние модификаторов полисульфона и полиэфирсульфона на термомеханические свойства эпоксиаминного связующего // Успехи в химии и химической технологии: Сборник научных трудов. Том XXIX, № 10. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2015. – с. 62-64.
5. Сопотов Р.И., Горбунова И.Ю., Кербер М.Л., Дорошенко Ю.Е., Борносуз Н.В. Исследование влияния полисульфона и полиэфирсульфона на реокинетические закономерности процесса отверждения эпоксиаминного связующего // Химическая промышленность сегодня. – 2016. №4 С. 30-39
6. Горбунова И. Ю., Сопотов Р.И., Кербер М. Л., Коротова А.И., Онучин Д.В., Ильин В.И., Бродский В.А. Изучение кинетики отверждения модифицированных реакционноспособных олигомеров в области стеклования 27 Симпозиум по реологии, Тверь, 08 - 13 сентября 2014, С. 69
7. Горбунова И.Ю., Сопотов Р.И., Кербер М.Л., Дорошенко Ю.Е., Бродский В.А. Влияние совместимости эпоксидных олигомеров и термостойких термопластов на свойства связующих на их основе В книге: Олигомеры-2015 сборник тезисов докладов V Международной конференции-школы по химии и физикохимии олигомеров. отв. редактор М. П. Березин. Волгоград, 2015. С. 131.
8. Горбунова И.Ю., Кербер М.Л., Сопотов Р.И. Реокинетика отверждения эпоксидных олигомеров, модифицированных термопластами, и свойства отвержденных материалов //Шестая Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры - 2014» Том II. Сборник тезисов стендовых докладов в 2 частях. Часть вторая. Москва. 27 января – 31 января 2014 г с. 671