

Государственное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Российский химико-технологический университет  
им. Д. И. Менделеева»

На правах рукописи

**Лизунов Денис Александрович**

**РАЗРАБОТКА ВЫСОКОПРОЧНЫХ  
УГЛЕПЛАСТИКОВ НА ОСНОВЕ  
ЭПОКСИСОДЕРЖАЩИХ ОЛИГОМЕРОВ**

05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор технических наук  
профессор В.С. Осипчик

**Москва – 2014**

**СОДЕРЖАНИЕ**

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	4
<b>1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР</b> .....	7
1.1. УГЛЕПЛАСТИКИ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ.....	7
1.2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА «ВОЛОКНО – ПОЛИМЕР».....	13
1.3. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АДГЕЗИИ.....	21
1.4. ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОТВЕРЖДЕНИЯ.....	23
1.4.1. Изучение процесса отверждения до точки гелеобразования.....	24
1.4.2. Изучение свойств отверждающихся систем после точки гелеобразования.....	33
1.5. МОДИФИКАЦИЯ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ.....	44
1.6. МОДИФИКАЦИЯ НАНОРАЗМЕРНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ.....	46
1.6.1. Влияние наночастиц на процесс отверждения.....	47
1.6.2. Влияние углеродных нанотрубок на свойства композитов.....	48
1.6.3. Свойства композитов «полимер-глина».....	49
1.6.4. Влияние различных наночастиц на свойства композиционного материала.....	50
1.7. Выводы из литературного обзора.....	55
<b>2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ</b> .....	56

2.1. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	56
2.2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	69
<b>3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....</b>	<b>80</b>
3.1. ВЫБОР ОЛИГОМЕРНОЙ ОСНОВЫ.....	80
3.2. ВЫБОР МОДИФИЦИРУЮЩИХ СИСТЕМ.....	88
3.3. ИЗУЧЕНИЕ МЕЖФАЗНЫХ ЯВЛЕНИЙ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА «ВОЛОКНО- ПОЛИМЕР».....	91
3.4. ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОТВЕРЖДЕНИЯ.....	106
3.5. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ПРЕПРЕГОВ.....	157
3.6. КОМПЛЕКСНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК РАЗРАБОТАННЫХ УГЛЕПЛАСТИКОВ.....	182
<b>ВЫВОДЫ.....</b>	<b>208</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....</b>	<b>210</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ.....</b>	<b>241</b>

## **ВВЕДЕНИЕ**

Создание композиционных материалов с необходимым комплексом свойств зависит от большого количества физико-механических факторов. Особая роль принадлежит полимерной матрице в качестве основы для армированных пластиков. В частности, для углепластиков применяются эпоксидные олигомеры, которые при отверждении образуют жесткие сетчатые структуры. Современная промышленность требует разнообразия эпоксидных связующих с широким спектром свойств. Однако полимеры на основе немодифицированных эпоксидных олигомеров зачастую обладают низкими и нестабильными эксплуатационными и физико-механическими характеристиками. Одним из путей устранения подобных недостатков является структурная модификация, в частности, с совместимыми олигомерами, обладающими высокой функциональностью и встраивающимися в формирующуюся сетчатую структуру. Использование подобных материалов в смесях с традиционными и доступными эпоксидными олигомерами позволяет не только сохранить их ценные свойства, но и решить некоторые технологические ограничения переработки, препятствовавшие их внедрению в новые сферы применений.

Для повышения термостойкости, пластичности и прочностных характеристик в качестве модификаторов используют вещества различной природы: реакционноспособные мономеры, эластомеры, полимеры. В последнее время также активно исследуется модификация связующих путем введения в композицию в качестве наполнителей наночастиц, поскольку показано, что их присутствие может существенно влиять на свойства получаемых материалов. Данная область видится одной из наиболее перспективных в будущем.

Нанокompозиты на основе различных видов слоистых силикатов и углеродных нанотрубок представляют наибольший интерес. Несомненным достоинством является тот факт, что эффект усиления при использовании наночастиц достигается при низких степенях наполнения (зачастую до 1%), что незначительно влияет на плотность системы и ее стоимость.

Процессы формования углепластиков, как правило, многостадийные процессы. Вместе с тем, большая часть работ посвящена исследованию отдельных стадий без учета совокупности процессов изготовления в целом.

В данной работе подробно рассмотрены практически все основные стадии процесса и предложены методы управления свойствами эпоксидных олигомеров.

Особое внимание в работе уделено исследованию взаимодействия на границе раздела «армирующий элемент - эпоксидный олигомер», которое во многом определяет комплекс свойств композиционного материала. В основе адгезионного взаимодействия лежат процессы адсорбции и смачивания поверхности армирующего наполнителя. В работе исследовано влияние модификаторов на изменение величины Гиббсовской адсорбции, поверхностного натяжения, краевых углов смачивания, работы адгезии и адгезионной прочности.

Существенное влияние на процессы получения оптимального комплекса свойств имеют также состав и кинетика отверждения эпоксисодержащих олигомеров.

Для получения кинетической информации целесообразно использовать несколько подходов. Кинетика процесса отверждения в последнее время достаточно широко изучается методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Реокинетический подход, позволяющий регистрировать изменение комплекса характеристик реакционной среды (вязкость, модуль упругости, тангенс угла механических потерь), позволяет получать качественно новую информацию по сравнению с обычной химической кинетикой. Такой комплексный подход к изучению процессов отверждения позволяет решить наиболее важную проблему производства продуктов на основе эпоксидных олигомеров – выбор режима отверждения, который обеспечивает получение композиционных материалов с высокими прочностными характеристиками.

В работе исследуются закономерности изменения свойств препрегов и конечного композиционного материала в зависимости от используемых модификаторов.

В связи с этим работа является актуальной и направлена на создание углепластиков с высокими прочностными и технологическими свойствами.

## 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1 УГЛЕПЛАСТИКИ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

Армированные пластики - это гетерофазные композиционные материалы, комплекс свойств которых определяется свойствами компонентов - полимерной матрицей и армирующего наполнителя, их микро- и макроструктурой, границей раздела фаз, реакцией этих структур на внешние воздействия. Сочетание в одном материале компонентов различной природы, формы и размеров позволяет в широких пределах изменять свойства армированных пластиков. Их основным преимуществом является возможность создания материалов, обладающих свойствами, заметно превышающими верхние и нижние границы свойств исходных компонентов [1,2].

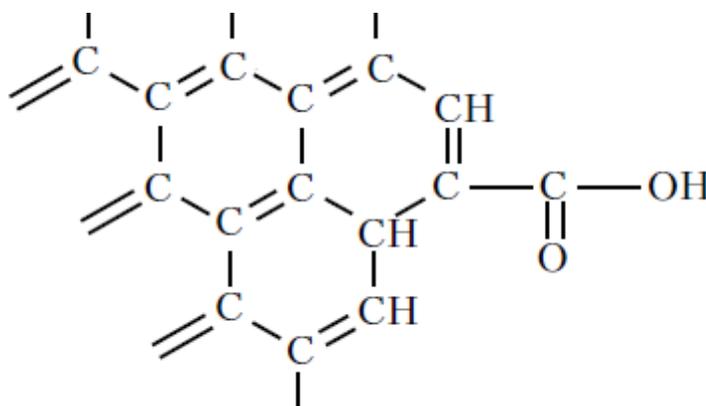
Армированные пластики широко используются в аэрокосмической технике, электротехнике, радиоэлектронике, транспортном машиностроении, приборо- и судостроении, строительстве и ряде других отраслей [3]. Это объясняется возможностью получения материалов с такими свойствами, как высокая прочность, коррозионная и влагостойкость, атмосфероустойчивость, хорошие тепло-, звуко- и электроизоляционные свойства, радиопрозрачность и рядом других ценных свойств.

В качестве армирующих наполнителей могут использоваться стеклянные, керамические, борные, базальтовые, органические волокна на основе гибко- и жесткоцепных полимеров, а также различные углеродные волокна [1].

На современном этапе развития техники большое значение приобретает повышение «весовой эффективности» элементов конструкций. Особое внимание этой проблеме уделяется в автомобилестроении, авиационной и ракетно-космической промышленности. В связи с этим при производстве изделий с высокими удельной прочностью и жесткостью, а также углеродных материалов.-фраза не закончена!!! Особое место среди таких материалов занимают углеродные волокна (УВ) и их текстильные формы - нити, жгуты, ровинги, ленты и ткани (углеродные волокнистые материалы - УВМ).

УВ и УВМ получают из специальным образом подготовленных и обработанных гидратцеллюлозных волокон, сополимеров акрилонитрила (ПАН-волокна), нефтяных и каменноугольных пеков [4, 5]. УВ подразделяют на низко- и среднемодульные, а также высокомодульные, отличающиеся повышенной прочностью. УВ сохраняют надмолекулярную структуру исходных волокон-прекурсоров - включают фибриллярные образования с чередованием аморфных и кристаллических областей и характеризуются высокой пористостью, вследствие чего им присуща высокая хрупкость. Она проявляется при их изгибе, как и в случае многих неорганических волокон с высокой температурой стеклования. Вследствие этого углеродные волокна и филаменты разрушаются с поперечным прорастанием трещин [4].

Другой характерной особенностью углеродных волокон является наличие на их поверхности полиароматических слоистых структур функциональных (например, карбоксильных) групп (рис. 1), благодаря чему они способны взаимодействовать с реакционноспособными группами в составе полимерной матрицы.



**Рис. 1.** Структура углеродных ПАН-волокон.

Углеродные волокна уже не первое десятилетие используются при создании полимерных КМ вследствие их высоких прочности при растяжении и модуля эластичности [6]. Возможность сочетания различных углеродных волокон с различными полимерными матрицами позволяет получать углепластики с заданными физико – механическими показателями.

Известно, что прочность углеродного волокна примерно в 5 раз больше, чем прочность алюминиевых сплавов, используемых в авиационной промышленности.

По сравнению с обычными конструкционными материалами, например, алюминием или сталью, композиты с углеродными волокнами обладают некоторыми весьма полезными свойствами:

Они имеют исключительно высокую термостойкость

— в инертных средах или в вакууме до 3000°C

(температура плавления стали 1500°C)

— на воздухе до 450°C

Удельное электрическое сопротивление можно задать:

— от 0,02 Ом\*м\*10<sup>-6</sup> (сопротивление меди)

— до 1,0 Ом\*м\*10<sup>9</sup> (сопротивление полупроводника)

Благодаря своим характеристикам:

— большой активной поверхности до 2500 м<sup>2</sup>/гр (2 гр. имеют площадь футбольного поля!)

— невероятной прочности (3,6 Гн/м<sup>2</sup>) в 2 раза выше прочности стали (1,8 Гн/м<sup>2</sup>) и при этом в 4 миллиона раз легче стали (плотность 1,9 г/м<sup>3</sup>, а плотность стали 7,82 т/м<sup>3</sup>)

— являются прекрасными сорбентами (1 гр. поглощает до 50 гр. нефтепродуктов) — углеродные волокна (превосходят все известные жаростойкие волокнистые материалы!)

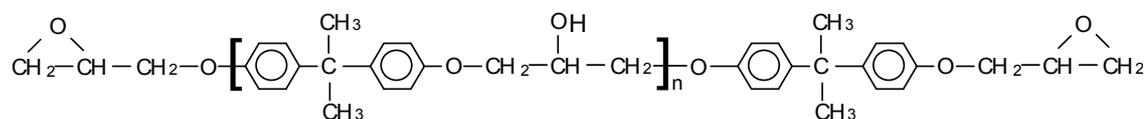
В качестве полимерных матриц при создании углепластиков используют как термопласты (полиарилены, полисульфоны, полиэфирэфиркетоны), так и реактопласты (эпоксидные, фенолоформальдегидные, полиэфирные смолы и ряд других). Для реализации свойств углеродных волокон «идеальная» полимерная матрица должна обладать большим удлинением при высоких значениях модуля упругости и прочности, особенно при сдвиге. В настоящее время ведутся активные работы по созданию и совершенствованию подобных связующих. Однако ни одно из известных связующих не отвечает полностью всем

современным требованиям, что свидетельствует о необходимости разработки новых полимерных связующих для получения высокопрочных УП на их основе.

Среди наиболее широко применяемых полимерных матриц для производства конструкционных материалов следует отметить эпоксидные олигомеры. Это объясняется их невысокой стоимостью, широким ассортиментом, сочетанием высокой прочности и жёсткости с низкой плотностью, высокой адгезией к различным субстратам, хорошей тепло-, износо- и химической стойкостью, низкой усадкой, вследствие отсутствия низкомолекулярных продуктов отверждения, а также возможностью получения монолитных изделий и конструкций с использованием промышленных технологий при больших степенях наполнения (содержание армирующего наполнителя находится в пределах 60-70 масс. %). [7]. Известно [8], что удельная прочность и жесткость многих эпоксидных КМ в несколько раз превышает соответствующие показатели лучших сортов стали и титана. Благодаря высокой весовой эффективности эти КМ широко применяются в авиа-космической технике и автомобильной промышленности. Основными недостатками эпоксидных смол являются хрупкость, низкая ударная прочность, ограниченная жизнеспособность препрегов на их основе.

Технологические и эксплуатационные свойства эпоксидных КМ, в том числе тепло- и термостойкость, во многом определяются химическим строением компонентов матрицы, плотностью сшивки и упаковки макромолекул. Наибольшее применение в качестве полимерных матриц находят эпоксидиановые, циклоалифатические эпоксидные, эпоксифенольные и эпоксиноволачные смолы.

Эпоксидановые смолы получают посредством взаимодействия эпихлоргидрина и дифенилолпропана (Бисфенола А) с образованием продуктов общей формулы:



В России и за рубежом выпускают эпоксидиановые смолы с молекулярной массой от 340 до 4500 и более (например, смола ЭД-20 и ее аналог D.E.R. 331 производства компании The Dow Chemical Company [9], Epicote, Hexion Specialty Chemicals [10]). Благодаря наличию оксидных и гидроксильных групп эти смолы обладают высокой реакционной способностью, способны взаимодействовать более, чем с 50 функциональными группами и могут отверждаться как при комнатной температуре, так и при нагревании различными отвердителями [11], такими как алифатические и ароматические амины, линейные и циклические ангидриды ди- и поликарбоновые кислоты, кислоты и основания Льюиса, а также и фенольные основания Манниха [12].

Эпоксидные олигомеры марки ЭД преимущественно применяются для изготовления композиционных материалов, применяемых в электротехнической, радиотехнической промышленности, авиа-, судо-, и машиностроении, в качестве компонента заливочных и пропиточных компаундов, клеев, герметиков, связующих для армированных пластиков, для изготовления эмалей, заливочных композиций и клеев. Однако их можно использовать и для изготовления композиционных материалов, получаемых по препреговой технологии.

Широкий ассортимент оксидных смол дианового типа позволяет использовать их по различному назначению и в различных технологиях. Так, низковязкие диановые олигомеры широко используются при изготовлении армированных композиционных материалов по компаундной технологии или погонажных изделий методом пултрузии. Твердые и полутвердые оксидные смолы более подходят для получения композитов по препреговой технологии.

Поскольку процесс изготовления УП проводят при повышенных температурах, то наибольший интерес представляют отвердители горячего отверждения [13]. К ним относятся ароматические амины (мета-фенилендиамин, диаминодифенилметан, диаминодифенилсульфон и ряд других аминов), вызывающие гелеобразование оксидных смол при температурах от 80 до 250°C. Поскольку перечисленные амины являются твердыми соединениями, то зачастую

при отверждении используют их эвтектические смеси. Используя данные отвердители можно получать как эластичные резиноподобные эпоксидные материалы, так и твердые, прочные, химически стойкие конструкционные материалы, обладающие высокими физико-механическими характеристиками [14, 15].

Использование в качестве отвердителей феноло-формальдегидных смол позволяет получать химически инертные, теплостойкие (до 200-220°C) композиции, применяемые для получения препрегов.

Для получения более теплостойких материалов используются эпоксидные смолы на основе диоксидивинилметана (бисфенол F) — смола D.E.R 351 или низкомолекулярных продуктов конденсации фенола с формальдегидом (эпоксидноволачные смолы – D.E.N.). Более высокая функциональность, присущая эпоксидноволачным смолам, позволяет получать при отверждении продукты с более жесткой сеткой, что приводит к повышению физико-механических и теплофизических свойств отвержденных систем и КМ на их основе. Сопоставляя эпоксидиановые и эпоксидноволачные смолы следует отметить, что первые обладают следующими основными преимуществами :

- более высокая химическая стойкость;
- высокая термостабильность (сохранение более высокого уровня физико-механических и адгезионных свойств при повышенных температурах).

Эпоксидные полимеры, в свою очередь, обладают недостаточной прочностью при растяжении, но придают монолитность КМ и оказывают помощь в переносе нагрузки на волокнистый наполнитель. В результате УП на их основе имеют высокую прочность при растяжении.

Общим недостатком углеродных волокон, эпоксидной матрицы и УП является низкая пластичность и недостаточная прочность при нагружении и, как следствие, недостаточное время жизни ПКМ под воздействием постоянной или циклической нагрузки. Незначительные толчки или удары в процессе эксплуатации могут привести к образованию локальных микроразрушений в эпоксидной матрице и ослаблению адгезионной прочности между слоями в УП.

Высокие концентрационные напряжения в УП могут приводить даже к внезапному разрушению под воздействием высоких нагрузок.

## 1.2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА «ВОЛОКНО-ПОЛИМЕР»

Микроструктура и межфазное взаимодействие на границе «армирующий элемент – полимерная матрица» во многом определяют свойства композиционных материалов. Поверхностный слой представляет собой область, в которой волокно и полимерная матрица химически или механически совмещены [16,17,18,19].

Основные закономерности межфазного взаимодействия в композитах рассмотрены в ряде монографий [20, 21, 22, 23, 24, 25, 26].

Известно, что на образование адгезионного контакта оказывает влияние большое число факторов и, несомненно, наиболее важными из них являются микрореологические процессы растекания адгезива по поверхности субстрата и их механическое сцепление, образование химических связей, локальные напряжения и дефекты на границе раздела фаз и др. [24].

Общепризнано, что образование адгезионных связей протекает в две стадии [25]. Первоначально происходит образование молекулярного контакта между поверхностями адгезива и субстрата. Возникновение подобного контакта является обязательным условием образования прочных и долговечных адгезионных соединений [27]. Реологические процессы на межфазной границе, связанные проникновением адгезива в различные микродефекты поверхности субстрата, в этом случае играют важную роль, как показано в работах [28,29]. Как уже упоминалось ранее, механическое сцепление адгезива с поверхностью субстрата, обусловленное ее шероховатостью, является одной из причин адгезионного взаимодействия [30,31]. Считается, что в процессе формирования слоя адгезива на субстрате, первый проникает в поры поверхности, тем самым увеличивая площадь контакта между полимером и субстратом, что и является причиной высокой прочности адгезионного соединения. Отмечено, что высокоразвитая поверхность субстрата способствует увеличению величины адгезии [32,33]. Само

же межфазное взаимодействие различной природы возникает на второй стадии процесса.

В настоящее время известно множество теорий, объясняющих адгезионное взаимодействие: молекулярно-адсорбционная, электростатическая, диффузионная, микрореологическая и другие. Различаются указанные теории взглядами на возникновение адгезионных связей.

Ведущее положение среди современных теорий адгезии занимает молекулярно-адсорбционная, основы которой были заложены в работах МакЛарена и Дебройна, а наиболее полное развитие она получила в работах Липатова, Берлина, Басина, Королева и др. [22,23,24].

Суть молекулярной теории сводится к тому, что адгезия между поверхностями субстрата и адгезива обусловлена влиянием различных межмолекулярных и межатомных сил. Наиболее слабому типу взаимодействия соответствует дисперсионные силы, а химические связи являются наиболее прочными.

В случае взаимодействия полярных субстратов и адгезивов молекулярное взаимодействие проявляется наиболее полно. При этом наибольшей полярности соответствует наибольшая адгезионная прочность [34]. Однако в представлениях молекулярной теории адгезия основывается не только на силах, возникающих на межфазной границе.

Стоит отметить, что молекулярная теория в настоящее время является определяющей, а остальные теории рассматриваются в качестве дополнения к ней для объяснения тех или иных фактов и явлений.

Изучение адсорбции способствует выяснению механизма адгезионного взаимодействия, но полностью раскрыть его не может.

Степень пористости, удельная поверхность и ее химическая природа являются важными характеристиками адсорбента. Возможность хемосорбции молекул полимера по активным центрам адсорбента определяется химической природой поверхности [35]. В случае сорбентов с низкой пористостью, адсорбция, зачастую, увеличивается с ростом молекулярной массы полимера, тогда как для

сорбентов с высокой пористостью и малым размером пор адсорбируется в основном низкомолекулярная фракция [36]. Известно, что в растворе могут протекать конкурирующие процессы: структурообразование, полимолекулярная многослойная адсорбция, конкурирующая сорбция растворителя и компонентов связующего [36]. Все эти факторы создают сложную картину реального протекания процесса адсорбции полимера на наполнителе.

Энергию адсорбционного взаимодействия между полимером и волокном можно оценить, исследуя температурную зависимость адсорбции [37].

Традиционными методами оценки адсорбционного взаимодействия является изучение изменение концентрации раствора полимера в присутствии сорбента. Также используются калориметрические и хроматографические методы. Возможным является изучение сорбционной активности углеродного наполнителя на основе изучения сорбции красителей [38].

Смачивание, обусловленное проявлением адсорбционно-адгезионного взаимодействия, является начальным этапом формирования межфазной границы и количественно оценивается величиной краевого угла смачивания. По сути, межмолекулярное взаимодействие является движущей силой данного процесса.

Чем меньше угол смачивания, тем больше площадь адгезионного контакта.

Показано [39], что при движении жидкости величина угла смачивания может изменяться. В виду этого, целесообразным считается использование динамических параметров смачивания [40].

Смачивание определяет характер газовыделения с поверхности армирующего наполнителя на стадии пропитки и формования композиционного материала. Недостаточное смачивание может приводить к высокой пористости и, как следствие, низкой прочности материала [41].

Хорошее смачивание может предопределять прочностные показатели готового изделия. Сложности в различных стадиях процесса производства композитов и, зачастую, отсутствие должного контроля межфазных характеристик приводит к тому, что многие композиционные материалы не достигают своего потенциала [42, 43, 44].

В случае если смачивание не происходит, применяется поверхностная обработка волокон, аппретирование и введение в связующее поверхностно-активных веществ различной природы, которые изменяют поверхностное натяжение на межфазной границе и позволяют регулировать процесс смачивания наполнителя связующим.

Большое количество работ посвящено модификации поверхностной структуры волокна для улучшения межфазного взаимодействия между армирующим наполнителем и матрицей [45, 46, 47, 48]. К ним относится поверхностная обработка углеродного волокна посредством различных сухих и влажных способов окисления [49, 50, 51, 52], плазменная обработка [53, 54], обработка электроосаждением и др. [55, 56, 57, 58, 59, 38, 60].

В работах [61,62] за счет поверхностной обработки волокон изменяли адгезионную прочность в композитах. Показано, что увеличение адгезионной прочности за счет поверхностной модификации волокна приводит к возрастанию прочностных характеристик композита.

Как установлено в работе [63], обработка поверхности углеволокна кислородной плазмой приводит к уменьшению угла смачивания волокна эпоксидным связующим с  $64^\circ$  до  $47^\circ$  в зависимости от времени обработки и способствует образованию на поверхности волокна гидрофильных С=О групп. Такой способ модификации существенно повышает стойкость композита к расслаиванию, что обусловлено увеличением адгезионного взаимодействия и повышением прочности поверхности раздела на границе «полимер-волокно».

В патенте [64] предлагается обработка поверхности волокна УФ излучением высокой интенсивности и длиной волны 160-500 нм, что приводит к увеличению кислорода на поверхности волокна и положительно влияет на взаимодействие волокна и связующего.

Показано [65], что обработка углеродных волокон фосфорной кислотой приводит к увеличению кислородсодержащих групп на поверхности волокна и адсорбционной способности к полярным соединениям.

Обработка углеродных волокон на основе ПАН раствором сульфата кобальта увеличивает предел прочности и модуль Юнга волокна [66].

Обработка окисленных углеродных волокон растворами редкоземельных металлов позволяет увеличить количество функциональных групп на поверхности волокна, что приводит к увеличению адгезионной прочности между полимерной матрицей и углеродным волокном [67].

Отдельно стоит отметить способы модификации поверхности волокна наночастицами, которые обладают высокой поверхностной энергией.

Перспективным способом модификации углеродного волокна представляется выращивание на ткани углеродных нанотрубок с целью улучшения свойств применяемых в авиастроении углепластиков на основе эпоксидных олигомеров [68]. Показано, что в результате подобной модификации поверхности волокна ударная вязкость возрастает в 1,5 раза, не приводя к потерям в жесткости и повышая модуль упругости при изгибе на 5%. Возможность выращивания нанотрубок на гибкой подложке, показанная в данной работе, открывает новые пределы в прочностных показателях материалов.

Модификация поверхности углеродного волокна однородным покрытием из углеродных нанотрубок, полученным погружением в водную дисперсию УНТ, обработанных катионным полимером (полиэтиленимином), позволяет повысить прочность при сдвиге на поверхности раздела в эпоксидном углепластике на основе модифицированного углеродного волокна [69].

В работе [70] также предложена технология обработки углеродного волокна в насыщенных растворах фуллерена  $C_{60}$  в ароматических углеводородах.

Использование электрофореза для осаждения одно- и многостенных УНТ на поверхность углеродного волокна отмечено в работе [71]. Пропитка эпоксидным связующим осуществлялась вакуумным литьевым прессованием. В результате эпоксидного связующего, изготовленные по подобной технологии, имели на 30%

повышенную прочность на сдвиг между слоями, что свидетельствует об улучшении межфазного взаимодействия, а также повышенную электропроводность в сравнении с обычными углепластиковыми.

В патенте [72] предложена обработка сухого волокнистого наполнителя при помощи спрей-метода, когда раствор нанотрубок в растворителе просто распыляется на поверхность волокна, после чего производят процесс сушки наполнителя для удаления растворителя. Готовое изделие получают по стандартной методике пропитки и формования.

Как показано в работе [73], в которой проводилось исследование наноприроды (топография, фрактография, адгезия и жесткость) межфазной связи в углепластике, изменение адгезионных сил и сил притяжения на окисленной поверхности высокомодульных (ВМВ) и среднемодульных (СМВ) углеродных волокон зависит от покрывающего слоя. При этом на уровне 200 нм ВМВ имеют более ровную, но меньшую по величине поверхность, чем СМВ. Неровность поверхности на уровне  $\sim 10$  нм незначительно влияет на межслоевые свойства композита, а на уровне  $\sim 1$  нм является определяющей для адгезии. В результате установлено, что жесткость эпоксидного связующего вблизи поверхности волокон не зависит от расстояния до поверхности наполнителя.

Величину угла смачивания волокон полимерным связующим определяют с помощью различных методов: по краевому углу смачивания на границе раздела волокно-связующее [74], изучением геометрии малой капли, методом Адама-Шютте по вырождению мениска [75]. Стоит отметить, что некоторые исследователи указывают на малоприспособность вышеобозначенных методов для изучения смачивания углеродных волокон в виду различных факторов: трудоемкости эксперимента, неровности поверхности и ненадежности результатов [76]. В виду этого интересным представляется оценка смачивания углеродных волокон на основе данных изучения капиллярной пропитки комплексной нити гравиметрическим методом [76-77].

Как уже говорилось ранее, адгезия играет важную роль в формировании свойств композиционного материала. Для получения материалов с заданными свойствами необходимо знать закономерности адгезионного взаимодействия. Стоит проводить различия между адгезией как физическим явлением и адгезионной прочностью, которая относится к разрушению межфазной границы «волокно-полимер».

Зачастую, теоретически рассчитанная величина адгезии значительно больше адгезионной прочности, полученной по результатам механических испытаний. Данное несоответствие между теоретической и экспериментальной величиной вызвано перечнем явлений, которые сопровождают образование адгезионных соединений. Причины снижения адгезионной прочности можно разделить на две группы [78]:

1) Слабые межфазные слои на границе «полимер-волокно». Это может быть вызвано следующим: неполным смачиванием, нарушением структуры или химического состава адгезива в граничных слоях, адсорбцией волокном газов или паров из воздуха, низкой прочностью окисленных поверхностных слоев волокна, адсорбцией низкомолекулярных примесей связующего.

Известно, что селективная адсорбция различных компонентов может приводить к изменению параметров процесса отверждения в виду различного распределения компонентов системы в граничном слое [79]. В свою очередь это может приводить к снижению прочностных показателей композиционного материала.

Таким образом, взаимодействие связующего с волокном часто осуществляется через слой вещества, отличного по составу от связующего. Если когезионная прочность этого вещества меньше когезионной прочности связующего, то именно она будет определять напряжение разрушения системы «полимер-волокно».

2) Внутренние напряжения, возникающие в процессе отверждения системы, приводят к значительному уменьшению адгезионной прочности. Чрезмерное увеличение числа связей между полимером и волокном, а также их недостаточная

подвижность могут способствовать заметному возрастанию внутренних напряжений на поверхности раздела. Ограничение подвижности цепей в пограничных с наполнителем слоях матрицы затрудняет процессы релаксации напряжений, возникающих вследствие различия в теплофизических характеристиках матрицы и наполнителя. При этом повышение прочности адгезионной связи на поверхности раздела приводит к возрастанию роли перенапряжений и отрицательно сказывается на прочности [80]. Характерно, что максимальные значения касательных и нормальных напряжений зависят от механических характеристик матрицы и наполнителя [81]. Значительный вклад в разработку теоретических представлений о причинах и механизмах возникновения внутренних напряжений был осуществлен Зубовым П.И. [82, 83]. Было показано, что величина внутренних напряжений и адгезии к наполнителю зависят от природы наполнителя и могут быть значительно снижены модификацией поверхности наполнителя [84, 85, 86, 87]. Поскольку возникновение внутренних напряжений связано не только с различием в свойствах полимера и наполнителя, но и с условием формирования пленки полимера на поверхности наполнителя, большое значение приобретает создание оптимальных условий формирования контакта. Несомненно, что присутствие растворителя, облегчающего смачивание поверхности на стадии пропитки, будет отрицательно сказываться на монолитности и внутренних напряжениях в системе в силу необходимости их дальнейшего удаления.

Все это дает основание считать, что экспериментально определенная адгезионная прочность не содержит никакой информации об адгезии [88].

Предполагается, что поверхностные силы вносят в работу разрушения незначительный вклад и основная часть энергии рассеивается в образце, приводя к разрыву полимерных цепей или пластической деформации.

$$W_p = W_A + \psi, \quad \psi \gg W_A, \quad (1.1)$$

где  $W_p$  – работа разрушения адгезионного соединения,  $W_A$  – работа адгезии,  $\psi$  – диссипированная энергия.

Несомненно, молекулярные силы, ответственные за адгезию, вносят существенный вклад в адгезионную прочность. В работе [89] предполагается, что работа разрушения пропорциональна работе адгезии.

$$W_p = W_A \phi, \quad (1.2)$$

где  $\phi$  – коэффициент, являющийся функцией температуры и скорости испытаний.

Исходя из приведенного уравнения (1.2) даже небольшие изменения работы адгезии на межфазной границе способны существенно влиять на адгезионную прочность.

### 1.3. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АДГЕЗИИ

Методы определения адгезионной прочности можно разделить на макро- и микромеханические. Макромеханическими методами исследуют слоистые пластики под различными видами нагружения (сдвиг, отрыв, кручение). Среди микромеханических экспериментальных методов определения прочности адгезионных соединений полимеров с поверхностью армирующего наполнителя применяют в основном методы вырыва моноволокна из пленки (микроблока или капли) полимера [90, 91, 92, 93], разделения склеенных моноволокон [94, 95] или вырыва комплексной нити из препрега [96, 97]. При этом сообщается о малоприменимости методов выдергивания волокна в случае использования углеродных волокон в виду их хрупкости и малого диаметра, большого разброса экспериментальных данных и сложностей с расчетом площади адгезионного контакта [98, 99, 100].

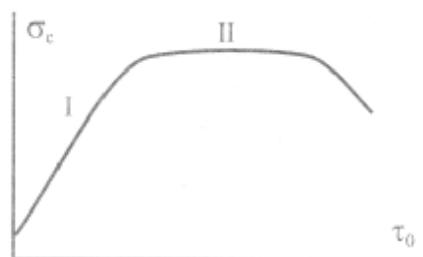
Наиболее удобным для сравнения результатов способом экспериментальной оценки адгезионной прочности, на наш взгляд, является метод вырыва комплексной нити из адгезионной ячейки в виде петли. Хотя данный метод применяется в основном для синтетических волокон, нами он был успешно опробован в случае углеродных волокон. Расчет адгезионной прочности по данному методу производится по следующему выражению:

$$\tau_0 = F/T, \quad (1.3)$$

где  $[F] = H$  – усилие, затраченное на выдергивание нити из узла, скрепленного отвержденным связующим,  $[T] = \text{текс}$ , линейная плотность комплексной нити (жгута).

Как видно из уравнения, при использовании линейной плотности отпадает необходимость измерения площади контакта между полимерной матрицей и волокном. Однако для сравнения армирующих волокон с различной линейной плотностью метод малопригоден [101].

Недостаток теоретических и экспериментальных данных не позволяет на сегодняшний день прогнозировать связь между прочностью композита и прочностью сцепления на межфазной границе «полимер-волокно». Предполагается, что при высокой адгезии «слабым звеном» в композите окажется либо волокно, либо полимерная матрица. В работах Ю.А. Горбаткиной [102] показано, что обычно существует корреляция между адгезионной прочностью соединения волокно–связующее и механическими свойствами армированных пластиков (рис. 2) [103].



**Рис. 2.** Зависимости прочности композиционного материала от адгезионной прочности соединения «полимерная матрица - армирующее волокно».

Как видно, прочность композита возрастает только в определенном интервале роста адгезионной прочности (участок I) [93], тогда как при высокой адгезии возрастания прочности не происходит.

Компонент системы, являющийся «слабым звеном» в композите, определяет характер зависимости  $\sigma_c — \tau_0$ . В случае, если «слабым звеном» оказывается межфазная граница, увеличение адгезионной прочности  $\tau_0$  должно приводить к росту прочности композита  $\sigma_c$ . При высоких значениях адгезионной прочности

«слабым звеном» окажутся армирующие волокна или полимерная матрица и прочность  $\sigma_c$  не будет зависеть от  $\tau_0$  [102].

Таким образом, обнаружить «слабое звено» в композите позволяет определение характера зависимости  $\sigma_c — \tau_0$ .

#### 1.4. ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОТВЕРЖДЕНИЯ

В процессе отверждения полифункциональные полимерные материалы переходят в нетекучее (неплавкое) состояние с образованием пространственной сетки, что приводит к изменению всего комплекса реологических характеристик материала. Реокинетика изучает изменение реологических свойств материала в процессе химических превращений. В свою очередь реокинетический подход к изучению процесса отверждения является одним из наиболее распространенных.

Используя реологические методы, возможным становится установление связи между кинетическими закономерностями реакций и реологическими свойствами исследуемой системы. Это позволяет количественно рассчитать кинетические параметры процесса. В отличие от классического кинетического анализа, основанного на анализе степени превращения функциональных групп, реокинетический подход может предоставить качественно новую информацию. Это связано с тем, что в зависимости от физико-химических свойств системы, одна и та же степень превращения может приводить к различным физическим состояниям системы.

Целесообразность использования реологических методов в процессах образования и превращения полимеров обоснована прикладным характером проблемы, так как вязкоупругие свойства материала и конечного изделия являются определяющими с точки зрения аппаратного оформления процесса, подбора оптимальных условий его проведения [104].

В общем случае процесс отверждения любой системы можно разделить на два этапа. На первом этапе происходит линейный рост макромолекул и увеличивается их разветвленность, однако единая пространственная сетка отсутствует. Второй этап связан с формированием трехмерной сетки. При этом

переходу от первого этапа ко второму соответствует некоторая критическая степень конверсии  $\beta_{\text{ГЕЛ}}$ , характеризующая момент потери текучести системой – точку гелеобразования (желирования или структурирования).

Стоит отметить, что непрерывная фиксация изменения концентраций реакционноспособных групп в системе возможна только при использовании метода ИК–спектроскопии [105,106]. Однако наложение полос поглощения различных функциональных групп может приводить к различной трактовке результатов, что ограничивает применимость данного метода. В виду этого калориметрические и реологические методы наиболее удобны и оптимальны при изучении процесса отверждения, поскольку связаны с использованием минимального количества макрокинетических параметров. В свою очередь реокинетический подход позволяет связать макрокинетические параметры реакции с важными для практического использования физико-механическими свойствами системы, такими как вязкость, температура стеклования, модуль упругости и др. С помощью реологического метода достаточно просто проводится определение температурно-временных параметров процесса гелеобразования [107].

#### **1.4.1. Изучение процесса отверждения до точки гелеобразования**

Достаточно часто первый этап процесса отверждения (до точки желатинизации) изучается с помощью вискозиметрических методов. Время жизнеспособности композиции, которое характеризуется в том числе и временем гелеобразования при тех или иных условиях, является весьма важной характеристикой [104]. В виду этого, точность определения времени гелеобразования имеет особую значимость. Наиболее распространенными методами определения точки гелеобразования являются реологические и золь-гель методы анализа.

Вискозиметрия является наиболее информативным методом изучения первого этапа процесса отверждения, когда система находится в вязко-текучем состоянии [108].

В обзоре [109] приводится ряд моделей, которые характеризуют реологические изменения термореактивных смол как функции времени и температуры. При описании соотношения между вязкостью и временем реакции весьма часто используется следующее выражение [110–113]:

$$\eta(t) = \eta_0 \exp(k_\eta t), \quad (1.4)$$

где  $\eta(t)$  – изменяющаяся во времени вязкость,  $\eta_0$  – вязкость в начальный момент времени,  $k_\eta$  – константа скорости реакции и  $\tau$  – время реакции.

Предполагая Аррениусовский тип зависимостей  $\eta_0$  и  $k_\eta$  от температуры, Роллер получил следующее выражение [114]:

$$\ln \eta(t, T) = \ln \eta_\infty + E_\eta/RT + A \exp((-E_a/RT) \cdot t), \quad (1.5)$$

где  $\eta_\infty$  и  $A$  – Аррениусовские предэкспоненциальные факторы в выражениях:

$$\eta_0 = \eta_\infty \exp(E_\eta/RT) \quad \text{и} \quad k_\eta = A \exp(-E_a/RT),$$

где  $E_\eta$ , и  $E_a$  – значения энергий активации вязкого течения и химической реакции соответственно.

Для неизотермического сшивания, когда температура является некоторой функцией времени  $T = T(t)$ , предложенная Роллером модель преобразуется к виду:

$$\ln \eta(t, T) = \ln \eta_\infty + E_\eta/RT(t) + A \int \exp(E_a/RT(t)) dt \quad (1.6)$$

Данное выражение было получено для моделирования хемореологического поведения термореактивных смол, которые показывают общий первый порядок кинетики реакции сшивания. Однако оно пригодно для некоторых эпоксидных смол, которые не показывают первого порядка, что было показано в работе [115],

В общем же случае уравнение (1.4) также применимо, но константа  $k_\eta$  не равна по величине константе скорости химической реакции [116], а является самостоятельной величиной и называется константой нарастания вязкости.

Описание изменения вязкости возможно и с помощью степенного закона:

$$\eta = k\tau^n, \quad (1.7)$$

где  $k$  – константа, которая зависит от температуры и природы полимера,  $n$  – показатель степени, который может изменяться в процессе отверждения [117].

Уравнения (1.4) и (1.7) не учитывают момент гелеобразования, что, несомненно, является их недостатком - вязкость может быть рассчитана при

любом времени отверждения. При этом если связать вязкость со степенью конверсии, то исключается влияние на вязкость различных кинетических параметров, таких как температура или концентрация катализатора.

В результате был предложен ряд моделей, учитывающих связь вязкости и степень конверсии:

Перколяционная модель [118,119] :

$$\eta = B \cdot (1 - \beta / \beta_{gel})^{-p}, \quad (1.8)$$

где  $\beta$  – текущая степень превращения, определяемая калориметрическим методом,  $\beta_{gel}$  – критическая степень превращения в гель–точке,  $B$  и  $p$  – константы.

Макоско предложил следующее уравнение [120–122]:

$$\eta = \eta_{\infty} \exp\left(\frac{E_{\eta}}{RT}\right) \cdot \left(\frac{\beta_{gel}}{\beta_{gel} - \beta}\right)^{F(\beta)}, \quad (1.9)$$

где  $\beta_{gel}$  – степень превращения в гель точке, а  $F(\beta)$  – некоторая функция степени превращения.

Схожая модель использована в работе [121]:

$$\eta = k \cdot \exp\left(\frac{E_{\eta}}{RT}\right) \cdot \left(\frac{\beta_{gel}}{\beta_{gel} - \beta}\right)^{a+b\beta}, \quad (1.10)$$

где  $k$  – предэкспоненциальный множитель,  $E_{\eta}$  – энергия активации вязкого течения,  $a$  и  $b$  – константы,  $\beta_{gel}$  – степень превращения в гель–точке.

В обзоре [123] предложено уравнение:

$$\eta / \eta_0 = \left[ \frac{\beta_{gel}}{\beta_{gel} - \beta} \right]^{a+b\beta}, \quad (1.11)$$

где  $\beta$  – конверсия,  $\beta_{gel}$  – конверсия в гель–точке,  $a$  и  $b$  – константы.

В работах [124,125] предложен альтернативный подход, основанный на использовании уравнения Вильямса–Ландела–Ферри (ВЛФ) для описания температурной зависимости вязкости реакционной массы. В дальнейшем авторы связали параметры этого уравнения с кинетикой реакции сшивания. Фактор сдвига, как отношение механического или диэлектрического времени релаксации

при температуре  $T$  к времени релаксации при температуре  $T_s$ , может быть аппроксимирован выражением:

$$\beta_T \sim \eta(T)/\eta(T_s), \quad (1.12)$$

где  $\eta(T)$  – вязкость при некоторой температуре  $T$  и  $\eta(T_s)$  – вязкость при известной температуре  $T_s$ .

Выражение (1.12) может быть преобразовано к виду:

$$\lg \eta(T) = \lg \eta(T_s) + c_1(T - T_s) / (c_2 + (T - T_s)), \quad (1.13)$$

или

$$\lg \eta(T) = \lg \eta(T_s) - [26,8(T - T_s) / (13,4 + (T - T_s))], \quad (1.14)$$

При этом параметры  $\eta(T_s)$  и  $T_s$  являются функцией степени отверждения.

При описании процесса отверждения уравнение ВЛФ может быть модифицировано следующим образом [117<sup>19</sup>]:

$$\ln \frac{\eta(T)}{\eta(T_c)} = - \frac{C_1(\beta) [T - T_c(\beta)]}{C_2(\beta) + [T - T_c(\beta)]}, \quad (1.15)$$

где  $\beta$  – степень превращения,  $T_c(\beta)$  – температура стеклования в процессе отверждения,  $C_1$  и  $C_2$  – изменяются со структурой полимера и из констант превращаются в параметры.

Для некоторых промышленных эпоксидных смол было обнаружено [126], что существует однозначная зависимость между вязкостью и температурой стеклования:

$$\lg \eta(T_c) = c_3 + c_4 T_c \quad (1.16)$$

Подставляя это выражение в уравнение (1.11) получаем выражение:

$$\lg \eta(T) = c_3 + c_4 T_c + c_1(T - T_c) / (c_2 + (T - T_c)), \quad (1.17)$$

где  $c_1, c_2, c_3, c_4$  – некоторые константы.

Данное уравнение связывает вязкость с температурой стеклования аналогично выражению (1.15) и может быть использовано для моделирования изменения вязкости во времени с учетом изменения температуры.

В виду того, что до процесса гелеобразования в системе отсутствуют пространственные сшивки, широкое распространение получил подход к описанию кинетики отверждения на основе изменения молекулярной массы.

Вязкость в процессе отверждения может быть выражена как функция молекулярного веса и температуры [127–129]:

$$\eta = \eta_{\infty} \exp(E_{\eta} / RT)(M_w / M_{wo})^{f(T, M_w)}, \quad (1.18)$$

где  $M_{wo}$  – начальная средневесовая молекулярная масса. Стоит учитывать тот факт, что функция  $f(T, M_w)$  подобрана эмпирически.

Гиллхэм развил данный подход и предложил модель, на основе которой вязкость определяется двумя параметрами – увеличением молекулярной массы и ростом температуры стеклования. Тогда общая формула расчета вязкости отверждающейся системы будет иметь вид [123]:

$$\ln \eta = \ln \eta_{\infty} + \ln M_w + E / RT - \frac{C_1(T - T_0)}{C_2 + (T - T_0)}, \quad (1.19)$$

где  $C_1$  и  $C_2$  – константы уравнения ВЛФ,

$$T_0 = T_C + 50 \text{ при } T < T_C + 50,$$

$$T_0 = T_C \text{ при } T \geq T_C + 50,$$

$M_w$  – средневесовая молекулярная масса.

В случае, если известны соотношения между средней молекулярной массой и конверсией, температурой стеклования и конверсией, уравнение (1.19) отображает соотношение между вязкостью и степенью превращения. Важно учитывать, что это уравнение адекватно описывает изменение вязкости только при достаточной удаленности от температуры стеклования [130].

В работе [131] было использовано модифицированное уравнение ВЛФ:

$$\lg \eta(T, \tau) / \eta_C = - \frac{C_1(T) \cdot (T - T_C)}{C_2(T) + (T - T_C)}, \quad (1.20)$$

где  $\eta_C$  – вязкость системы при температуре стеклования,  $C_1$  и  $C_2$  – константы, зависящие от температуры.

Известно еще одно приближение взаимосвязи вязкости и молекулярной массы эпоксидных олигомеров [132], заключающееся в модификации уравнения (1.7) [133] по образу известной зависимости вязкости термопластичных полимеров от молекулярной массы [134]:

$$[\eta(\tau)]^{1/n} = fkt, \quad (1.21)$$

где  $f$  – функциональность олигомера,  $k$  – константа,  $n$  – параметр, косвенно характеризующий молекулярную массу в процессе отверждения в зависимости от структурного и физико–химического состояния системы в определенный момент времени  $\tau$ .

В работе [135] изучено влияние наполнителя на реокинетические параметры образования сетчатого полиуретана для систем с содержанием диоксида титана от 0 до 28%об. В результате установлено, что изменение вязкости ненаполненной системы можно описать уравнением:

$$\eta = K(T) \cdot M_w^m, \quad (1.22)$$

где  $K(T)$  – коэффициент, зависящий от температуры,  $M_w$  – средневесовая молекулярная масса,  $m$  – коэффициент, изменяющийся от 1,0 до 3,4 в зависимости от структуры полимерной системы.

Модели изменения вязкости в процессе отверждения, основанные на изменении средневесовой молекулярной массы, имеют лучшее теоретическое обоснование, чем временные модели (1.4), и модели, основанные на степени превращения (1.8) или температуре стеклования (1.15), так как они рассматривают структуру системы. Однако в случае термореактивных систем проверка подобных моделей является сложной задачей в виду необходимости определения молекулярного веса сшитого полимера, что невозможно, так как реактопласты после сшивания зачастую нерастворимы. Поэтому молекулярно–весовые данные могут быть получены только в узком диапазоне степени превращения.

Теории формирования трехмерной сетки в полимерах, такие как статистические теории Флори [136] и Штокмайера [137,138] или рекурсивный подход Миллера и Макоско [139–141] могут быть использованы для предсказания молекулярного веса [142,143]. Однако, для систем с большой реактивностью (большое значение параметра  $f$ ) и более чем одной реакцией сшивания,  $M_w$ –модели становятся очень сложными, как, например, показано в работе [144], посвященной полимочевинам.

Уравнение (1.23) близко к выражениям в экспоненциальной форме, полученным на основе перколяционной теории для описания реологических характеристик вблизи геле-точки (1.8–1.11):

$$\eta \sim (\beta_{\text{gel}} - \beta)^{-b} \quad (1.23)$$

Однако, применение уравнения (1.24) лимитировано очень узким интервалом значений степени превращения  $\beta$  вблизи геле-точки. При приближении к точке гелеобразования, как правило, перестают работать соотношения, характерные для более ранних стадий процесса отверждения. Если предположить, что в этом интервале  $\beta \sim t$ , то можно записать [145,146]:

$$\eta \sim (t_{\text{ГЕЛ}} - t)^{-b}, \quad (1.24)$$

На основании проведенных экспериментов в работе [147] было показано, что во временном интервале  $10^3 < \Delta\tau/\tau^* < 5 \cdot 10^{-2}$  уравнение (1.24) хорошо подходит для описания кинетики возрастания вязкости и параметр  $b$  близок к теоретическому значению, равному 0,7.

Известны два подхода к описанию структурообразования в полимерах – гомогенный и гетерогенный. Согласно классической теории Флори и Штокмайера рост макромолекул олигомера происходит в однородной среде. При гомогенном процессе отверждения предполагается, что материал сохраняет свою однородность и образование сетки продолжается от начала и до геле-точки по законам макромолекулярных разветвлений [148]. В момент гелеобразования, при некоторой критической степени превращения, молекулы объединяются в единую гигантскую макромолекулу, тем самым образуя гель. Данный подход был использован и нашел подтверждение во многих работах [149,150]. Показано [148], что статистическая теория макромолекулярных разветвлений может успешно предсказать различные параметры системы, такие как критическая степень превращения, молекулярно-массовое распределение, гидродинамические характеристики макромолекул перед геле-точкой и др. По достижению системой определенной степени превращения, возможным является образование микрогеля - более или менее крупных областей со связанными между собой цепями.

Согласно структурной теории гелеобразования, развитой в работах Т.Э. Липатовой [151], формирование сетки происходит через стадию образования областей локальной упорядоченности, возникающей вследствие межмолекулярных взаимодействий. Существующая упорядоченность расположения олигомерных молекул делает возможным неомогенное отверждение полимерных систем в результате протекающих при реакции процессов фазового разделения компонентов, вследствие возникающей термодинамической несовместимости [107].

Структурная теория гелеобразования основана на том, что физические характеристики среды и уровень межмолекулярных взаимодействий определяют формирование трехмерной структуры. Пространственная сетка, возникающая в области гелеобразования, отличается неравномерностью расстояний между узлами сшивки. При этом вначале происходит сшивание агрегатов разветвленных макромолекул и только на более глубоких стадиях процесса гелеобразования они образуют сплошную пространственную сетку в результате связывания друг с другом проходными цепями.

Стоит отметить, что в ряде работ [123,152] показан процесс образования частиц микрогеля в процессе отверждения, которые затем объединяются в общую пространственную сетку [153]. Частицы микрогеля могут образовываться как с самого начала реакции, так и в определенный момент.

Следствием образования частиц микрогеля является изменение оптической плотности системы задолго до точки гелеобразования, что может быть установлено при одновременном изучении изменения вязкости системы и ее оптической плотности. В доказательство гетерогенности процесса можно привести и тот факт, что при увеличении вязкости вблизи гель–точки уменьшается средняя молекулярная масса  $M_w$  реакционной среды [154–156], т.к. фракция с большей молекулярной массой расходуется на процесс микрогелеобразования.

Системы с микрогелем можно рассматривать как наполненные системы, что дает возможность применения известных концепций реологии к описанию

зависимости вязкости от времени отверждения. Таким образом, взаимосвязь между вязкостью и концентрацией наполнителя может быть представлено в виде:

$$\eta/\eta_0 \sim (1 - \varphi/\varphi_{\max})^{-C}, \quad (1.25)$$

где  $\varphi$  – концентрация наполнителя,  $\varphi_{\max}$  – максимальная концентрация наполнителя, зависящая от метода упаковки,  $C$  – константа.

Однако процесс микрогелеобразования никак не фиксируется на графиках, получаемых построением кривых в кинетических координатах вязкость–время.

Исходя из предположения, что наполнитель образуется в ходе реакции, можно получить уравнение, описывающее изменение вязкости в процессе гелеобразования, которое будет аналогично перколяционному уравнению (1.8). Стоит учесть, что данный подход существенно отличается изменением вязкости дисперсионной среды в процессе отверждения. Строгое теоретическое рассмотрение зависимости  $\eta(t)$  основывается на концепции скейлинга [146,157]. Таким образом, зависимость вязкости от времени отверждения в непосредственной близости к гель–точке может быть описана уравнением [123]:

$$\eta = \eta_0(1 - t/t_{ГЕЛ})^{-b}, \quad (1.26)$$

где  $\eta$  – вязкость реакционной системы,  $\eta_0$  – вязкость дисперсионной среды,  $t_{ГЕЛ}$  – время гелеобразования,  $b$  – скейлинговый коэффициент, теоретически равный  $0,7 \pm 0,07$ .

В обзоре [158] показано, что данное уравнение применимо к отверждению различных реакционноспособных олигомеров. Для ряда систем обнаружено, что данная зависимость справедлива не только вблизи гель–точки, но и во всем диапазоне времен, но скейлинговый коэффициент не равен теоретическому значению; более того, он не постоянен, а изменяется в довольно широком диапазоне значений в зависимости от химической природы отверждаемого олигомера, температуры и иных факторов. Таким образом, непостоянство параметра  $s$  говорит о том, что скейлинговая концепция приводит к неверным результатам во многих практически важных случаях. Этот экспериментальный факт может служить косвенным подтверждением гетерогенности при отверждении реальных олигомерных материалов [159].

Для описания зависимости  $\eta(\tau)$  также предлагались многочисленные эмпирические зависимости [159]. Заслуживает внимания следующее уравнение:

$$\eta = \eta_o \exp \left[ \left( 1 - \frac{\tau}{\tau_{gel}} \right)^{-b} \right] \quad (1.27)$$

Это уравнение содержит небольшое количество подгоночных параметров (коэффициент  $b$ ) и корректно описывает основные особенности зависимости  $\eta(\tau)$  – существование геле-точки (при приближении к которой  $\eta \rightarrow \infty$ ) и резкий рост вязкости при сшивании.

Общее выражение, принимающее во внимание вклад различных факторов, в том числе и среднечисленную молекулярную массу олигомера, влияющих на вязкость реакционной системы, может быть записана в виде [123]:

$$\frac{\eta}{\eta_o} = \left( \frac{1 + k\tau}{1 + \tau / \tau_{gel}} \right)^a, \quad (1.28)$$

где  $k$  – константа скорости реакции,  $a$  – константа.

Почти все подобные уравнения, описывающие изменение вязкости в процессе отверждения, учитывают момент перехода из вязкотекучего в сшитое состояние, т.е. геле-точку.

#### **1.4.2. Изучение свойств отверждающихся систем после точки гелеобразования**

При макрокинетическом описании процесса отверждения, основанном на калориметрических или реологических данных, прежде всего возникает вопрос об установлении взаимосвязи между глубиной химического превращения и наблюдаемым изменением физико-химических свойств. При наиболее распространенном калориметрическом изучении процесса, «калориметрическая» степень отверждения  $\beta_K$  определяется по относительному количеству тепла, выделившегося к моменту времени  $\tau$ :

$$\beta_K = \frac{Q(\tau)}{Q_{max}}, \quad (1.29)$$

где  $Q(\tau)$  – тепловой эффект химической реакции при изотермическом протекании реакции за время  $\tau$ ;  $Q_{\max}$  – общий тепловой эффект химической реакции, полученный в сканирующем режиме при минимальной скорости нагрева [160,161].

Существуют различные варианты макрокинетического описания процесса отверждения эпоксидных олигомеров. Это касается, прежде всего, вида кинетического уравнения. Во многих работах предпринимались попытки описать макрокинетический процесс отверждения эпоксидных олигомеров простым кинетическим уравнением  $n$ -го порядка с одной кинетической константой, т.е. уравнением вида:

$$\frac{d\beta}{dt} = k \cdot (1 - \beta)^n, \quad (1.30)$$

где  $k$  – константа скорости реакции.

Отмечалось, что кажущийся порядок реакции, т.е. показатель  $n$  в уравнении (1.8) может быть равен 0, 1, 2 или дробной величине [133].

Исходя из возможности автоускорения при реакции отверждения эпоксидных олигомеров, как это было показано в ряде работ [162,163], можно получить ряд кинетических моделей, отражающих эффект автоускорения. В 1970 г. Хори и др. получили следующее выражение:

$$\frac{d\beta}{dt} = (k_1 + k_2 \cdot \beta) \cdot (1 - \beta) \cdot (B - \beta), \quad (1.31)$$

где  $k_1$  – константа скорости реакции, катализируемой группами, присутствующими в реакционной системе изначально,

$k_2$  – константа скорости реакции, катализируемой образующимися в ходе реакции гидроксильными группами,

$B$  – начальное соотношение между амином N–H и эпоксидом.

Экспериментальная работа Хори [164] демонстрирует, что вначале реакция эпоксидная смола – амин является автокаталитической, но увеличение вязкости реакционной среды ингибирует автокаталитический эффект. Это уравнение принимает во внимание автокаталитический характер эпоксиаминных реакций, но

не предусматривает возможности протекания других реакций, которые образуют эфирные группы (этерификация). Данная модель дает сходимость с экспериментом до степени превращения  $\beta=0,5$ . Выше этой точки реакция становится диффузионно–контролируемой в результате образования геля. В других работах [165,166] отмечается, что реакция становится диффузионно–контролируемой в результате застекловывания [107, 108].

Камал (1974 г.) исследовал реакцию между ординарной эпоксидной смолой ДГЭБА и метафенилендиамином в диапазоне температур 57–147°C методом ДСК и модифицировал модель Хори следующим образом [167]:

$$\frac{d\beta}{dt} = (k_1 + k_2 \cdot \beta^m) \cdot (1 - \beta)^n, \quad (1.32)$$

где  $m$  и  $n$  – постоянные, причем в рассматриваемом случае  $m=n=1$ ,

$k_1$  – константа скорости некаталитической реакции – первичной реакции раскрытия кольца аминогруппой через переходное состояние в присутствии донора водорода,

$k_2$  – константа скорости для автокаталитической части – соответствует вторичной реакции – автокаталитическому раскрытию кольца, включающему амин, эпоксид и гидроксильную группу, образующуюся при раскрытии первого эпоксидного кольца.

Это уравнение хорошо описывает процесс до степени превращения  $\beta=0,6$ . Оно использовалось также в следующей более общей форме [168]:

$$\frac{d\beta}{dt} = k \cdot (1 + C\beta^m) \cdot (B - \beta)^n, \quad (1.33)$$

где  $k$  – константа скорости реакции,  $C$  – константа автоускорения,  $B$ ,  $m$  и  $n$  – эмпирические константы.

Записанное уравнение (1.33), конечно, обладает большой общностью, поскольку оно содержит много эмпирически подбираемых констант, но в то же время это осложняет (и возможно делает неоднозначным) его применение для анализа экспериментальных данных.

В работах С.Г. Куличихина [133] данное уравнение в более простой форме давало очень хорошие приближения:

$$\frac{d\beta}{dt} = k \cdot (1 + C\beta) \cdot (1 - \beta)^n, \quad (1.34)$$

где  $n$  – порядок реакции, который может быть равен 1 или 2.

Для реакции первого порядка с автоускорением интеграл уравнения (1.34) будет иметь вид:

$$\ln \frac{1 + C\beta}{1 - \beta} = (1 + C) \cdot kt \quad (1.35)$$

Для решения реокинетической задачи необходимо, прежде всего, на основании экспериментальных данных показать, справедлива ли для процесса отверждения эпоксидных смол записанная формула (1.36), и при утвердительном ответе на этот вопрос определить значения входящих в нее кинетических констант  $k$ ,  $C$  и энергию активации процесса отверждения. При условии  $C\beta \gg 1$  формулу (1.36) можно записать следующим образом:

$$\ln C + \ln \frac{\beta}{(1 - \beta)} \approx (1 + C) \cdot kt \quad (1.36)$$

Представляя экспериментальные данные в координатах  $\ln[\beta/(1-\beta)]$  —  $t$ , можно определить значения констант  $k$  и  $C$ .

На завершающих этапах отверждения скорость реакции уменьшается не только и не столько за счет уменьшения содержания функциональных групп, но и в силу зависящего от температуры ограничения подвижности молекул олигомера. Ограничение сегментальной подвижности может быть обусловлено приближением системы к температуре стеклования или топологической сложностью структуры образующегося материала, исключающей возможность вступления в реакцию части функциональных групп, поэтому кинетическое уравнение, характеризующее поведение системы на конечной стадии отверждения, можно записать в виде:

$$\frac{d\beta}{dt} = k \cdot (1 - \beta) \cdot (1 - \xi \cdot \beta) \quad (1.37)$$

или

$$\frac{d\beta}{dt} = k \cdot (1 - \beta) \cdot (1 + C\beta) \cdot (1 - \xi\beta), \quad (1.38)$$

где  $\xi$  – безразмерный параметр, учитывающий эффект автоторможения реакции [123,133,169].

При  $\xi=1$  уравнение (1.37) превращается в кинетическое уравнение второго порядка ( $n=2$ ).

Предложенное уравнение предполагает, что при определенных условиях проведения процесса, реакция завершается при неполной конверсии, т.е.  $\beta_{\infty} < 1$ .

Используя уравнение (1.37), легко определить значение константы автоторможения:

$$\ln \frac{1 - \xi\beta}{1 - \beta} = (1 - \xi) \cdot kt \quad (1.39)$$

Графическим построением зависимости  $\beta(t)$  в координатах  $\ln[(1 - \xi\beta)/(1 - \beta)] - t$  можно проверить применимость уравнения (1.37).

Таким образом, в общем виде все представленные выше кинетические выражения могут быть записаны:

$$\frac{d\beta}{dt} = k \cdot f(\beta), \quad (1.40)$$

где  $k = A \exp(-E_a/RT)$ ,  $A$  – константа,  $E_a$  – энергия активации,  $f(\beta)$  – эмпирическая функция, представляющая выражение для степени превращения.

Уравнения, подобные (1.39), достаточно широко применяются для описания закономерностей отверждения эпоксиаминных композиций. Тип уравнения определяется видом системы, а также тем, стеклует ли композиция в процессе отверждения.

Изменение реологических свойств отверждающейся системы может фиксироваться с помощью метода динамического механического анализа.

В литературе описаны три основные группы динамических методов исследования полимеров [133,170], которые позволяют следить за изменением

свойств отверждающихся композиций от начала до завершения реакции. Это – вынужденные широкополосные колебания, резонансные колебания и свободно–затухающие колебания.

Согласно методу вынужденных широкополосных колебаний, в исследуемом образце возбуждаются периодические деформации с заданной частотой и по измеряемым механическим характеристикам исследуемой системы с помощью известных методов вычисляются комплексные компоненты динамического модуля  $G'$  и  $G''$ .

Резонансный метод близок к методу вынужденных широкополосных колебаний и отличается от него особенностями используемых образцов. Наиболее широко резонансный метод применяется для исследования жестких материалов.

Третий метод – метод свободно–затухающих колебаний. В качестве измерительного устройства используется крутильный маятник. Эксперимент, выполняемый на этом приборе, состоит в том, что образец выводится из состояния равновесия, закручивается на некоторый угол, а затем отпускается. Образец колеблется около положения равновесия так, что частота колебаний остается постоянной, а амплитуда уменьшается. Измеряя частоту и интенсивность затухания колебаний системы, вычисляют  $G'$  и  $G''$  [107, 108].

При использовании динамических методов исследования сетчатых полимеров степень превращения характеризуют величиной модуля упругости  $G'$  [171], а область релаксационных переходов – тангенсом угла механических потерь  $\text{tg}\delta$ .

Существует три различных типа динамического механического поведения эпоксиаминных систем в процессе изотермического отверждения. Увеличение молекулярного веса в процессе отверждения при низких температурах может вызвать завстекловывание системы до гелеобразования [172]. Во втором случае реакционная смесь сначала проходит гелеобразование, а затем стеклование. При этом предполагается, что на кривой, характеризующей динамические механические свойства, наблюдается два пика  $\text{tg}\delta$ , что характерно для ряда систем [133,173], но фиксируется далеко не всегда [174]. Если температура отверждения

системы выше температуры стеклования, наблюдается только пик  $\text{tg}\delta$ , связанный с гелеобразованием (третий тип поведения) [175].

В литературе нет единого мнения о том, как точно определить точку гелеобразования из данных ДМА. В работе [176] за точку гелеобразования предлагается считать момент, когда  $G' = G''$ , а  $\text{tg}\delta = G''/G' = 1$ , в том случае если этот момент не отражается  $\text{tg}\delta$ . В работах [133,117] предлагается за точку гелеобразования принимать время достижения максимума  $\text{tg}\delta$ . Это может совпасть, хотя далеко не всегда, с точкой  $G' = G''$ , поскольку составляющие модуля зависят от частоты деформации. Так, для некоторых систем условие выполнения приведенного выше равенства может происходить намного раньше действительного образования трехмерной сетки. Подробное описание особенностей реологического определения геле-точки можно найти в работах [177,178,179]. Вероятно, применение в качестве критерия точки достижения максимума  $\text{tg}\delta$  также правомерно, как и использование других критериев.

Для сетчатых полимеров степень превращения обычно характеризуется изменением модуля упругости  $G'$ , при предположении, что модуль упругости пропорционален плотности сетки химических связей. Справедливость этого предположения была доказана для эпоксидных композиций в ряде исследований [180]. Исходя из этого за «реологическую» степень превращения  $\beta_p$  можно принять величину:

$$\beta_p = \frac{G' - G_0'}{G_\infty' - G_0'} \quad (1.41)$$

где  $G_\infty'$ ,  $G_0'$ ,  $G'$  – конечное, начальное и текущее значения модуля соответственно.

Как общее правило, во всех случаях  $G_0' \ll G_\infty'$ , и поэтому справедлива следующая формула:

$$\beta(\tau) = \frac{G'(\tau)}{G_\infty'} \quad (1.42)$$

Причем появление упругости материала, которое фиксируется методом ДМА до гель–точки, т.е. до формирования сплошной трехмерной сетки, может быть связано с образованием достаточно длинных макромолекул до их объединения в единую сетку, которые обладают собственными релаксационными свойствами и могут образовывать физические узлы – межмолекулярные зацепления, а также гетерогенностью процесса структурирования, при котором коллоидные частицы микрогеля также обладают упругостью [107].

Формула (1.42) применима и в случае неполного структурирования [159], если под  $G'_{\infty}$  понимать предельное значение модуля, измеренное при наибольшей температуре, которая при этом должна быть выше температуры стеклования. В этой ситуации предельные значения модуля упругости различны при разных температурах, поскольку они отвечают различным степеням превращения, однако форма получаемых кривых аналогична кривым, получаемым для систем с  $\beta=1$ .

Введение такого параметра как «реологическая» степень превращения позволяет сопоставить результаты различных исследований кинетики отверждения эпоксидных олигомеров. В этом отношении весьма важной является взаимосвязь между «реологической» степенью превращения  $\beta_R$ , степенью отверждения  $\beta$ , полученной непосредственно химическими (или спектроскопическими) методами и величиной  $\beta_K$ , полученной с помощью наиболее распространенных калориметрических измерений. Принципиальным является вопрос о взаимосвязи концентрации реакционноспособных групп, непосредственно определяемой химическими методами, и параметром, по изменению которого можно судить о макрокинетике реакции, т.е. модулем упругости отверждающейся системы.

Для описания изменения степени превращения  $\beta$  в процессе отверждения методом ДМА могут использоваться различные математические модели [158]:

Фримана – Керолла:

$$[1-(1-\beta)^{1-n}]/(n-1) = Ae^{-(E/RT)} \quad (1.43)$$

Борхардта – Дэниэла:

$$dH/d\tau = k \cdot (1-\beta)^n \text{ и } k = Ae^{-(E/RT)} \quad (1.44)$$

Авраами – Ерофеева:

$$-\ln(1-\beta)^n = k\tau \quad (1.45)$$

Используется также следующая модель:

$$d\beta/d\tau = k \cdot (1-\beta)^n \text{ и } k = Ae^{-(E/RT)} \quad (1.46)$$

По существу, уравнение (1.46) представляет собой кинетическое уравнение  $n$ -ого порядка, однако оно работает в очень ограниченной области изменения степени превращения [181], в значительном удалении от температуры стеклования.

Физические свойства отверждающихся систем могут быть разделены на две группы: 1) релаксационные свойства «в широком диапазоне», например, напряжение и относительное удлинение при растяжении, энергия разрушения при больших деформациях и т.п. ; 2) релаксационные свойства «в узком диапазоне», такие, как стеклование и динамический модуль при низких деформациях. Релаксационные свойства отверждающихся систем «в широком диапазоне» определяются распределением по молекулярной массе, концентрации и содержанию узлов сетки, золь- и гель-фракции. Релаксационные свойства «в узком диапазоне» в основном определяются средними значениями параметров, например, среднечисленной молекулярной массой системы в целом и плотностью сшивания. В соответствии с теорией Фокса температура стеклования  $T_g$  сшивающейся системы может быть описана следующим образом [182]:

$$T_g = C_1 + C_2 / M_n + C_3 X_{dc}, \quad (1.47)$$

где  $C_1, C_2$  и  $C_3$  – константы,  $M_n$  – среднечисленная молекулярная масса,  $X_{dc}$  – плотность сшивания. Методом ИКС было показано, что в процессе отверждения бифункциональной эпоксидной смолы ДГЭБА тетрафункциональным ароматическим амином ТМАВ (триметиленгликоль-диизоцианат- $p$ -аминобензоат) зависимость  $T_g$  от степени превращения по эпоксидным группам не зависит от температуры [182].

Та же система была изучена методом ДСК [183]. Показано, что для кинетически контролируемой реакции все зависимости температуры стеклования от логарифма времени отверждения при различных температурах отверждения

имеют одинаковую форму. При сдвиге кривых по оси времени для каждой температуры можно определить фактор сдвига по отношению к выбранной температуре. Если переместить эти кривые по оси времени на величину фактора сдвига, то они образуют одну обобщенную кривую. Температурная зависимость этого сдвига может быть описана уравнением Аррениуса. Стеклование переводит реакцию в диффузионно–контролируемую область, и данные после застекловывания отклоняются от обобщенной кривой.

Таким образом, если ИК–спектроскопия и дифференциальная сканирующая калориметрия могут быть нечувствительны к небольшим изменениям степени превращения в диффузионно–контролируемой области, то параметром, который существенно меняется с изменением степени превращения, является температура стеклования, которая также может быть определена методом ДМА.

Помимо уравнения Фокса (1.48) хорошо известно теоретическое уравнение, связывающее изменение температуры стеклования со степенью сшивания, выведенное Ди Марцио и Ди Бенедетто [148]:

$$\frac{T_g - T_{go}}{T_{go}} = \frac{[E_x / E_m - F_x / F_m] \beta}{1 - (1 - F_x / F_m) \beta}, \quad (1.48)$$

где  $T_{go}$  – температура стеклования несшитого олигомера,

$E_x/E_m$  – соотношение энергий решетки сшитого и несшитого полимера,

$F_x/F_m$  – аналогичное соотношение сегментальных подвижностей.

В работе [184] изучали кинетику отверждения эпоксиаминной системы методом ДМА. Показано, что до застекловывания системы реакция является кинетически контролируемой и может быть описана уравнением Аррениуса, а после застекловывания – диффузионно–контролируемой и описывается уравнением (1.45). Соотношение констант процесса отверждения данной системы может быть представлено в виде [183, 184]:

$$1/k_a = 1/k_T + 1/k_d, \quad (1.49)$$

где  $k_a$  – общая константа скорости процесса отверждения,

$k_T$  – константа скорости кинетически контролируемой реакции,

$k_d$  – константа скорости диффузионно–контролируемой реакции.

Температурную зависимость константы  $k_d$  можно описать модифицированным уравнением ВЛФ:

$$\ln k_d = \ln k_{do} + \frac{\beta(T - T_g)}{C_1 - (T - T_g)}, \quad (1.50)$$

где  $k_{do}$  и  $C_1$  – эмпирические константы.

На предельную конверсию и предельную температуру стеклования значительное влияние оказывает температурная предыстория отверждения [185,186,187]. Достижимая в ходе реакции температура стеклования повышается при увеличении температуры отверждения. Однако дальнейшее доотверждение при температурах выше предельной  $T_g$  не всегда позволяет достичь предельной степени отверждения. Вклад «истории отверждения» может достигать 100К [188]. Это связано с формированием при разных температурах различных по структуре сеток. Если отверждение происходит неизотермически, при большой скорости нагревания, то происходит снижение  $T_g$  из-за формирования более редкой сетки, поэтому к применению ускоренных режимов надо относиться с осторожностью [108].

Таким образом, метод ДМА позволяет регистрировать изменение реологических свойств отверждающихся композиций от начала реакции до практически полного ее завершения. Применительно к процессам отверждения принципиальные трудности представляют описание топологии образующихся сеток и установление ее связи с реологическими свойствами материала. Сшивание приводит к увеличению температуры стеклования системы. В большинстве случаев изменение  $T_g$  зависит от химической природы полимера, причем, чем больше молекул отвердителя включается в сетчатую структуру, тем значительнее меняется природа образующегося полимера. Начиная с определенных значений молекулярной массы, отвердитель может рассматриваться как сополимеризующееся вещество. Таким образом, температура стеклования определяется двумя почти независимыми факторами: 1) степенью сшивания и 2) эффектом сополимеризации [189].

Таким образом, из приведенных данных видно, что не существует единого мнения об адекватном описании процесса получения материалов на основе отверждающихся, в частности, эпоксидных систем. Подбор компонентов, например клеевых соединений и их соотношение, как правило, производится эмпирически, а результаты, описывающие влияние состава и технологии переработки отверждающихся материалов на их степень отверждения и эксплуатационные характеристики, полученные различными исследователями, противоречивы.

Однако, сопоставление результатов, полученных различными методами, показывает, что с точки зрения макрокинетического описания реакции образования полимерных сеток реокинетический подход изучения процессов отверждения эпоксидных олигомеров так же информативен, как калориметрия или спектроскопия. Наряду с этим, реологический подход позволяет получать непосредственные количественные данные об изменении физических свойств отверждающихся композиций, что является его несомненным преимуществом.

### 1.5. МОДИФИКАЦИЯ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ ВЕЩЕСТВАМИ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

Модификация эпоксидных олигомеров с целью управления и регулирования свойствами конечных изделий является важной задачей современного материаловедения. Как известно, отвержденные эпоксиполимеры помимо ряда несомненных преимуществ имеют и ряд недостатков, таких как, к примеру, низкая пластичность и трещиностойкость [190,191].

Для получения пластичных материалов с низкой трещиностойкостью, высокой прочностью и другими необходимыми характеристиками возможно использование различных путей модификации, в том числе и введение в состав связующего целого ряда веществ различной природы: термопластов, каучуков и олигомерных добавок [192].

Одним из путей является модификация эпоксидных олигомеров низкомолекулярными веществами и полимерами с высокой подвижностью молекулярных цепей, к примеру, каучуками. Разработки в этой области привели к

появлению целого направления эпоксидно-каучуковых материалов и множеству исследовательских работ [193, 194, 195, 196, 197, 198]. Наибольшее распространение в качестве модификаторов получили бутадиеновые и бутадиенакрилонитрильные сополимеры с реакционными группами и молекулярной массой 3000 – 4000. Взаимодействие с эпоксигруппами полимера обеспечивается за счет наличия карбоксильных, аминных, эпоксидных и других реакционноспособных групп. В тоже время, возрастание содержания полярных групп (к примеру нитрильных) зачастую приводит к снижению вероятности расслоения и увеличению совместимости, также увеличению области гомогенного смешения и уменьшению размера выпадающей фазы.

По совместимости с эпоксиолигомерами эластомеры делятся на два типа: совместимые (каучуки пластифицирующего и флексибилизирующего действия, которые встраиваются в пространственную сетку) и ограниченно совместимые (с получением гибридных и двухфазных систем). Основное условие для первого типа – полная совместимость пластификатора с эпоксиолигомером. Однако в этом случае температура стеклования и прочность отвержденного материала снижается пропорционально количеству введенного пластификатора. При втором типе модификации каучук распределяется в полимере в виде дисперсной фазы микронной величины. В этом случае изменение температуры стеклования отвержденного полимера от концентрации каучука происходит по S-образной кривой, где перегиб соответствует области концентраций инверсии фаз. Частицы каучука регулируют деформацию в матрице путем обеспечения значительных концентраций напряжения в местах возможной инициации локальных напряжений [199].

Весьма перспективным видится применение относительно нового класса модификаторов – циклокарбонатов, которые открывают новые возможности создания и применения неизоцианатных полиуретанов. Раскрытие цикла происходит как при взаимодействии с первичными аминогруппами (с образованием гидроксиуретановых олигомеров), так и под действием катализатора, что приводит к полимеризации циклокарбонатов (с увеличением

объема до 10%) [200, 201]. Процессы взаимодействия циклокарбонатов наиболее подробно рассмотрены в обзорах [202, 203]. Модификация осуществляется как введением циклокарбонатов в систему в виде мономера, так и получением эпоксидных смол с циклокарбонатными группами в составе путем частичной карбонизации эпоксидных групп (не более 15%) [204]. При этом отверждение происходит типичными аминными отвердителями. В работе [205] отмечается повышение механических свойств модифицированных полимеров. Использование циклокарбонатов позволяет увеличить жизнеспособность композиций и уменьшить экзотермичность процесса отверждения. При этом чем выше содержание циклокарбонатных групп, тем больше жизнеспособность модифицированных систем. Стоит отметить тот факт, что если с алифатическими аминами взаимодействие циклокарбонатов протекает в интервале температур 20-140°C, то с ароматическими аминами циклокарбонаты не взаимодействуют вплоть до 150°C [206].

#### 1.6. МОДИФИКАЦИЯ НАНОРАЗМЕРНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ

В последнее время динамично развивается тенденция использования наноструктурирующих добавок в качестве модификаторов при изготовлении композиционных материалов для различных отраслей промышленности, в том числе авиастроения. Композиционные детали, выполненные по данной технологии, позволяют изготавливать облегченные изделия с повышенными прочностными характеристиками: корпуса летательных аппаратов и детали для них [207]. Свое применение находят наночастицы различной природы: наноглины, углеродные и силикатные нанотрубки, ультрадисперсные частицы синтетических алмазов и оксида алюминия, нановолокна, астралены, фуллерены и др.

Одной из остро стоящих проблем при использовании наночастиц в качестве модификаторов реакционноспособных олигомеров является их равномерное распределение в объеме материала. Неоднородность и неравномерность распределения дисперсной фазы может приводить к возникновению опасных дефектов в материале [208], поэтому технология совмещения нанопополнителей и

полимера играет важную роль [209]. Для достижения высокой степени равномерного распределения частиц предлагается использование различных видов обработки и их комбинаций: сонификацией [210, 211], высокоскоростным сдвигом, добавлением поверхностно-активных веществ [212, 213], давлением [214]. Существуют различные методы получения нанокомпозитов: в процессе синтеза [215], в растворе, в расплаве [216], нанесение на армирующий наполнитель и по золь-гель технологии. Большинство технологических приемов для улучшения диспергации наночастиц связано с их обработкой веществами различной природы (как инертных [217, 218], так и активных по отношению к связующему [219,220,221]), в том числе для модификации функционализации их поверхности [222, 223, 224, 225, 226, 227, 228, 229, 230].

### **1.6.1. Влияние наночастиц на процесс отверждения**

Как и любой модификатор наночастицы могут оказывать влияние на различные этапы получения композиционных материалов. Изучение влияние добавок наночастиц на процесс отверждения осуществляется в основном методами ДМА, ДСК и вискозиметрии.

В ряде работ отмечается увеличение вязкости эпоксидных систем при введении наноглины. Авторами [231] установлено повышение вязкости при обработке системы с наноглиной ультразвуком, что связывают с измельчением агрегатов наполнителя при сонификации. Другие исследователи [232] показали, что при эксфолиации глины вязкость эпоксиолигомера возрастает примерно на порядок. Избежать увеличения вязкости позволяют различные методы нанесения наночастиц на поверхность волокна, что позволяет проводить процесс пропитки в стандартных условиях, т.к не приводит к изменению вязкости системы, исключает зачастую трудоемкую стадию диспергации нанонаполнителя в растворе или расплаве связующего.

В работе [233] отмечено уменьшение времени гелеобразования с ростом концентрации наноглины. При этом добавление нанонаполнителя в большей степени оказывает влияние на кинетику отверждения диглицидилового эфира бисфенола А, чем олигомеров с более высокой функциональностью.

Снижение времени гелеобразования и ускорение скорости процесса отверждения наблюдается в работе [234]. Там же отмечается и меньшее значение порядка реакции для модифицированной наноглиной системы. Подобный эффект отмечен и в работе [235].

Влияние наноглины на температуру стеклования эпоксикомпозитов является довольно спорным вопросом. Так, сообщается как о повышении температуры стеклования при введении нанонаполнителя [65, 236], так и ее снижении [237].

Присутствие УНТ также ускоряет процесс отверждения [238, 239, 240]. При этом отмечено, что добавление УНТ в малых количествах уменьшает энергию активации, а в больших - наоборот увеличивает.

Ускорение процесса отверждения при низком содержании нанотрубок связывают с взаимодействием их поверхностных гидроксильных групп с реакционноспособными группами в эпоксидном связующем. Высокая поверхностная энергия УНТ способна повышать вязкость композитов, что затрудняет подвижность гидроксильных групп и увеличивает энергию активации процесса отверждения [241].

В работе [242] отмечается, что УНТ способствуют началу процесса отверждения связующего при относительно низких температурах. Также отмечают и негативные стороны введения УНТ в состав полимера, такие как снижение температуры стеклования и инициация термического разложения при относительно низких температурах [209].

### **1.6.2. Влияние углеродных нанотрубок на свойства композитов**

Большое количество работ проведено по исследованию влияния углеродных нанотрубок на физико-механические свойства эпоксиглепластиков.

Так, исследование межфазной прочности при сдвиге (IFSS) углепластика на основе эпоксидного олигомера, модифицированного углеродными нанотрубками, показало увеличение IFSS на 150% в сравнении с немодифицированным композитом [243].

Влияние различных углеродных нанотрубок (с функциональными группами и без них) в количестве 0,5 вес. % на свойства полимерной матрицы,

однонаправленных препрегов и углепластиков на их основе детально рассмотрено в работе [244]. Показано сильное влияние типа углеродных нанотрубок на зависимость вязкости модифицированного эпоксидного связующего от температуры. Так, введение двухстенных УНТ снижает КТР связующего на 32% и приводит к повышению ударной вязкости композита на его основе. При этом в работе отмечен рост прочностных свойств материала при использовании агента, улучшающего диспергацию наночастиц в полимере.

Исследование накопления повреждений при растяжении в слоистых нанокompозитах, изготовленных из традиционных углеродных волокон и эпоксидных связующих, наполненных углеродными нанотрубками, обнаружило замедление растрескивания матрицы и накопления трещин по сравнению с обычными эпоксидными углепластиковыми. При этом вязкость разрушения нанокompозитов, связанную с растрескиванием матрицы оценивали на основе аналитической модели при использовании результатов экспериментов, что позволило установить, что дисперсия углеродных нанотрубок улучшает вязкость разрушения и снижает остаточные термические напряжения [245].

Как известно, можно получать углеродные нанотрубки различной длины, поэтому интересным оказывается влияние длины нанотрубок на свойства модифицированного композита. В работе [246] установлено, что углеродные нанотрубки большей длины (10 мкм) в отсутствие диспергирующего агента в большей степени улучшают свойства композита в сравнении с УНТ меньшего размера (1 мкм). Однако использование в качестве диспергирующего агента 0,03% блок-сополимера Disperbyk-2150 улучшает свойства углепластика на основе модифицированного 5% УНТ эпоксидного связующего вне зависимости от длины использованных наночастиц.

### **1.6.3. Свойства композитов на основе полимер-глина**

Природные глины (слоистые силикаты) являются одними из наиболее перспективных нанонаполнителей в виду своей легкодоступности.

Авторами [247] показано, что использование монтмориллонита в количестве 2% приводит к повышению прочности при отслаивании эпоксиуглепластиков на 85%, а прочности при изгибе на 38%.

В работе [248] сообщается, что добавление наноглины повышает усталостную прочность эпоксидных углепластиков при низкой нагрузке, повышает усталостную прочность для данного уровня циклической нагрузки и остаточные механические свойства композитов. Той же группой авторов [249] исследовано влияние наночастиц глины на стойкость к растрескиванию. Установлено, что введение наноглины в эпоксидное связующее повышает ударную и квазистатическую стойкость к растрескиванию, а также прочность и модуль при изгибе. Повышение ударной прочности при введении наноглины отмечено и в работе [250]. Однако в работе [251] сообщается, что хотя введение наноглины и приводит к значительному росту модуля при изгибе, но в то же время становится причиной некоторого снижения прочности.

Изучение микроструктуры композитов на основе эпоксидной матрицы SC-15, модифицированной наночастицами Nanomer 1-28E (поверхностно-обработанный монтмориллонит), показало, что наноглина способствует улучшению адгезии между матрицей и волокном, тем самым повышая механические свойства [252,253]. Установлено, что оптимальное содержание органоглины составляет 2%. При этом модуль и прочность композиционного материала увеличиваются на 31% и 21% соответственно. По результатам ДМА анализа отмечено увеличение динамического модуля без существенного изменения температуры стеклования.

Имеются сведения о повышении термостабильности композиционных материалов на основе связующего, модифицированного наноглиной [254].

#### **1.6.4. Влияние различных видов наночастиц на свойства композиционных материалов**

Все же использованием УНТ и наноглин в качестве модификаторов современные исследователи не ограничиваются.

Известно, что введение в состав связующего для углепластика наночастиц диоксида кремния повышает ударопрочность композиционного материала [255].

Совместное использование наночастиц диоксида кремния (15%) и микрочастиц синтетического каучука (9%) приводит к возрастанию энергии разрушения эпоксидных связующих с 77 до 965 Дж/м<sup>2</sup> [256].

Увеличение прочностных характеристик эпоксиглепластиков при введении фуллеренов по результатам целого комплекса испытаний показано в работе [257]. В данной работе определены следующие показатели модифицированных эпоксиглепластиков: прочность при растяжении, сжатии, сжатии с открытым отверстием, сжатии после удара, сдвиге по методу короткой балки и межслоевой ударной вязкости. Были использованы ламинаты с различной укладкой: [0]8, [90]16, [45/0/-45/90]x2. Введение 0,5% фуллеренов приводит к росту прочности при растяжении и сжатии на 2-12%, при этом ударная вязкость увеличивается на 60%, что связывают с ростом разрывной деформации полимерной матрицы, которая повышает прочность композита.

Повышение прочности при изгибе на 22,3% отмечено для углепластиков на основе эпоксидного связующего SC-15, модифицированного 2% нановолокон.

Известно, что модификация связующего графитовыми нанопластинами способствует повышению прочности при сжатии и при сдвиге в плоскости [258].

Ильченко, Гуняевым и коллегами [259,260] изучено влияние фуллеренов и астраленов в качестве структурных модификаторов на свойства эпоксидных полимеров и эпоксиглепластиков. По результатам проведенных исследований установлено, что углеродные наночастицы активно влияют на реологию неотвержденного эпоксидного связующего, деформативность гель-фазы, морфологию и упруго-деформационные характеристики полимера в застеклованном состоянии. Положительное влияние модификация наночастицами оказывает и на микрофазовую надмолекулярную структуру, которая становится более мелкой и однородной. Отмечено образование в углепластиках ориентированных по нормали к поверхности аппретированного фуллеренами армирующего волокна слоев полимера, адгезия которых к волокну выше когезионной прочности полимерной матрицы. Вследствие этого разрушение композита при сдвиге происходит не по границе раздела фаз "волокно-матрица", а

по граничному слою матрицы. Также установлено, что астралены эффективно выполняют роль стопперов микротрещин и проводящих элементов наноуровня, что достигается благодаря организации наноуровневой системы стопперов микротрещин и улучшению диссипативной способности. В результате модификации на 35% повышена удельная энергия и вязкость разрушения эпоксиуглепластиков, а трансверсальная проводимость увеличена в 1,5-3 раза. Стоит отметить, что значимый эффект достигается при введении микродоз наночастиц [209].

В работе [261] исследована возможность структурной модификации терморезистивных полимеров ультрадисперсными частицами синтетических алмазов, алмазографита и оксида алюминия. Разработана технология совмещения частиц с полимером, оценена технологичность модифицированного полимера. Экспериментально показано влияние степени наполнения и природы ультрадисперсных частиц на изменение вязкоупругих и прочностных характеристик полимерной матрицы, а также на характер и динамику повреждений.

Наиболее полно, на наш взгляд, механизмы взаимодействия углеродных наночастиц с эпоксидной матрицей на микро- и макроуровнях аналитически определены в работе [262]. Показано, что на микроуровне частицы залечивают дефекты структуры материала и не только повышают его однородность, но и создают дополнительные узлы сшивки. На макроуровне агрегаты частиц приводят к радиальному упорядочению структуры полимера по сравнению с объемом. На основе теоретических и экспериментальных данных, полученных в результате исследований, определены особенности влияния наночастиц на трещиностойкость эпоксидной матрицы в зависимости от их размера. Установлено, что для более крупных частиц основным является механизм задержки фронта трещины прилегающими к агрегатам структурированными областями полимера, а для более мелких - преобладает механизм сопротивления образованию трещин за счет снижения дефектности и неоднородности эпоксидной матрицы. Определены оптимальные степени наполнения эпоксидной

матрицы наночастицами: от 0,20 до 0,30 объемных % - для связующих, модифицированных частицами алмаза; для связующих, модифицированных частицами алмазографита, подтверждено наличие двух оптимумов - от 0,10 до 0,20 объемных % и от 0,50 до 0,70 объемных %. При введении углеродных наночастиц в оптимальных пропорциях увеличиваются следующие характеристики эпоксидного связующего: прочность на сжатие (на 18-22%), ударная прочность (на 26-32%), температура стеклования (на 2-10%), прочность при статическом изгибе (на 13%), жесткость (на 20-30%). Прочность на растяжение снижается на 20% для связующего, модифицированного частицами алмаза, на 30% - частицами алмазографита. Доказано, что введение углеродных наночастиц в связующее позволяет транслировать свойства модифицированной матрицы на свойства углепластика на ее основе. Прочность на растяжение, тангенс угла механических потерь увеличиваются в 1,5-2,0 раза. Необходимо отметить, что низкая прочность при растяжении модифицированной эпоксидной матрицы не оказывает критического влияния на свойства углепластика (кроме растяжения в направлениях, трансверсальных осям армирования). Примечательна работа, посвященная разработанным технологическим процессам, позволяющим достичь максимального эффекта от модификации эпоксидной матрицы наночастицами путем интенсификации процесса диспергирования агрегатов за счет использования ультразвука. Также установлено, что оптимальная интенсивность ультразвука, обеспечивающая достаточно эффективное диспергирование наночастиц, но не вызывающая негативных структурных изменений в эпоксидном связующем, составляет 30 кВт/м<sup>2</sup>. При этом время обработки для композиции объемом 200 см<sup>3</sup> составляет не более 15 мин. Показано, что наночастицы наиболее выгодно вводить в наименее вязкую среду, поскольку в такой среде препятствия для дисагрегации и распределения частиц должны быть минимальны. Для системы ЭД-22+изо-МТГФА средой с наименьшей вязкостью является отвердитель. Стоит отметить, что оптимальный температурно-временной режим отверждения должен включать в себя следующие стадии: достаточно быстрый нагрев ( $n=1^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ , предусмотрена выдержка длиной

15 мин при температуре на  $120^{\circ}\text{C}$ ), не дающий образоваться крупным агрегатам, выдержка при максимальной температуре ( $t=30$  мин,  $T=140^{\circ}\text{C}$ ) и последующее длительное ступенчатое охлаждение, позволяющее снять остаточные напряжения.

Исследования модификации эпоксикомпозитов наночастицами не обошли стороной и самую новейшую разновидность углеродных наноматериалов – графен, который вызывает повышенный интерес исследователей благодаря сочетанию уникальных свойств. Наблюдается четкая перспектива использования данного материала [263]. Так, в работе [264] рассмотрены методы получения полимерных нанокомпозитов с графеном и их свойства. Показано [265], что механические свойства эпоксидных нанокомпозитов с графеном значительно превосходят свойства аналогичных композитов, модифицированных углеродными нанотрубками, при содержании нанонаполнителя  $0,1 \pm 0,002\%$ . При этом модуль Юнга нанокомпозитов с графеном на 31% выше модуля чистого эпоксидного композита, в то время как с УНТ- всего на 3%. Прочность при растяжении возросла на 40% (с УНТ нанотрубками на 14%), а ударная прочность – на 53% (на 20% с УНТ). Преимущества пластинок графена перед углеродными нанотрубками авторы объясняют их высокой площадью поверхности, более высокой адгезией к матрице, а также двумерной геометрией пластинок.

## ВЫВОДЫ ИЗ ЛИТЕРАТУРНОГО ОБЗОРА

Как следует из литературного обзора, на основе эпоксисодержащих олигомеров возможно создание композиционных материалов со свойствами, которые могут изменяться в широких пределах. Эпоксидные материалы не лишены недостатков и основное направление их преодоления – использование различных модифицирующих систем различной природы. Также в последнее время получили широкое распространение наноструктурирующие наполнители. Однако, как следует из приведенных работ, использование наноматериалов при создании нового поколения композиционных материалов носит в большей степени описательный характер, при этом наибольшее внимание уделяется способам введения и диспергации наночастиц, а также попыткам объяснения механизма их действия. Недостаточно отражено влияние модификаторов на технологические аспекты получения композитов, различные стадии процесса.

Изучение процессов на границе раздела и регулирование межфазных характеристик путем как модификации связующего, так и армирующего наполнителя позволяет прогнозировать и управлять свойствами готовых изделий.

Режим отверждения и технология формования играют ключевую роль в создании композиционных материалов. Детальное изучение процесса отверждения и особенностей его протекания позволяют получить наиболее полную картину формирования пространственной структуры. Сопоставление результатов, полученных различными методами, способствует максимальному пониманию процесса отверждения, предоставляет возможность управления свойствами конечных материалов.

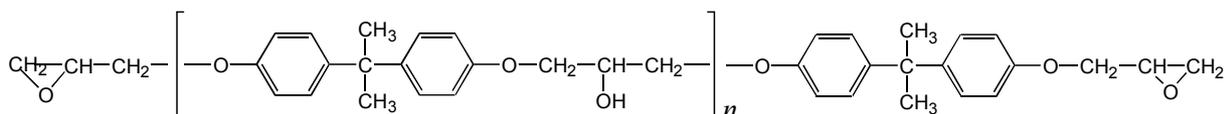
В связи с этим проведение работы, охватывающей все стадии процесса изготовления композита и направленной на разработку и регулирование свойств армированных материалов, является весьма актуальной.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1 ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве основы для связующего были использованы следующие эпоксидные олигомеры:

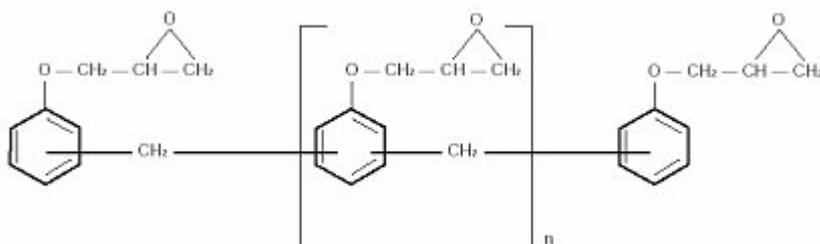
#### 1) Эпоксидиановый олигомер ЭД-20 (ГОСТ 10587-84).



Наименование показателя	ЭД-20
Массовая доля эпоксидных групп, %	19,9-22,0
Массовая доля гидроксильных групп, не более %	1,7
Динамическая вязкость (Т= 25 °С), сП	130-280
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,13
Молекулярная масса Mn	390
Mw/Mn	1,10
Содержание летучих не более, %	1

#### 2) Эпоксидноволачные олигомеры D.E.N (Dow Chemical)

Типичная структура эпоксидноволачных олигомеров D.E.N представлена на рис. 3.



где n – число повторяющихся блоков.

**Рис. 3.** Строение эпоксидноволачных олигомеров D.E.N (The Dow Company).

D.E.N 425 представляет собой жидкую эпоксидную новолачную смолу, которая заполняет пробел между эпоксидными смолами на основе бисфенола-F и

вязкими эпоксидными новолачными смолами. Благодаря высокому коэффициенту функциональности ( $\pm 2,5$ ) продукт образует густоразветвленную сетчатую структуру, которая приводит к высокой термостойкости и стойкости к химическим воздействиям. В отличие от других новолачных смол продукт этого класса не требует обязательного последующего отверждения.

D.E.N. 431 представляет собой эпоксидную новолачную смолу с мультиэпоксидной функциональностью ( $\pm 2,8$ ), которая применяется в адгезивах, электрических и слоистых пластиках конструкционного назначения, покрытиях и отливках для работы при повышенных температурах и т.д.

D.E.N. 431 демонстрирует высокую химическую стойкость и высокие рабочие показатели при повышенных температурах; адгезивы, основанные на смоле D.E.N. 431, являются идеальным связующим веществом для абразивов в шлифовальных и полировочных материалах.

D.E.N. 438 представляет собой эпоксидную новолачную смолу общего назначения, которая имеет широкое применение. Она признана в качестве стандарта для применений при высоких температурах. D.E.N. 438 имеет мультиэпоксидную функциональность ( $\pm 3,6$ ) [9].

Препреговая технология получения конечных композиционных материалов, которая применялась в данной работе, накладывает ряд ограничений на компоненты связующих, в том числе на вязкость олигомеров. Олигомер D.E.N 438 оказался нетехнологичным из-за высокой вязкости (31000-40000 мПа\*с при 51,7 °С). Поэтому выбор был остановлен на D.E.N 425, как наименее вязком олигомере с высоким коэффициентом функциональности ( $\pm 2,5$ ), и D.E.N 431 в качестве альтернативы ввиду сравнительно большей вязкости. Данные олигомеры обладают близкими значениями функциональности и эпоксидного эквивалента (табл. 1).

Свойства новолачных олигомеров D.E.N

<i>Показатель</i>	<i>D.E.N 425</i>	<i>D.E.N 431</i>
Эпоксидный эквивалент, гр/экв	169-175	172-179
Содержание эпоксидных групп, %	24,6-25,4	24,0-25,0
Содержание эпоксидных групп, моль/кг	5710-5920	5590-5820
Вязкость при 25 °С, мПа*с	9500-12500	75000-85000*
Вязкость при 51,7 °С, мПа*с	350-500*	1100-1700
Плотность при 25 °С, г/мл	1,20	1,21

\* Данные лабораторных исследований

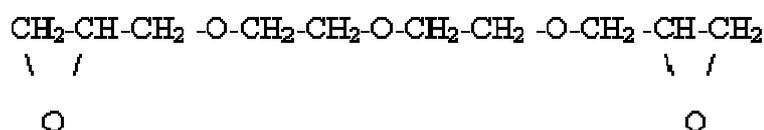
В качестве отвердителя использовалось вещество О1 представляющий собой твердую фенолформальдегидную смолу резольного типа. Это продукт поликонденсации фенолов и формальдегида в присутствии катализатора. Применяется в производстве слоистых пластиков, стеклопластиков, прессовочных масс и специальных составов. Подробное описание отвердителя О1 представлено в приложении 1.

В качестве модификаторов при разработке связующих были использованы:

1) **Активный разбавитель А1** - производная фурана, тяжелокипящая жидкость, плотностью 1,16 г/см<sup>3</sup>. Применяется в качестве модифицирующего компонента при создании связующих для армированных композиционных

материалов. Подробное описание активного разбавителя А1 представлено в приложении 1.

**2) Диглицидиловый эфир диэтиленгликоля (ДЭГ-1)** Связующие, содержащие ДЭГ-1, применяются в качестве пропиточных составов для армированных материалов. При совместном отверждении с диановыми смолами образует привитые сополимеры с повышенной эластичностью, повышенной прочностью и теплостойкостью, повышенной адгезией к стеклу.



<i>Наименование показателя</i>	<i>ДЭГ-1</i>
Массовая доля эпоксидных групп, %	не менее 25
Динамическая вязкость при T=25°C, Па'с	не более 0,07
Массовая доля омыляемого хлора, %	не более 1,4
Массовая доля ионов хлора, %	не более 0,05
Массовая доля летучих веществ, %	не более 1,5

**3) Модификатор М1 (циклокарбонат)** - относится к ряду циклических эфиров. Подробное описание модификатора М1 представлено в приложении 1.

**4) Олигоэфиракрилат (ТГМ-3)** – диметакриловый эфир триэтиленгликоля. Пластифицирующее вещество. Используется в качестве активного разбавителя, а также в целях улучшения физико-механических характеристик композиций.

<i>Наименование показателя</i>	<i>ТГМ-3</i>
Внешний вид:	Жидкость прозрачная слабоокрашенная.
Массовая доля основного	98,3

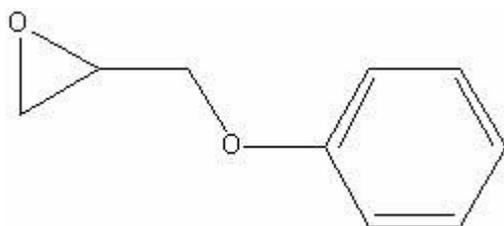
вещества, %	
Относительная вязкость при (T=20°C), сП	0,008 – 0,015
Кислотное число	0,7
Массовая доля гидрохинона, %	0,03 – 0,06
Массовая доля толуола, %	1,5
Массовая доля воды, %	0,1

**4) Модификатор М2** – представляет собой олигофенилсилоксан

Функциональные кремнийорганические соединения используются в целях улучшения технологических, эксплуатационных и физико-механических характеристик, позволяют в широких пределах регулировать свойства эпоксидных олигомеров. Подробное описание модификатора М2 представлено в приложении 1.

**5) Модификатор М3** – представляет собой продукт взаимодействия окиси этилена с концевыми эпоксидными группами и изоционата. Подробное описание модификатора М3 представлено в приложении 1.

**6) Фенилглицидиловый эфир** - 1,2-Эпоксипропан -3-феноксипропан (3-Феноксипропан-1,2-эпоксипропан). Фенилглицидиловый эфир (ФГЭ) имеет следующую формулу:



Наименование	Норма
Цвет	Бесцветная жидкость
$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	245
$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	3,5
Молекулярная масса	150,1
Растворимость в воде, %	0,24
Относительная плотность	1,1092

**7) Поливинилбутираль** (ПВБ, бутвар, винилит, бутацит, мовиталь В, реவில் В и др.) - пленкообразующий компонент, который широко применяется в производстве лаков, грунтовок, эмалей, мастик. Спиртовые растворы применяют для изготовления некоторых синтетических клеев (типа БФ). Пластифицированный поливинилбутираль применяют как соединительную пленку в производстве бесколочных стекол (триплекс).

Внешний вид	Белый тонкий порошок
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,10
Теплоемкость по Мартенсу, °C	48-54
Температура размягчения по Вика, °C	60-75
Растворимость	Растворяется в спиртах, кетонах, сложных эфирах, хлорид углерода, смеси этанола с бензолом, не растворяется в бензине, диэтиловом эфире

**8) Поливинилформальэтилаль (винифлекс)** - пленкообразующий компонент, который применяется для изготовления клеев, предназначенных для склеивания металлов и теплостойких неметаллических материалов: стали различных марок, стеклотекстолитов с различными металлами, теплостойких пенопластов, теплостойкого органического стекла, синтетических тканей.

Внешний вид	Белый тонкий порошок
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,20
Теплоемкость по Мартенсу, °С	95
Температура размягчения по Вика, °С	120
Растворимость	Растворяется в спиртах, кетонах, сложных эфирах, хлорид. углеводородах, смеси этанола с бензолом, не растворяется в бензине, диэтиловом эфире

**9) Эпоксидный олигомер марки Э-181.** Представляет продукт дегидрохлорирования хлоргидринов, полученных взаимодействием эпихлоргидрина с водой. Применяется в качестве активного разбавителя высоковязких эпоксидных смол, используемых в заливочных композициях, клеях и связующих для стеклопластиков.

Показатели качества	По ТУ 2225-606-11131395-2003	Фактически в среднем
Массовая доля эпоксидных групп, %, не менее	25.0	27.6
Массовая доля летучих веществ, %, не более	7.0	5.4
Массовая доля омыляемого хлора, %, не менее	10.0	16.0
Массовая доля ионов хлора, %, не более	0.04	0.003
Динамическая вязкость при 25 °С, Па*с, не более	0.07	0.045

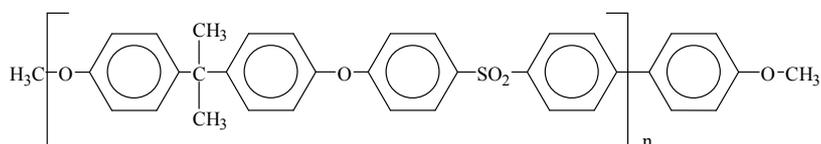
**10) Малеинизированный полибутадиен (ПБН-М, ТУ 38.40395-2002)** представляет собой сополимер малеинового ангидрида и низкомолекулярного полибутадиена. В данной работе использовали ПБН-М с различным содержанием малеинового ангидрида.

	Содержание малеинового ангидрида, %	Кислотное число в малеинизате, мг КОН/г	Содержание связанного малеинового ангидрида, %	Содержание свободного малеинового ангидрида, %
ПБН-М 1	7	39,90	6,906	0,094
ПБН-М 2	10	56,58	9,92	0,08
ПБН-М 3	15	86,87	14,93	0,07

**11) Олигоэфирциклокарбонат марки Лапролат 301 (ТУ-10488057-2003) - моноциклокарбонат октооксипропиленгликоля.**

Наименование показателя	Норма
Функциональность	1
Массовая доля циклокарбонатных групп, %	26,0-31,0
Массовая доля эпоксидных групп, %, не более	1,0
Вязкость при 25 °С, мПа.с	20-30

**12) Полисульфон марки ПСК-1, получаемый поликонденсацией щелочных солей бисфенола А с 4,4'-дифенилсульфоном в растворе.**



Внешний вид	Твёрдый прозрачный аморфный термопластичный полимер от светло-жёлтого до коричневого цвета
Растворимость	Растворяется в полярных ароматических и хлорированных углеводородах и апротонных биполярных растворителях, концентрированной серной кислоте; устойчив к действию щелочей, сильных минеральных кислот и растворов минеральных солей, масел, топлив; не растворяется в воде и простых органических растворителях
Средневесовая молекулярная масса	64900-65100
Плотность, кгс/м <sup>3</sup>	1,27
Показатель текучести расплава (Т=300 <sup>0</sup> С, Р=2,16 кгс), г/10мин	2,5
Температура стеклования, <sup>0</sup> С	183
Температура плавления, <sup>0</sup> С	220-240
Прочность при растяжении, МПа	60-70
Прочность при изгибе, МПа	85-88
Относительное удлинение при растяжении, %	50
Модуль упругости при растяжении, ГПа	2,9
Ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup>	110-120
Водопоглощение за 24 ч, %	0,22
Температура длительной эксплуатации, <sup>0</sup> С	150

**13) Полиэфиримид 1000 (ПЭИ) - производится из полиэфиримидной смолы.**

Свойства	Ед. изм	ПЭИ
Плотность	гс/см <sup>3</sup>	1,27
Водопоглощение: за 24 часа, максимальное	%	0,26 1,35
Температура плавления	°С	-
К-т теплопроводности при 23° С	Вт/Кхм	0,22
К-т линейного расширения при температурах 23-60 °С	м/м*К	4,5x10-5
Температура начала изгиба под нагрузкой 1,8 МПа	°С	200
Диапазон рабочих температур	°С	-50+170
Предел прочности при растяжении	МПа	105
Напряжение при сжатии (1% деформация)	МПа	130
Относительное удлинение при разрыве	%	10
Модуль упругости	МПа	3000
Ударная вязкость по Шарпи без надреза	кДж/м <sup>2</sup>	-
Твердость по Бринелю	МПа	170
Диэлектрическая проницаемость при 106 Гц	-	3
Тангенс угла диэлектрических потерь при 106 Гц	-	0,002

В качестве армирующего наполнителя для изготовления углемикропластиков использовали углеродное волокно УКН-5000 (ГОСТ 28008-88). Волокна УКН-5000 обладают сочетанием высокой удельной прочности с очень высоким модулем упругости при растяжении.

<i>Наименование показателя</i>	<i>УКН-5000</i>
Плотность, гс/см <sup>3</sup>	1,75
Предел прочности при растяжении, ГПа	3,8
Модуль упругости при растяжении, ГПа	225
Относительное удлинение при разрыве, %	1,6

В качестве армирующего наполнителя для изготовления углепластиков использовали:

**1) Лента углеродная конструкционная ЭЛУР-0,08ПА (ГОСТ 28006-88),** которая представляет собой углеродную конструкционную ленту с поверхностной обработкой, предназначенную для наполнения пластмасс при изготовлении углепластиков конструкционного назначения, прессовочных материалов различного назначения и других технических целей.

<i>Наименование показателя</i>	<i>ЭЛУР-0,08ПА</i>
Ширина ленты, мм	225
Линейная плотность, г/м	16
Толщина монослоя углепластика, мм	0,08
Плотность нити, гс/см <sup>3</sup>	1,67
Количество нитей на 10 см	570
Разрушающее напряжение при растяжении в углепластике, ГПа (кгс/мм <sup>2</sup> ), не менее	0,9(90)
Разрушающее напряжение при сжатии в углепластике, ГПа (кгс/мм <sup>2</sup> ), не менее	0,9 (90)
Объемная доля наполнителя в углепластике, %	60,5
Плотность углепластика, гс/см <sup>3</sup>	1,48
Пористость, %	2

**2) Лента углеродная конструкционная TORAYCA T 700S (TORAY, Япония).**

<i>Наименование показателя</i>	<i>TORAYCA T700S</i>
Прочность при растяжении, МПа	4900
Модуль упругости при растяжении, ГПа	230
Относительное удлинение, %	2,1
Толщина монослоя углепластика, мм	0,2
Плотность нити, гс/см <sup>3</sup>	1,80
Диаметр нити, мкм	7
Разрушающее напряжение при растяжении в углепластике, ГПа ,не менее	2,55
Разрушающее напряжение при сжатии в углепластике, ГПа (кгс/мм <sup>2</sup> ), не менее	1,47
Объемная доля наполнителя в углепластике, %	60

В современном материаловедении большое внимание уделяется разработке композиционных материалов, содержащих нанонаполнители. При использовании подобных модификаторов эффект упрочнения или модификации достигается при очень низких степенях наполнения (до 1-2 масс. %).

В настоящей работе в качестве нанонаполнителей для связующих использовали следующие материалы:

**1) Многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) - продукт каталитического пиролиза метана.**

<i>Наименование показателя</i>	<i>МУНТ</i>
Внешний диаметр, нм	5-40
Внутренний диаметр, нм	3-10

Число слоев	5-18
Длина нанотрубки, мкм	20-25
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	130-160

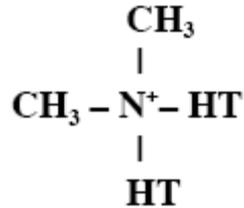
**2) Органобентонит** (ТУ 95-2752-2000, Россия) представляет собой органически-модифицированный бентонит, который является продуктом взаимодействия бентонитовой глины (монтмориллонита) с октадециламмоний хлоридом (четвертичной аммониевой солью).

Внешний вид	Порошок от светло-серого до желто-салатового цвета
Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup> , не более	0,85
Объем осадка в п-ксилоле, см <sup>3</sup> , не менее	25
Емкость катионного обмена, мг-экв/л, не менее	100
Содержание монтмориллонита, %, не менее	80

**3) Cloisite Na<sup>+</sup>** (Southern Clay), неаппретированный. Представляет собой чистый Na<sup>+</sup>-монтмориллонит.

Внешний вид	Белый нетоксичный и негорючий порошок
Соотношение частиц с размерами, %, не более:	
2 мкм	10
6 мкм	50
13 мкм	90
Емкость катионного обмена, мгэкв/100 г глины	92,6
Межслоевое расстояние, Å	11,7

4) **Cloisite 15A** - это чистый  $\text{Na}^+$ -монтмориллонит, модифицированный четвертичной аммонийной солью следующего состава:



где HT - гидрогенизированные жиры, в составе которых ~ 65 % -  $\text{C}_{18}$ ; ~ 30% -  $\text{C}_{16}$ ; ~5% -  $\text{C}_{14}$ .

Внешний вид	Белый нетоксичный и негорючий порошок
Соотношение частиц с размерами, %, не более:	
2 мкм	10
6 мкм	50
13 мкм	90
Концентрация модификатора, гэкв/100г	125
Межслоевое расстояние, Å	31,5

## 2.2 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Методика приготовления связующего и суперконцентратов наночастиц представлена в Приложении 1.

Изучение изменения вязкости в процессе отверждения (до точки гелеобразования) проводили на ротационном вискозиметре модели «Реотест 2.1» с рабочим узлом конус–плоскость [266]. Исследуемую систему помещали на рабочую поверхность прибора и проводили измерение параметра  $\alpha$  через определенные промежутки времени при различных температурах.

Между измеренными значениями и реологическими параметрами имеется следующая взаимосвязь:

$$\tau = \alpha \cdot c, \quad (2.1)$$

где  $\tau$  – напряжение сдвига ( $10^{-1}$  Па);

$c$  – постоянная конуса ( $10^{-1}$  Па / деление шкалы), зависящая от геометрических размеров измерительного конуса и упругости пружины динамометра измерительного механизма ( $c_1 = 16,9$  – 1–ый диапазон;  $c_2 = 171,74$  – 2–ой диапазон);

$\alpha$  – отсчитываемое деление шкалы на индикаторном приборе .

Значение вязкости (мПа·с) рассчитывалась по формуле:

$$\eta = \tau / D, \quad (2.2)$$

где  $D$  – скорость сдвига ( $c^{-1}$ ) клинообразной щели.

Процесс отверждения до точки гелеобразования в присутствии волокна изучали на ротационном вискозиметре Муни. Образцы общей массой 5 г и содержанием волокна 10% помещались в состоящую из двух частей компрессионную камеру. При смыкании двух полуформ ( $d=38,10\pm 0,03$  мм) образуется герметичная полость. Данные регистрировали при вращении ротора со скоростью 2 об/мин и скорости сдвига  $1,5-2$   $c^{-1}$  в зависимости от температуры и природы химических соединений в условных единицах Муни.

Изучение процесса отверждения проводили на крутильном маятнике модели МК–3 методом свободно–затухающих колебаний. При этом рассчитывали значения тангенса угла механических потерь ( $tg\delta$ ) и динамического модуля упругости ( $G'$ ) [133].

Отверждаемую композицию наносили на углеродное волокно, помещали в термокамеру прибора. С помощью электромагнита в системе возбуждались крутильные колебания, в ходе свободного затухания которых регистрировались значения периода и числа колебаний, за которые амплитуда убывает в заданных пределах (декремент).

Форм–фактор рассчитывали по формуле:

$$F = \frac{bd^3}{3l} \cdot \left( 1 - 0,63 \cdot \frac{d}{b} \right), \quad (2.3)$$

где:  $b$  – ширина образца, см;

$d$  – толщина образца, см;

$l$  – длина образца, см.

Модуль упругости рассчитывали по формуле:

$$G = \frac{I}{F} \cdot \left( \frac{4\pi^2 + \lambda_k^2}{T_k^2} - \frac{4\pi^2}{T_0^2} \right), \quad (2.4)$$

где  $I$  – момент инерции, Н·см;

$F$  – форм–фактор образца, см<sup>3</sup>;

$\lambda_k$  – логарифмический декремент;

$T_k$  – период колебаний системы с образцом, с<sup>-1</sup>;

$T_0$  – период колебаний системы без образца, с<sup>-1</sup>.

Тангенс угла механических потерь рассчитывали по формуле:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\lambda_k^2}{\pi} \cdot \left( \frac{1}{1 + \frac{\lambda_k^2}{4\pi^2} - \frac{T_k^2}{T_0^2}} \right) \quad (2.5)$$

Температуру стеклования определяли по максимуму тангенса угла механических потерь при нагревании образца [267].

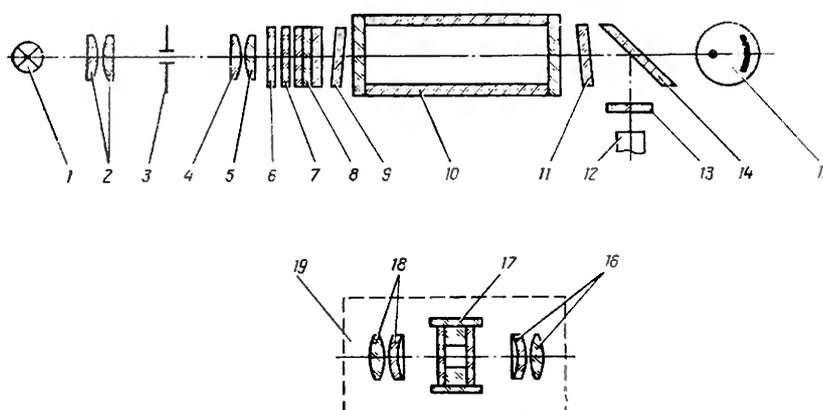
Степень отверждения определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии на термографе «NETZSCH». Процесс отверждения проводили при различных температурах (120 °С, 140 °С, 160 °С) и в сканирующем режиме, регистрируя количество выделяющегося тепла. Масса микрообразца составляла 10–15 мг. Степень превращения  $\beta$  оценивали по отношению теплового эффекта химической реакции при определенной температуре к общему тепловому эффекту, полученному в сканирующем режиме.

Температуру стеклования и деформационные свойства определяли на консистометре Хепплера. Исследуемый образец помещался на подставку, находящуюся внутри термокамеры. Сверху на образец высотой 10–15 мм и диаметром 10 мм действовал индентер, который соприкасался с поверхностью образца. Нагрузка составляла 0,75 МПа, а показания относительной деформации

регистрировались периодически при нагреве с постоянной скоростью ( $5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ ) через промежутки достигаемой температуры  $2-5^{\circ}\text{C}$ .

Изменение Гиббсовской адсорбции во времени изучали на фотоэлектрическом колориметре КФК – 2МП. Для определения величины адсорбции использовался колориметр фотоэлектрический концентрационный КФК – 2МП с диапазоном длин волн  $315-980\text{ нм}$ .

Принцип действия колориметра основан на поочередном измерении светового потока  $F_0$ , прошедшего через растворитель или контрольный раствор, по отношению к которому производится измерение, и потока  $F$ , прошедшего через исследуемую среду.



**Рис. 4.** Оптическая принципиальная схема КФК-2 МП:

1- лампа; 2 – конденсатор; 3 – диафрагма; 4,5 – объектив; 6 – теплозащитные светофильтры; 7 – нейтральные светофильтры; 8 – цветные светофильтры; 9,11 – защитные стекла; 10 – кювета с исследуемым раствором; 12 – фотодиод ФД-24К; 13 – светофильтр из цветного стекла СЗС-16; 14 – пластина; 15 – фотоэлемент Ф-26; 16,18 – линзы; 17 – кюветы малой емкости; 19 – приставка для микроанализа.

В качестве раствора сравнения был использован ацетон. Измерения проводились при длине волны  $590\text{ нм}$ , которая была выбрана как наиболее подходящая по градуировочному графику.

Адсорбционные исследования проводились в следующем порядке:

### 1. Построение градуировочного графика.

Готовился ряд растворов исследуемого связующего с известными концентрациями (2%, 5%, 10%, 15%, 20%), охватывающих область возможных изменений концентраций этого вещества в исследуемом растворе. Проводились измерения оптических плотностей всех растворов и строился градуировочный график (по горизонтальной оси откладывались известные концентрации, а по вертикальной – соответствующие им значения оптической плотности).

### 2. Определение изменения концентрации исследуемого раствора с течением времени.

Готовился раствор исследуемого связующего с известной концентрацией (5%). В данный раствор помещался адсорбент (углеродное волокно, органобентонит). Каждый час в течение 6 часов и на следующий день проводились измерения оптической плотности раствора. По градуировочному графику определялось изменение концентрации раствора.

Гиббсовскую адсорбцию можно определить как избыток числа молей компонента в объеме поверхностного слоя по сравнению с числом молей этого компонента в равном объеме объемной фазы, отнесенный к единице площади поверхности (или к единице массы адсорбента).

Величина *гиббсовской адсорбции* рассчитывается по формуле:

$$\Gamma = m_{p-ра} * (c_n - c) / m_{адс},$$

где  $m_{p-ра}$  – масса исследуемого раствора, г;

$c_n$  – начальная концентрация адсорбата в объеме фазы, *масс. д.*;

$c$  – концентрация адсорбата после протекания адсорбции, *масс. д.*;

$m_{адс}$  – масса адсорбента, г.

Степень отверждения композиций в зависимости от времени отверждения и вводимых добавок изучали *методом экстрагирования* ацетоном в аппарате Сокслета [267].

Количество растворенной смолы рассчитывали по формуле:

$$X = [(A-B)/A] * 100\%, \quad (2.6)$$

где А – навеска материала до экстракции, (г); В – навеска материала после экстракции, (г); X – сумма растворенной смолы;

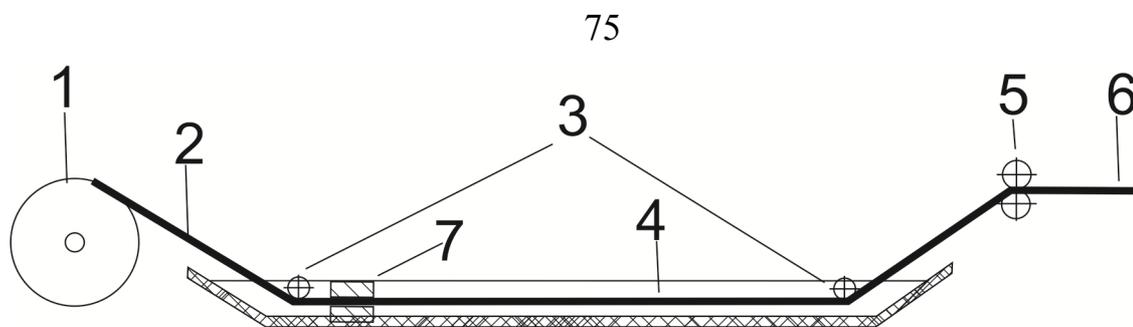
Краевой угол смачивания ( $\theta$ ) определяли при помощи катетометра методом «малой капли» [268], основанном на измерении геометрических размеров капли (диаметра основания и высоты), расположенной на горизонтальной поверхности углеродного наполнителя. Краевой угол смачивания вычисляли по формуле сферической головки.

Также краевой угол смачивания определяли гравиметрическим методом, основанном на изучении кинетики пропитки наполнителя связующим [265]. Принципиальная схема представлена на рис. 5.

Комплексная нить (2) помещалась в связующее (4). Через определенный промежуток времени пропитанный участок нити извлекали из связующего с помощью тянущих роликов через калибрующий капилляр (7), вырезали из середины участка образец длиной 100 мм и взвешивали его на аналитических весах. Масса образца рассчитывалась как:

$$M = M_1 + M_2, \quad (2.7)$$

где  $M_1$  – масса отрезка нити с нанесенным на нее связующим;  $M_2$  – масса связующего, пропитавшего нить. Для каждого времени пропитки  $t$  отбирали по 5 образцов и взвешивали с точностью до четвертого знака. Значение  $M_1$  определяли линейной аппроксимацией при  $t=0$ . Затем вычисляли значения  $M_2 = M - M_1$  и строили зависимость  $M_2 = f(t)$  (кинетические кривые пропитки).



**Рис. 5.** Схема устройства для пропитки нити связующим: 1 – катушка с нитью; 2 – нить; 3 – ролики; 4 – связующее; 5 – тянущие ролики; 6 – пропитанная нить; 7 – калибровочный капилляр.

Адгезионную прочность соединения «связующее – углеродное волокно» определяли методом вырыва комплексной нити из адгезионной ячейки в виде петли. Суть метода заключается в следующем: комплексную нить завязывают в петлю, в которую продевают вторую нить и слегка затягивают (рис. 6). Получившийся незатянутый узел смачивают каплей исследуемого связующего и при фиксированной нагрузке (1 Н) затягивают полностью. После этого нить отверждают в установленном режиме и измеряют усилие растяжения, необходимое для вырывания нити. Вместо площади адгезионного контакта используют линейную плотность нити, которой он пропорционален. Прочность адгезионного контакта рассчитывают как отношение усилия вырыва к линейной плотности нити [101].



**Рис. 6.** Изображение незатянутой петли из углеродного волокна.

Удельную свободную поверхностную энергию отвержденных пленок связующего и работу адгезии определяли двухжидкостным методом с использованием тестовых жидкостей, для которых известны значения поверхностного натяжения и его полярной и дисперсионной составляющих [101]. В качестве тестовых жидкостей использовали воду и этиленгликоль (табл. 2).

Таблица 2.

Поверхностное натяжение ( $\gamma_L$ ), дисперсионная ( $\gamma^d_L$ ) и полярная ( $\gamma^p_L$ ) составляющие для тестовых жидкостей.

Жидкость	$\gamma^p_L$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\gamma^d_L$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\gamma_L$ , мДж/м <sup>2</sup>
Вода	50,8	21,8	72,6
Этиленгликоль	19,0	29,3	48,3

Компоненты удельной свободной поверхностной энергии отвержденного связующего определялись путем решения системы уравнений:

$$\{(1+\cos\theta_{L1})\cdot\gamma_{LV(1)}=2\cdot(\gamma^d_{LV(1)}\cdot\gamma^d_{SV})^{1/2}+2\cdot(\gamma^p_{LV(1)}\cdot\gamma^p_{SV})^{1/2}\} \quad (2.8)$$

$$\{(1+\cos\theta_{L2})\cdot\gamma_{LV(2)}=2\cdot(\gamma^d_{LV(2)}\cdot\gamma^d_{SV})^{1/2}+2\cdot(\gamma^p_{LV(2)}\cdot\gamma^p_{SV})^{1/2}\},$$

где  $\theta_{L1}$  и  $\theta_{L2}$  – краевые углы смачивания тестовых жидкостей поверхности отвержденного связующего;  $\gamma^d_{LV(1)}$ ,  $\gamma^p_{LV(1)}$ ,  $\gamma^d_{LV(2)}$  и  $\gamma^p_{LV(2)}$  – полярная и дисперсионная составляющие поверхностного натяжения тестовых жидкостей;  $\gamma^p_{SV}$ ,  $\gamma^d_{SV}$  – полярная и дисперсионная составляющая удельной поверхностной энергии отвержденного связующего.

Работу адгезии определяли по формуле:

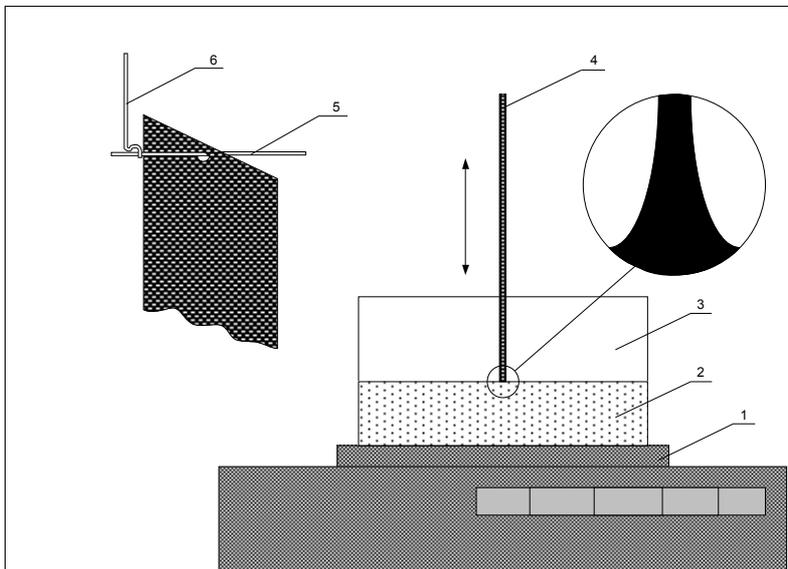
$$W_a=2\cdot((\gamma^d_{SV(s)}\cdot\gamma^d_{LV(a)})^{1/2}+(\gamma^p_{SV(s)}\cdot\gamma^p_{LV(a)})^{1/2}), \quad (2.9)$$

где  $\gamma^p_{LV(a)}$  и  $\gamma^d_{LV(a)}$  – полярная и дисперсионная составляющая удельной поверхностной энергии отвержденного связующего;  $\gamma^d_{SV(s)}$  и  $\gamma^p_{SV(s)}$  – полярная и дисперсионная составляющая удельной поверхностной энергии волокна [101].

Определение межфазного натяжения на границе раздела «связующее – армирующий наполнитель» по методу погруженной пластины Вильгельми.

Измерения проводят по следующей схеме (рис. 7). На электронные весы (1) заданной точности устанавливают емкость (3) с исследуемой жидкостью (2). В штативе закрепляют упругий стержень (5) в горизонтальном положении. На него вешают пластину из углеродного волокна (4). Свободный конец стержня опускают вниз с помощью штока (6), положение которого регулируют с помощью винта. Пластина вместе со стержнем опускается вниз и своей нижней гранью приходит в соприкосновение с исследуемым связующим. Происходит самопроизвольное втягивание пластины жидкостью за счет сил межфазного натяжения.

После этого шток медленно поднимают, снимая нагрузку со стержня. Стержень за счет упругих сил поднимается вместе с пластиной вверх. Фиксируют показания весов в момент отрыва пластины  $m_y$  от поверхности связующего, а также массу связующего, оставшейся на пластине  $m_0$ , по разнице показания весов до и после измерения.



**Рис. 7.** Установка для определения межфазного натяжения по методу отрыва пластины:  
1 - электронные весы, 2 - исследуемая жидкость, 3 - емкость, 4 – пластина из углеродного волокна, 5 - упругий стержень, 6 – шток

Межфазное натяжение на границе раздела фаз определяют по формуле:

$$\sigma = (mg + \rho hldg)/\Pi, \quad (2.10)$$

где  $m = m_y - m_0$ ,  $g$  - ускорение свободного падения,  $\rho$  - плотность исследуемой жидкости,  $h, l, d$  - высота, длина и толщина погруженной в жидкость части пластины, а  $\Pi$  - периметр смачивания.

Так как глубина погруженной части пластины определяется только силами межфазного натяжения и составляет сравнительно малую величину, второе слагаемое в числителе оказывается в 300-400 раз меньше первого. Поэтому им можно пренебречь. Таким образом, выражение (2.10) принимает вид [267]:

$$\sigma = mg/\Pi, \quad (2.11)$$

Липкость препрегов оценивалась по разработанной методике на универсальной испытательной машине Instron 5543.

На неподвижном зажиме машины устанавливался образец исследуемого препрега диаметром 30 мм. На подвижном зажиме закреплялась контактная поверхность цилиндрической формы с усеченной сферой на конце, изготовленная из пористого эластичного материала (вспененный ЭВА). Образец субстрата закреплялся на контактной поверхности. При соприкосновении контактной поверхности с неподвижным основанием образовывалась плоскость соприкосновения круглой формы и фиксированной площади. Это обеспечивало отрыв по механизму симметричного отслаивания (кольцевое отслаивание препрега от субстрата). Время и усилие контакта препрега с контактной поверхностью были фиксированы (30 Н и 60 с). Скорость перемещения подвижного зажима разрывной машины составляла 0,1 мм/с. Для жестких субстратов возможно их закрепление на неподвижном зажиме, препрег в свою очередь размещается на контактной поверхности путем драпировки.

Методом атомно-силовой микроскопии изучали структуру поверхности разработанных материалов. Все образцы исследованы на атомно-силовом

микроскопе NTEGRA Prima (NT-MDT, Россия, Зеленоград) полуконтактным методом. Использовались кантилеверы NSG10 (NT-MDT).

Физико-механические характеристики образцов материалов определяли по стандартным методикам.

Показатель	Метод определения
Растяжение 0°	ASTM D 3039
Растяжение 90°	ASTM D 3039
Сдвиг межслоевой	EN 2563
Ударная вязкость	ГОСТ 14235-69
Сжатие после удара (CAI)	ASTM D 7137
Плотность углепластика	ГОСТ 15139-69
Пористость	EN 2564

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

#### 3.1. ВЫБОР ОЛИГОМЕРНОГО СОСТАВА

Вопрос необходимости разработки новых и модернизации уже известных рецептур связующих для композиционных материалов актуален всегда в виду постоянного расширения области применения полимерных композиционных материалов (ПКМ), увеличения номенклатуры и повышения требований, предъявляемых к готовым изделиям.

Материалы на основе эпоксидных олигомеров являются важными техническими материалами и в настоящее время составляют основу для изготовления изделий из композиционных материалов.

Эпоксидные материалы обладают комплексом ценных физико-механических свойств, многие из которых определяются типом олигомера и видом отвердителя.

Так, эпоксидные связующие обладают хорошей адгезией к большому числу армирующих материалов, химической стойкостью, высокой скоростью отверждения практически без выделения летучих.

Наибольшее распространение получили эпоксидные диановые олигомеры, получаемые из эпихлоргидрина и дефинилолпропана.

Однако эпоксидные материалы не лишены и слабых сторон, к примеру, они не всегда устойчивы к хрупкому разрушению [269, 270]. Одним из путей улучшения (совершенствования) эпоксидных материалов является структурная модификация совместимыми эпоксиолигомерами с более высокой функциональностью, которые могут встраиваться в формирующуюся сетчатую структуру. Стоит отметить, что использование эпоксиолигомеров со специальными свойствами в чистом виде довольно часто нецелесообразно в виду технологических или экономических соображений.

Для полифункциональных эпоксидных олигомеров характерно образование структур с высокой частотой сшивок, что может негативно сказываться на прочности и эластичности композиционных материалов на их основе. Когезионная прочность эпоксидного материала в значительной степени зависит от глубины превращения и скорости отверждения олигомера. Довольно часто

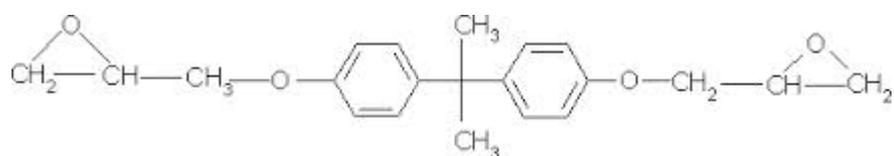
прочность возрастает при увеличении степени превращения. Известно, что рост скорости отверждения может негативно сказываться на свойствах полимера, снижая физико-механические характеристики, что, в свою очередь, может быть обусловлено образованием дефектной структуры [271,272]. В работе [273] показано, что прочностные характеристики имеют экстремальную зависимость от степени отверждения. Максимальная концентрация химических сшивок не всегда соответствует максимуму прочностных показателей. Температура стеклования и деформационная теплостойкость будут максимальными при реализации наибольшей степени сшивки, которая возможна для данного материала. Однако для деформационно-прочностных характеристик (прочности при растяжении и изгибе, ударной вязкости и др.) существует оптимум длины цепи для каждой из характеристик и каждого типа эпоксисодержащего материала.

Прочность эпоксидных связующих возрастает при увеличении их эластичности. Для этого их модифицируют различными эластомерами или термопластичными полимерами. Однако в случае такой модификации стоит вопрос о термодинамической совместимости исходных компонентов в виду того, что фазовое расслоение может привести к расслоению системы до начала процесса отверждения [274, 275]. Использование эластичных эпоксидных олигомеров и флексибилизаторов не всегда позволяет получать конструкционные полимерные композиционные материалы с необходимым набором свойств вследствие значительного снижения теплостойкости и твердости [276].

Избежать указанных проблем позволяет использование совместимых эпоксидных олигомеров совместно с традиционными олигомерами на основе бисфенола А, которые на данный момент являются доминирующим классом на рынке эпоксидных материалов. Таким образом, широкое применение приобрели циклоалифатические эпоксидные олигомеры, для которых свойственна атмосферостойкость, и эпоксиноволачные олигомеры, отличающиеся высокой тепло- и химстойкостью. Использование их как модификаторов для эпоксидиановых олигомеров позволит создать материалы с улучшенными свойствами без особого удорожания конечных изделий [277].

В отличие от диановых эпоксидных олигомеров эпоксиноволачные олигомеры имеют более высокую функциональность (обычно в пределах 2,2-12), что способствует более быстрому протеканию процесса отверждения в сравнении с эпоксидиановыми олигомерами.

Традиционно эпоксидные группы в эпоксиноволачных олигомерах более плотно упакованы, что обуславливает значительную жесткость конечных материалов и их меньшую эластичность (рис. 8). В тоже время, большая частота сшивок при отверждении эпоксиноволаков и наличие в составе цепи большого количества ароматических ядер увеличивают стабильность прочностных характеристик сетчатых полимеров на их основе при повышенных температурах (придает изделиям повышенную теплостойкость), стойкость к химическим воздействиям. В отличие от эпоксиноволачных олигомеров эпоксидиановые олигомеры в отвержденном состоянии имеют меньшее число сшивок, находящихся на более значительном расстоянии друг от друга, поэтому сегменты цепей обладают некоторой подвижностью (рис. 8).



**Рис. 8.** Строение эпоксидианового олигомера ЭД-20.

Улучшение комплекса эксплуатационных свойств при использовании в качестве основных компонентов полифункциональных эпоксидных олигомеров (эпоксиноволачных, эпоксиаминных, циклоалифатических эпоксидных соединений) убедительно показано во многих работах [278, 279, 280, 281]

Ввиду этого, эпоксиноволачные олигомеры представляют высокую ценность для разработчиков рецептур и производителей как альтернатива эпоксидным олигомерам на основе бисфенола А и фенольным олигомерам.

Совместное использование эпоксисодержащих олигомеров различной природы может способствовать образованию более сложной пространственной

сетки в виду их различной структуры и функциональности. В свою очередь, это может приводить к изменению свойств конечных изделий.

В результате ряда исследований установлено, что прочность полимеров и композитов на основе эпоксиноволачных олигомеров находится в зависимости от плотности поперечных сшивок [282,283]. Причем плотность сшивки можно регулировать путем изменения удельной функциональности эпоксида и расстояния между его реакционными центрами в молекуле. Композиционные материалы на основе эпоксидных олигомеров с повышенной функциональностью обладают более высокими физико-механическими показателями в сравнении с ПКМ на основе эпоксидиановых олигомеров [283, 284,285].

В работе [286] показано, что стеклопластики на основе эпоксиноволаков, отвержденных триэтаноламинотитанатом, на 30-40% превышают показатели для аналогичных материалов на основе эпоксидиановых олигомеров. В работе [287] сообщается, что эпоксиноволачные олигомеры быстрее вступают в реакции в сравнении с олигомерами на основе диглицидилового эфира бисфенола А и характеризуются более высокой экзотермой.

В работе [288] исследовали смеси на основе диглицидилового эфира бисфенола А, эпоксиноволачного олигомера и эпоксикрезолноволачного олигомера, которые отверждали олигоамидами. Так, показано, что полимерные матрицы на основе смеси олигомеров имеют повышенные физико-механические характеристики (прочность на разрыв, относительное удлинение, ударную вязкость и теплостойкость). В работе [289] приводятся данные о том, что положительное влияние на деформационные характеристики полимера оказывают все эпоксиноволачные олигомеры, имеющие различное стехиометрическое соотношение при синтезе (фенол/формальдегид от 1/0,6 до 1/0,9).

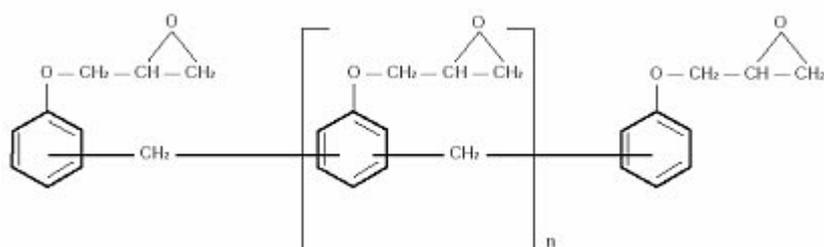
В настоящей работе в качестве основы для разработки связующего с улучшенными характеристиками использовали связующее условной марки ОI на основе эпоксидианового олигомера ЭД-20 и отвердителя ОI в растворе активного разбавителя А1.

В качестве полифункционального эпоксидного олигомера при разработке связующего использовали эпоксиноволачные олигомеры D.E.N, выпускаемые компанией Dow Chemical. Обоснованием выбора эпоксиноволачных олигомеров компании Dow Chemical послужили работы, проводимые на кафедре переработки пластмасс РХТУ им. Д.И Менделеева. При выборе эпоксиноволачного олигомера также учитывались и то, что отечественные материалы производятся в небольшом количестве, а зарубежные аналоги, в свою очередь, находят достаточно широкое применение.

Эпоксидные олигомеры D.E.N сочетают в себе реакционную способность и универсальность эпоксидной смолы с термостойкостью, которую обеспечивает основная фенолформальдегидная цепь. Уникальное строение (несколько эпоксидных функциональных групп и дополнительных реакционноспособных участков) позволяет получать плотно «сшитые» системы. По сравнению с эпоксидными олигомерами на основе бисфенола А эпоксиноволачные олигомеры D.E.N обладают следующими преимуществами:

- повышенная стойкость к кислотам, щелочам и растворителям;
- возможность эксплуатации при высоких температурах и в мокрых условиях без потери механических свойств;
- низкие значения усадки;
- улучшенные клеящие свойства при высоких температурах.

Типичная структурная формула эпоксиноволачных олигомеров D.E.N представлена на рис. 9.

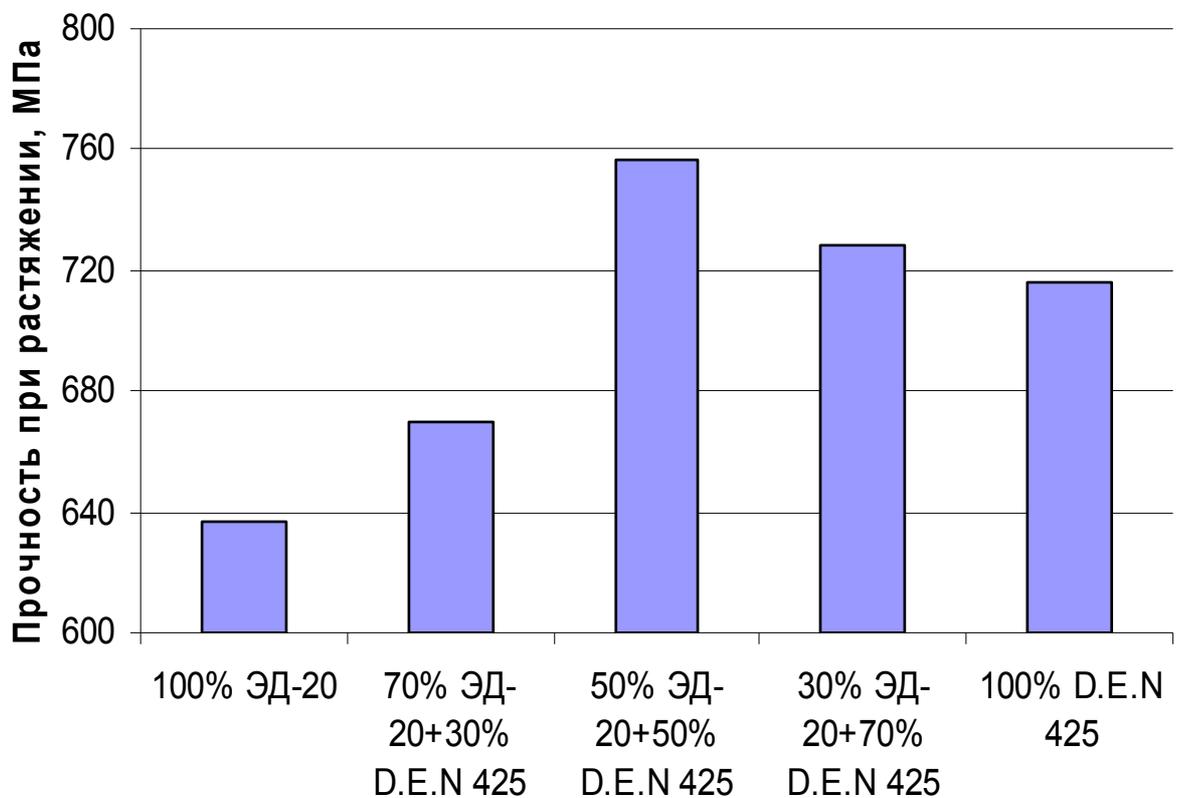


Где  $n$  – число повторяющихся блоков.

**Рис. 9.** Строение эпоксиноволачных олигомеров D.E.N (The Dow Company).

Критерием оценки влияния замещения эпоксидианового олигомера эпоксисилоачным в составе связующего была выбрана прочность при растяжении образцов армированных композитов.

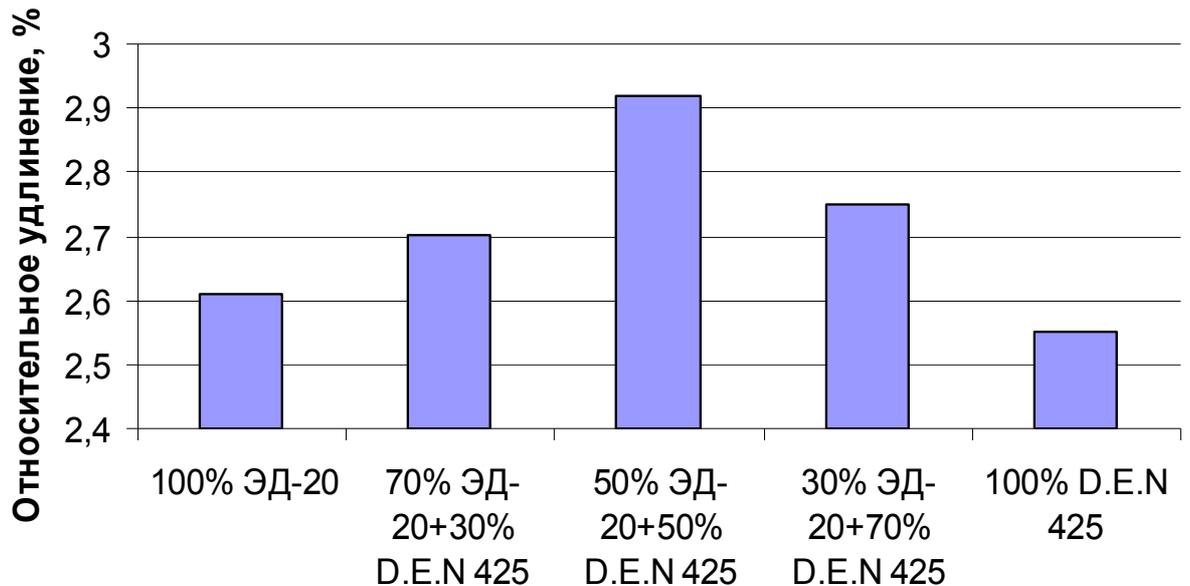
Были использованы образцы стеклопластиков на основе стеклоткани Т-25-76 (ТУ-6-11-380-76) с содержанием связующего 43%. Для систем, содержащих эпоксисилоачный олигомер, было найдено, что добавление 50% эпоксисилоака приводит к максимальному (около 19%) повышению прочности при растяжении (рис. 10).



**Рис. 10.** Зависимость прочности стеклопластиков при растяжении от эпоксисилоачного состава связующего.

Снижение прочности при увеличении доли многофункционального компонента может объясняться образованием более жесткой сетки и, как следствие, потерей системой эластичности. Стоит отметить, что молекула анилинофенолоформальдегидного олигомера, выступающая в качестве отвердителя системы, представляет собой достаточно жесткую цепь с

ароматическими ядрами. Между тем, прочность чистого эпоксиноволачного олигомера превосходит прочность исходной системы на основе эпоксидианового олигомера на 12,5%. Причем на значение модуля Юнга оказывает влияние не столько количество эпоксиноволака, сколько его присутствие в системе в целом. Относительное удлинение при растяжении системы на основе ЭД-20 выше аналогичной системы на основе D.E.N 425 (рис. 11).



**Рис.11.** Зависимость относительного удлинения образцов стеклопластиков при растяжении от эпоксиолигомерного состава связующего.

Максимальное значение удлинения при растяжении реализуется в случае совместного использования двух олигомеров в равных соотношениях.

Дальнейшую оценку влияния соотношения олигомеров в составе связующего на прочность конечного материала проводили на основе данных испытаний на растяжение микропластиков, полученных на основе углеродного жгута УКН-5000. Микропластики были выбраны как простейшие модели полимерных композиционных материалов, которые достаточно просты и удобны в изготовлении. Изготовление образцов осуществлялось методом пропитки углеродного жгута связующим с дальнейшим отверждением по установленному ступенчатому режиму прессования.

Изменение прочности в зависимости от соотношения компонентов в случае микропластиков имеет характер, аналогичный материалам на основе стеклоткани (табл. 3). Таким образом, установлено, что оптимальное соотношение эпоксисилового и эпоксидианового олигомеров в связующем составляет 1:1. Очевидно, что данное соотношение соответствует оптимальным параметрам сшивки в сетчатом полимере.

Таблица 3

Прочность микропластиков в зависимости от соотношения эпоксидных олигомеров

Состав	$\sigma_p$ , МПа	$\epsilon$ , %
100% ЭД-20	416	1,28
75% ЭД-20+25% D.E.N 425	453	1,44
50% ЭД-20+50% D.E.N 425	524	1,43
25% ЭД-20+75% D.E.N 425	501	1,33
100% D.E.N 425	495	1,31

Альтернативой D.E.N 425 может служить D.E.N 431. Однако последний имеет относительно большую вязкость и функциональность. В результате испытания микропластиков на растяжение установлено, что оптимальная доля эпоксисилового олигомера в составе связующего лежит в пределах 40-50% от количества ЭД-20 (табл. 4).

Таблица 4

Прочность микропластиков в зависимости от соотношения эпоксидных олигомеров

Состав	$\sigma_p$ , МПа	$\epsilon$ , %
100% ЭД-20	416	1,28
70% ЭД-20+30% D.E.N 431	448	1,39
60% ЭД-20+40% D.E.N 431	521	1,40
50% ЭД-20+50% D.E.N 431	519	1,41
40% ЭД-20+60% D.E.N 431	490	1,36

На основе проведенных экспериментов для дальнейших исследований было выбрано соотношение олигомеров 50/50. Связующему на данной эпоксиолигомерной основе присвоена условная марка OLDEN

### 3.2. ВЫБОР МОДИФИЦИРУЮЩИХ СИСТЕМ

Выбор модифицирующей системы является одним из основных этапов при разработке связующих.

В данной работе этот этап осуществлялся на основе анализа работ, проводимых на кафедре переработки пластмасс, а также основных тенденций в области модификации реакционноспособных олигомеров, представленных в научной литературе.

В результате был сформирован ряд модифицирующих добавок различной природы, применение которых преследовало строго заданные цели: повышение физико-механических характеристик (относительное удлинение при растяжении, модуль Юнга, прочность и др.) без ощутимого влияния на технологические и эксплуатационные характеристики материалов. Эффективность применения оценивалась по результатам сравнительных испытаний углепластиков и микропластиков как простейших модельных систем.

**Таблица 5**

Влияние модификаторов на свойства армированных пластиков

Модификатор	Цель использования	Результат использования
ДЭГ-1	Повышение пластичности систем, увеличение относительного удлинения при растяжении	Снижение прочности при растяжении, уменьшение температуры стеклования
ФГЭ		
ТГМ-3		
Э-181		
ПВБ	Увеличение ударной вязкости и трещиностойкости	Значительное увеличение липкости препрегов, повышение вязкости
Винифлекс		

		композиции
Лапролат 307	Повышение механических характеристик	Отсутствие положительного эффекта
Модификатор М1		Увеличение прочности
Модификатор М2		
Модификатор М3	Флексибилизация системы	Увеличение прочностных характеристик
ПБН-М		Отсутствие положительного влияния на прочностные характеристики
ПЭС	Повышение ударопрочности и трещиностойкости	Увеличение вязкости
ПЭИ		композиции, тенденция к расслоению модифицированного расплава

Выбор марки наноглины осуществлялся на основе способности материала набухать в присутствии активного разбавителя А1, что способствовало дальнейшей интеркаляции и эксфолиации наночастиц в полимере (табл. 6).

Для проведения дальнейших исследований были отобраны следующие модификаторы: М1, М2 и М3. В качестве наноструктурирующих добавок к дальнейшему использованию были определены: многостенные углеродные нанотрубки и Cloisite Na<sup>+</sup> (Southern Clay), которые вводились в связующее путем добавления их суперконцентратов (20% наночастиц – для наноглины и 1%

наночастиц для УНТ) на основе активного разбавителя А1. Системе на основе Cloisite Na<sup>+</sup> в активном разбавителе А1 присвоено обозначение ОБ.

Выбор количества вводимых модификаторов основан на их влиянии на свойства микропластиков (табл. 7).

Таблица 6

Изменение объема смеси активного разбавителя А1 и наноглины

Марка наноглины	Увеличение объема смеси
Органобентонит ТУ 95-2752-2000 (Россия)	200%
Cloisite 15A	600%
Cloisite Na <sup>+</sup> (Southern Clay)	1200%

Многостенные углеродные нанотрубки вводились в количестве 0,1% от массы олигомеров. Такое количество обусловлено невозможностью увеличения содержания УНТ в связующем в виду их склонности к агломерации.

Таблица 7

Влияние концентрации модификаторов на прочность микропластиков

Модификатор	Прочность микропластиков при растяжении, МПа			
	3%	5%	7%	10%
М1	580	575	510	490
М2	505	540	480	440
М3	480	530	490	440
ОБ (20% Cloisite Na <sup>+</sup> в А1е)	510	535	500	500

Таким образом, показано, что оптимальная концентрация М1 составляет 3-5% , однако концентрация 5% способствует большему снижению вязкости связующего. Оптимальные концентрации М2, М3 и ОБ составили также 5%. При

концентрациях M2 выше 7% наблюдается выделение модификатора на поверхности отвержденного связующего.

### 3.3. ИЗУЧЕНИЕ МЕЖФАЗНЫХ ЯВЛЕНИЙ НА ГРАНИЦЕ «ВОЛОКНО-ПОЛИМЕР»

Основной вклад в прочность композиционного материала вносит армирующий каркас волокон, а полимерная матрица отвечает за передачу напряжений между волокнами и сохранению формы конструкции. Физическое взаимодействие между функциональными группами на поверхности волокна и связующим, химические реакции, процессы ориентации молекул и их сорбция определяют межфазное взаимодействие в ПКМ.

Одним из наиболее важных факторов, оказывающих влияние на механические свойства конечного композиционного материала, является природа сил взаимодействия на поверхности раздела между полимерной матрицей и армирующим наполнителем. Это объясняется очень большими значениями такой поверхности (для углепластиков с 60% содержанием углеродного волокна диаметром 7 мкм она составляет более  $5 \cdot 10^4$  см<sup>2</sup>/см<sup>3</sup> материала), а также возможностью протекания на поверхности химических реакций. Этим объясняется большое внимание, уделяемое особенностям физико-механических явлений на границе раздела фаз полимер-наполнитель, и большое число публикаций, посвященных этой теме.

Адсорбция и смачивание являются важнейшими процессами, определяющими возникновение прочной связи на межфазной границе.

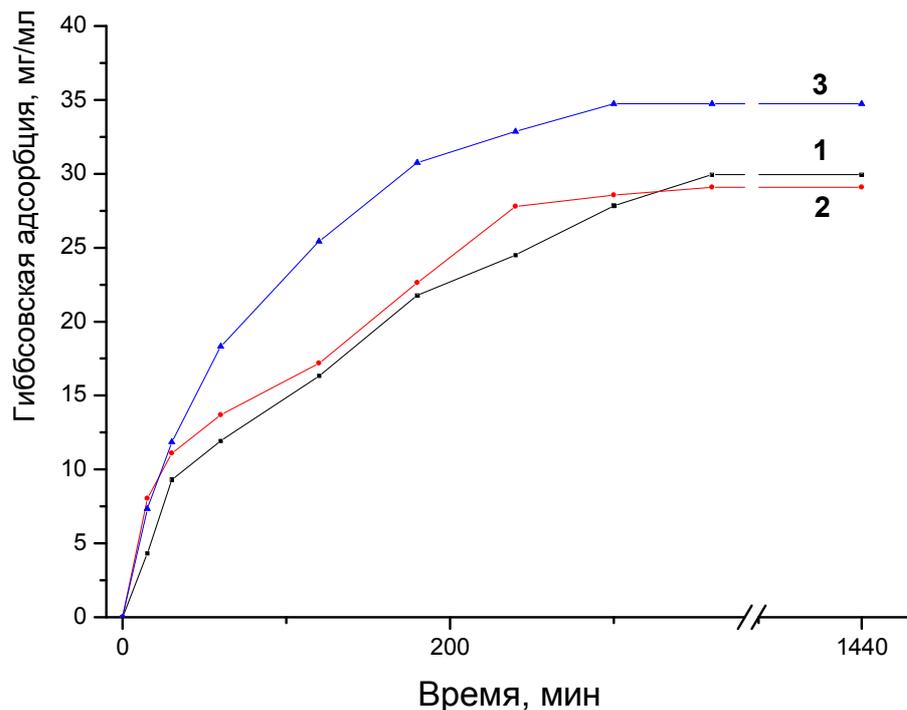
Адсорбционное взаимодействие предшествует смачиванию – процессу вытеснения адсорбированного вещества и образованию связи – химической реакции между адсорбированным компонентом и поверхностью. Протекание данной реакции может привести к образованию химической связи. Химическое взаимодействие приводит к образованию энергетически более прочной связи в сравнении с физическим взаимодействием при смачивании, которое обусловлено сильно локализованными межмолекулярными дисперсионными силами.

Оценка адсорбции позволяет судить о взаимодействии в системе «связующее-волокно», которое оказывает влияние на физико-механические и эксплуатационные свойства композиционного материала.

Одним из критериев оценки совместимости (взаимодействия) полимерной матрицы и углеродного волокна Torayca T700S была выбрана Гиббсовская адсорбция ( $\Gamma$ ) связующего в растворе на волокне. В качестве раствора сравнения использовался ацетон.

Для всех исследуемых систем  $\Gamma > 0$ , что говорит о концентрировании вещества в поверхностном слое и проявлении поверхностно-активных свойств связующим.

На рис.12 представлена изотерма Гиббсовской адсорбции для связующих OL и OLDEN.



**Рис. 12.** Изотерма адсорбции для связующих: 1 – OL; 2 – полное замещение ЭД-20 на D.E.N 425 в составе OL; 3 – OLDEN.

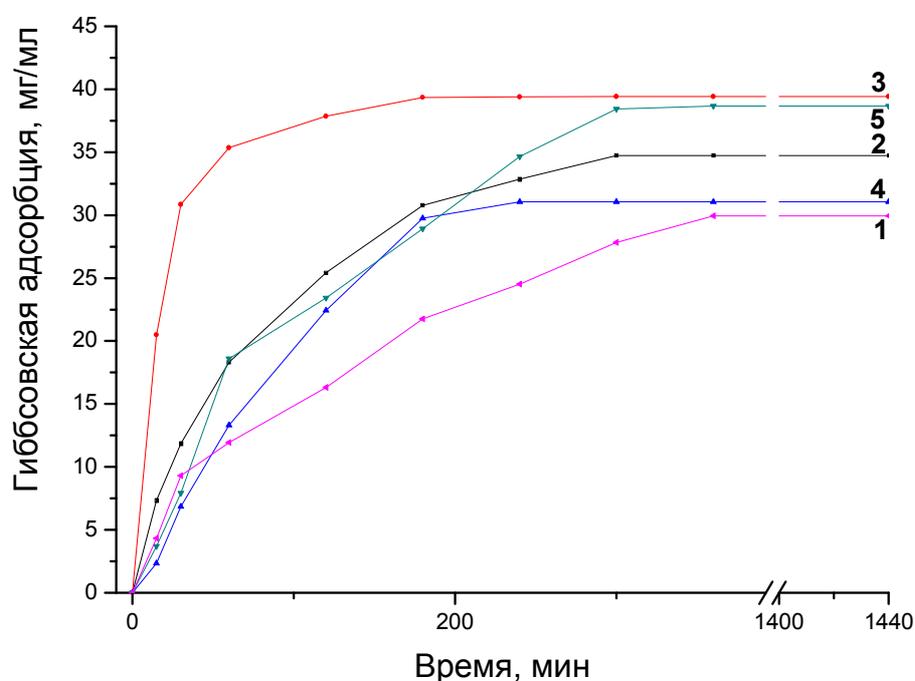
Как видно из рис.12 сочетание в составе связующего двух эпоксидных олигомеров позволяет повысить адсорбцию в сравнении с моноолигомерными системами. Вероятно, это связано с принципом заполнения, когда сочетание более

крупных и более жестких (за счет большого количества ароматических ядер) молекул эпоксиноволачного олигомера с меньшими по размеру и более гибкими молекулами эпоксидианового олигомера приводит к более полной сорбции. Данный факт увеличения адсорбции связующего волокном дополнительно указывает на верный выбор олигомера.

Стоит отметить, что адсорбция молекул эпоксиноволачного олигомера протекает быстрее. Это может объясняться взаимодействием с реакционными группами на поверхности волокна, более высокой поверхностной активностью D.E.N 425 в сравнении с эпоксидиановым олигомером ЭД-20.

Интересной представляется оценка влияния модифицирующих добавок на адсорбционное поведение связующего. На рис. 13 представлена изотерма Гиббсовской адсорбции для модифицированных систем.

Так, введение МЗ несколько уменьшает адсорбционное взаимодействие между полимером и волокном. Однако данная система относительно быстро достигает адсорбционного равновесия.



**Рис. 13.** Изотермы Гиббсовской адсорбции для связующих: 1 – OL; 2 – OLDEN; 3 – OLDEN+M1; 4 – OLDEN+M3; 5 – OLDEN+M2

Как видно из рис. 13, введение М1 и силоксана, напротив, повышает величину Гиббсовской адсорбции. Однако М1 способствует более быстрому росту величины адсорбции и установлению равновесия. Данные факты свидетельствуют о проявлении этими модификаторами поверхностно-активных свойств. К примеру, из литературы известно о применении оксосоединений в качестве неионных поверхностно-активных веществ, а также их существенная роль в процессах регулирования межфазных взаимодействий [290, 291]. Вероятно, М1 полностью адсорбируется волокном из раствора. Данный циклокарбонат является полярным соединением, что также может объяснять его влияние на адсорбционное взаимодействие.

В силу особенностей метода невозможным представляется оценка адсорбционного взаимодействия систем, модифицированных наночастицами.

Наряду с адсорбционным взаимодействием в работе изучены параметры, характеризующие смачивание волокна связующим.

Смачивание является начальным этапом формирования поверхности раздела в композиционном материале. С точки зрения получения высокопрочных композиционных материалов, обеспечение хорошего смачивания поверхности армирующего наполнителя является необходимым фактором. Преждевременное разрушение может быть обусловлено недостаточным смачиванием армирующего компонента полимером или его ухудшением во время эксплуатации. Существенное влияние процессов смачивания на возможность упрочнения полимеров армирующими наполнителями не раз отмечал в своих работах Ю.С. Липатов [292] и другие исследователи.

Энергетические соотношения на поверхности раздела в значительной степени определяют характер смачивания. Процесс смачивания у полимеров, в отличие от низкомолекулярных жидкостей, связан с изменением конформации цепей и, следовательно, с дополнительным расходом энергии [293]. Однако рельеф таких поверхностей также играет определенную роль во взаимодействии жидкого полимера с армирующим наполнителем. Возможным является и

образование химической связи связующего с наполнителем через взаимодействие с аппретом в случае аппретированного волокна.

Хорошо известно, что вязкость жидкой полимерной фазы, а также поверхностное натяжение жидкого полимера на границе с воздухом влияют на процесс смачивания, а, точнее, скорость установления равновесия на поверхности раздела. Отказ от использования большого количества растворителей в процессе получения препрегов заставил нас оценить величину вязкости и поверхностного натяжения связующих.

Поверхностное натяжение и краевой угол смачивания являются важными технологическими характеристиками, поскольку низкие значения краевого угла смачивания могут предопределять хорошие показатели адгезии, а низкие значения поверхностного натяжения улучшают смачивание поверхности наполнителя и диффузию связующего в межволоконное пространство.

Методом погруженной пластины Вильгельми определяли величины межфазного натяжения ( $\gamma$ ) на границе раздела «связующее – армирующее волокно». Результаты исследования представлены в табл. 8. Как видно, связующее OLDEN имеет поверхностное натяжение на 10% ниже, чем связующее OL. Это может быть обусловлено меньшим поверхностным натяжением ЭНО, входящего в состав OLDEN, в сравнении с ЭД-20.

Все используемые модификаторы приводят к снижению поверхностного натяжения (табл. 8). Наиболее значительное влияние на величину поверхностного натяжения оказывает введение М1 в состав связующего. Введение нанонаполнителей способствует дополнительному снижению поверхностного натяжения у модифицированных систем.

**Табл. 8.**

Значения поверхностного натяжения для исследуемых систем.

Связующее	Поверхностное натяжение $\gamma \cdot 10^{-3}$ н/м
OL	71
OLDEN	64
OLDEN +M3	60

OLDEN +M2	58
OLDEN +ОБ	57
OLDEN +M1	53
OLDEN +M1+УНТ	52

Смачивающую способность оценивали методом «малой» капли [268] по значениям краевых углов смачивания, измеренных с помощью катетометра КМ-8 с микрометрической насадкой. Малые размеры капли обеспечивают возможность быстрого установления равновесия, а также позволяют пренебречь гравитационными силами. Полученные данные представлены в табл. 9.

Табл. 9.

Значения краевого угла смачивания для исследуемых систем.

Связующее	$\theta$ , град
OL	46
OLDEN	37
OLDEN+M3	35
OLDEN+M2	30
OLDEN+ОБ	33
OLDEN+M1	28
OLDEN+M1+УНТ	25

Методы оценки краевых углов смачивания по параметрам капли являются весьма распространенными. Однако, отмечается, что данные методы являются не совершенными в случае определения краевых углов смачивания для углеродных волокон. Наряду с методом «малой» капли в работе был применен гравиметрический метод, основанный на изучении кинетики пропитки наполнителя связующим.

К удобству этого метода можно отнести тот факт, что он позволяет оценивать краевой угол смачивания в том числе в композитах, изготовленных по расплавной технологии, когда статические методы вызывают сложности с поддержкой температуры расплава.

Комплексная нить имеет капиллярно-пористую структуру и относительно большую площадь поверхности, благодаря чему с помощью гравиметрии можно

фиксировать во времени количество связующего, проникающего в межволоконное пространство.

Для анализа закономерностей пропитки углеродного волокна связующим можно воспользоваться общими положениями теории пропитки волокнистых систем жидкостями.

При движении углеволокна через пропиточную ванну пропитка комплексной нити происходит в радиальном направлении от периферии к центру. В идеальном случае пропитка может носить осесимметричный характер. В этом случае зависимость глубины пропитки от времени продолжительности процесса выражается уравнением [294]:

$$r = \left[ R^2 - \frac{\varphi * P * t}{K * \ln R / r_b} \right]^{0,5}, \quad (3.1)$$

где  $r$  - расстояние от поверхности жгута до фронта пропитки;

$R$  – радиус комплексной нити;

$r_b$  - радиус элементарного волокна;

$\varphi$  – коэффициент фильтрации;

$p$  – давление пропитки;

$P = P_p + P_k + P_g$ , где  $P_p$  – давление в растворе,  $P_k$  – капиллярное давление,  $P_g$  – противодействие газа в пористой структуре комплексной нити;

$t$  – время пропитки;

$K$  – коэффициент пористости комплексной нити.

Объем полимера  $V$ , пропитавший жгут, можно выразить как:

$$V = K * l * \pi * (R^2 - r^2), \quad (3.2)$$

где  $l$  – длина жгута, помещенного в раствор/расплав.

Используя приведенные выше уравнения можно выразить зависимость объема полимера в комплексной нити от времени:

$$V = \frac{\varphi * \pi * P * l * t}{\ln R / r_b} \quad (3.3)$$

Принимаем  $P=P_k=\text{const}$  в виду того, что в процессе пропитки обеспечивался свободный выход газов через торцы комплексной нити, соответственно, процесс протекал только под действием капиллярного давления.

Основываясь на теории В.В Дерягина [295], капиллярное давление при пропитке волокна определяется по уравнению:

$$P_k = \frac{2 * \gamma * \cos \theta}{r_b}, \quad (3.4)$$

где  $\gamma$  – поверхностное натяжение раствора/расплава полимера;

$\theta$  – краевой угол смачивания поверхности волокна.

Тогда после преобразования и подстановки уравнение (3.3) примет вид:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{2 * \varphi * \pi * l * \gamma * \cos \theta}{r_e * \ln R / r_b} \quad (3.5)$$

Выразим коэффициент фильтрации  $\varphi$  через коэффициент проницаемости  $K_p$ . В случае радиальной пропитки данная зависимость будет иметь вид:

$$\varphi = 4K_p / \eta, \quad (3.6)$$

где  $\eta$  – вязкость раствора связующего.

С учетом этого, уравнение (3.5) преобразуется:

$$\frac{\gamma * \cos \theta}{\eta} = \frac{dV}{dt} * \frac{r_b * \ln R / r_b}{8 * \pi * l * K_p}, \quad (3.7)$$

где  $dV/dt$  – скорость пропитки с размерностью  $\text{м}^3 * \text{с}^{-1}$

$\gamma * \eta^{-1} * \cos \theta$  – скорость смачивания.

При  $\theta=0$  скорость смачивания достигает максимального значения и равно отношению  $\gamma/\eta$ .

Соответственно, используя значения поверхностного натяжения, вязкости связующих и геометрических параметров волокна, становится возможным рассчитать величину краевого угла смачивания. Однако в данном случае  $\theta$  будет носить динамический характер, что позволяет более полно охарактеризовать реальные условия пропитки волокна.

Вязкость связующих оценивалась методом ротационной вискозиметрии (табл. 10). На рис. 12 представлена зависимость объема полимера от времени пропитки.

Табл. 10.

Физико-химические свойства исследуемых связующих

Связующее	Температура связующего, К	Вязкость $\eta$ Па*с	Поверхностное натяжение $\gamma \cdot 10^{-3}$ н/м
OL	293	0,226	71
OLDEN		0,106	64
OLDEN +M3		0,185	60
OLDEN +M2		0,238	58
OLDEN +ОБ		0,132	57
OLDEN +M1		0,078	53
OLDEN +M1+УНТ		0,072	52

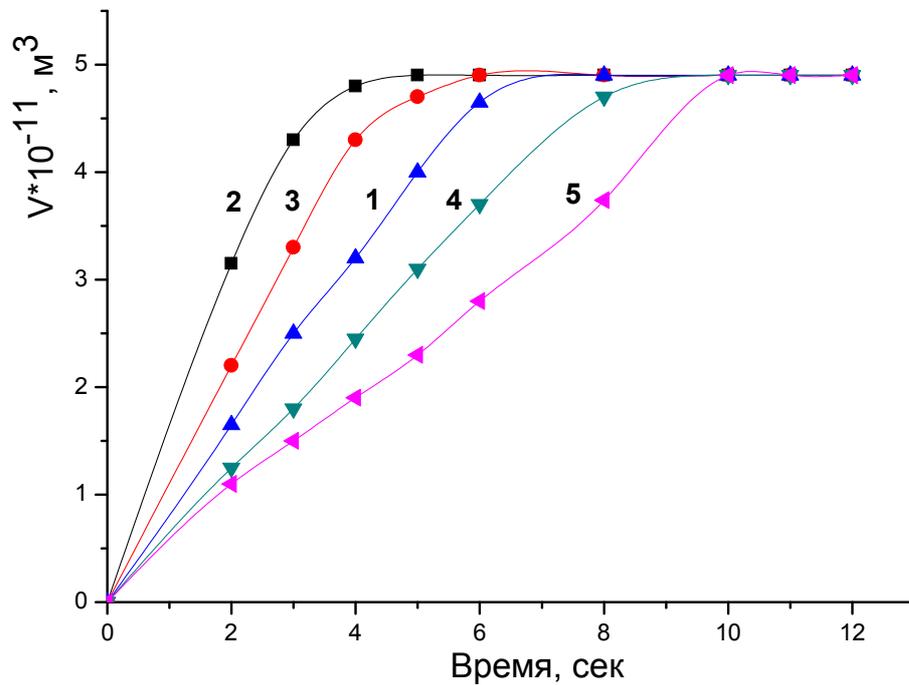


Рис 12. Зависимость объема полимера  $V$  от времени пропитки для систем OLDEN при  $T=23^\circ\text{C}$ : 1 – без модификатора; 2 – M1; 3 – ОБ; 4 – M3; 5 – M2.

Величина динамического краевого угла для различных связующих представлена в табл. 11.

Табл. 11.

Углы смачивания углеродного волокна Torayca T700S, полученные различными методами.

Связующее	Динамический угол смачивания, град	Краевой угол смачивания, град
OL	39	46
OLDEN	30	37
OLDEN +M3	29	35
OLDEN +M2	26	30
OLDEN +ОБ	25	33
OLDEN +M1	20	28
OLDEN +M1+УНТ	21	25

Как видно из табл. 11, величина угла смачивания, полученная по гравиметрическому методу, значительно меньше. Это связано с влиянием сдвигового напряжения при пропитке. На наш взгляд, данный метод более приемлем в виду того, что пропитка не осуществляется в статическом режиме и имеют место напряжения сдвига.

Адгезионные характеристики являются одними из важнейших для композиционных материалов. Изучению адгезионного взаимодействия в системах «полимер-волокно» и методов его определения посвящено множество работ Ю.А. Горбаткиной - признанного авторитета в данной области.

Определение адгезионной прочности соединения «полимерная матрица-армирующее волокно» является весьма сложной задачей.

Целесообразнее всего использовать работу адгезии  $W_a$ . Работа адгезии – термодинамическая величина, отражающая  $\tau_0$  – адгезионную прочность системы «волокно-связующее».

В простом случае работу адгезии можно рассчитать через уравнение Юнга-Дюпре:

$$W_a = \gamma_{LV(CB)} * (1 + \cos\theta), \quad (3.7)$$

где  $\gamma_{LV(CB)}$  – поверхностное натяжение связующего (удельная свободная поверхностная энергия),

$\theta$  – равновесный краевой угол смачивания связующим поверхности волокна.

Также работа адгезии выражается как:

$$W_a = \gamma_{SV(s)} + \gamma_{LV(a)} - \gamma_{SL(a/s)}, \quad (3.8)$$

где  $\gamma_{SV(s)}$  – удельная свободная поверхностная энергия волокна;

$\gamma_{LV(a)}$  - удельная свободная поверхностная энергия полимерного связующего;

$\gamma_{SL(a/s)}$  - удельная свободная поверхностная энергия границы «волокну-связующее» [101].

Однако стоит учитывать, что в процессе отверждения  $W_a$  связующего изменяется за счет протекания различных процессов:

- химических реакций;
- переориентации макромолекул в пространстве;
- возникновения дефектов на межфазной границе;
- изменения состава фаз;
- изменения в поверхностном слое.

В виду этого корректнее использовать при расчетах  $W_a$  отвержденного полимера.

При этом расчет работы адгезии удобнее всего проводить через ряд выражений, основанных на различных приближениях уравнений молекулярной теории смачивания:

$$W_a = 2 * ((\gamma_{SV(s)}^d * \gamma_{SV(a)}^d)^{1/2} + (\gamma_{SV(s)}^p * \gamma_{SV(a)}^p)^{1/2}), \quad (3.9)$$

- где надстрочные индексы d и p относятся к полярной и дисперсионной компонентам удельной свободной поверхностной энергии.

Компоненты удельной свободной поверхностной энергии волокна и отвержденного связующего в данной работе определялись двухжидкостным методом путем решения системы уравнений:

$$\{(1+\cos\theta_{L1})\cdot\gamma_{LV(1)}=2\cdot(\gamma_{LV(1)}^d\cdot\gamma_{SV}^d)^{1/2}+2\cdot(\gamma_{LV(1)}^p\cdot\gamma_{SV}^p)^{1/2}\} \quad (3.10)$$

$$\{(1+\cos\theta_{L2})\cdot\gamma_{LV(2)}=2\cdot(\gamma_{LV(2)}^d\cdot\gamma_{SV}^d)^{1/2}+2\cdot(\gamma_{LV(2)}^p\cdot\gamma_{SV}^p)^{1/2}\}$$

где  $\theta_{L1}$  и  $\theta_{L2}$  – краевые углы смачивания тестовых жидкостей поверхности отвержденного связующего,  $\gamma_{LV(1)}^d$ ,  $\gamma_{LV(1)}^p$ ,  $\gamma_{LV(2)}^d$  и  $\gamma_{LV(2)}^p$  – полярная и дисперсионная составляющие поверхностного натяжения тестовых жидкостей.

В качестве тестовых жидкостей для определения удельной свободной поверхностной энергии и ее компонент для отвержденного связующего нами использовалась вода и этиленгликоль, для которых значения полярной и дисперсионных составляющих известны (табл. 2) [101].

Удельная свободная поверхностная энергия  $\gamma_{SV}$ , ее полярная  $\gamma_{SV}^p$  и дисперсионная  $\gamma_{SV}^d$  компоненты для углеродного волокна Torayca T700S приведены в работе [101] (табл. 12).

Таблица 12

Удельная свободная поверхностная энергия углеродного волокна Torayca T700S

Волокно	$\gamma_{SV}^d$	$\gamma_{SV}^p$	$\gamma_{SV}$
Torayca T700S	9	43	52

Работа когезии волокна:

$$W_k=2\cdot\gamma_{SV} \quad (3.11)$$

В случае Torayca T700S работа когезии составит:

$$W_k=104 \text{ мДж/м}^2$$

В таблице 13 представлены энергетические характеристики поверхности отвержденного связующего в зависимости от модификаторов.

Таблица 13

Энергетические характеристики отвержденных связующих

Связующее	$\gamma^d$ SV(a)	$\gamma^p$ SV(a)	$\gamma^S$ V(a)
OL	17	12	29
OLDEN	19	14	33
OLDEN +M3	18	18	36
OLDEN +M2	18	20	38
OLDEN +ОБ	19	19	38

OLDEN +M1	18	21	39
OLDEN +M1+УНТ	19	22	41

Введение модификаторов в систему увеличивает удельную свободную поверхностную энергию связующего и уменьшает краевые углы смачивания водой ( $58^{\circ}$ - $74^{\circ}$ ) и этиленгликолем ( $51^{\circ}$ - $39^{\circ}$ ). Уменьшение краевых углов смачивания, очевидно, связано с увеличением полярной компоненты  $\gamma_{SV(a)}^p$ .

Введение M1 значительно увеличивает  $\gamma_{SV(a)}$ , что, возможно, связано с его полярной природой. Дисперсионная компонента  $\gamma_{SV(a)}^d$  при модификации изменяется незначительно.

Эффективность введения модификаторов оценивалась путем сопоставления работы когезии и адгезии. Данные представлены в таблице 14.

Таблица 14.

Значения работы адгезии для отвержденных исследуемых связующих

Связующее	$W_a$ , кДж/м <sup>2</sup>	$W_k - W_a$ , кДж/м <sup>2</sup>
OL	70,17	33,83
OLDEN	75,22	28,78
OLDEN +M3	81,10	22,90
OLDEN +M2	84,11	19,89
OLDEN +ОБ	83,32	20,68
OLDEN +M1	85,56	18,44
OLDEN +M1+УНТ	87,67	16,33

Из приведенных данных можно сделать вывод, что прочность волокна при модификации OLDEN будет максимально реализовываться при совместном введении M1 и УНТ и в относительно меньшей степени при использовании M3. Однако в целом введение модификаторов положительно сказывается на величине работы адгезии.

При известном значении удельной свободной поверхностной энергии волокна  $\gamma_{SV(s)}$  минимальное значение ( $W_k - W_a$ ) соответствует связующему с максимальным значением  $\gamma_{SV(a)}$ , которое может являться критерием выбора модификатора. В случае полярного низкоэнергетического волокна Torayca T700S

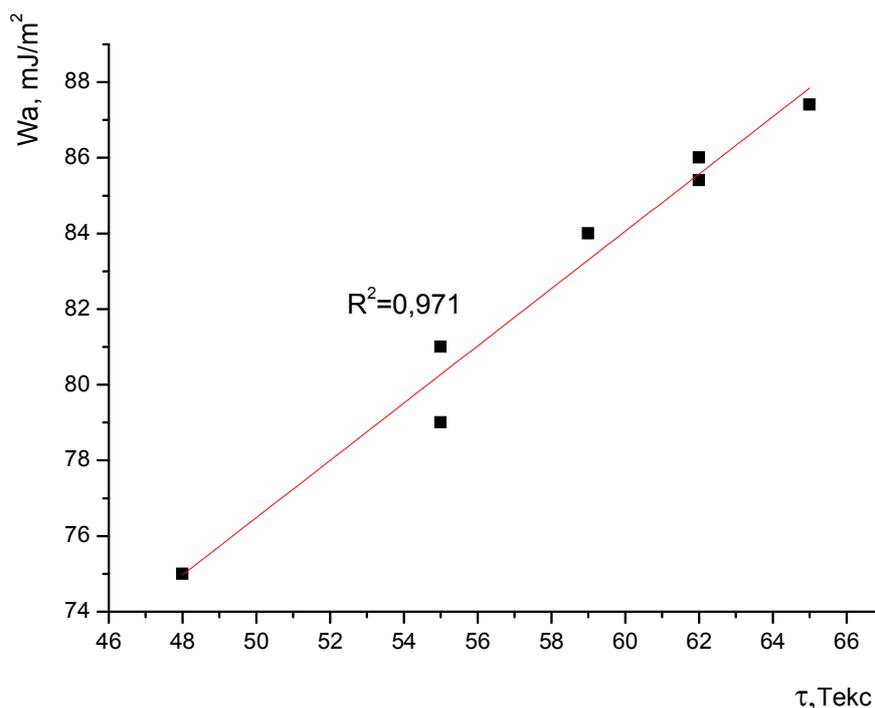
основной вклад в величину  $\gamma_{SV(a)}$ , как видно из выражения (3.9), вносит полярная компонента удельной свободной поверхностной энергии связующего  $\gamma^p_{SV(a)}$ . При ее максимальном увеличении возможна полная реализация прочности волокна, соответствующая  $W_k - W_a(\max) = 0$ . Соответственно, одним из критериев выбора модификатора может быть величина  $\gamma^p_{SV(a)}$  [101].

Полученные данные о работе адгезии хорошо коррелируются с адгезионной прочностью, полученной методом вырва волокна из адгезионной ячейки в виде петли (табл. 15). Отверждение образцов проводили при 170°C в течение 3-х часов. Зависимость адгезионной прочности от работы адгезии представлена на рис. 13 и в табл.15.

Таблица 15

Адгезионная прочность связующих OLDEN.

Связующее	$W_a$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\tau$ , сН/Текс
OLDEN	75,22	48
OLDEN +M3	81,10	55
OLDEN +M2	84,11	59
OLDEN +ОБ	83,32	62
OLDEN +M1	85,56	62
OLDEN +M1+УНТ	87,67	66



**Рис 13.** Зависимость адгезионной прочности ( $\tau_0$ ) от работы адгезии  $W_a$

В заключении необходимо привести сводную таблицу, в которой приведены все межфазные характеристики. Представленные данные являются весьма наглядными (табл. 16).

**Таблица 16**

Межфазные характеристики исследуемых связующих

Связующее	Гиббсовская адсорбция, мг/мл	$\gamma \cdot 10^{-3}$ , н/м	$\theta$ , град	$W_a$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\tau$ , сН/Текс
OL	29,94	71	39	70,17	48
OLDEN	34,74	64	30	75,22	55
OLDEN +M3	31,06	60	29	81,10	59
OLDEN +M2	38,67	58	26	84,11	62
OLDEN +ОБ	-----	57	25	83,32	62
OLDEN +M1	39,43	53	20	85,56	66
OLDEN +M1+УНТ	-----	52	21	87,67	48

Как видно из табл. 16, адгезионные характеристики хорошо сопоставимы с

величиной Гиббсовской адсорбции, данными по смачиванию волокна связующим и поверхностным натяжением. Таким образом, изучено влияние состава связующего на межфазные характеристики. Очевидным является взаимосвязь всех величин. Для дальнейшего сопоставления необходимо изучить зависимость физико-механических характеристик от состава связующего.

### 3.4 ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОТВЕРЖДЕНИЯ

Полученные результаты изменения межфазного взаимодействия под влиянием модификаторов обусловили проведение детальных исследований с целью изучения особенностей взаимодействия модификаторов в процессе отверждения. Детальное изучение процесса отверждения продиктовано тесной связью между режимами переработки КМ и свойствами изделий из них. Изучение и понимание процесса отверждения связующего является важным этапом для разработки и отработки технологии получения композиционных материалов на основе эпоксисодержащих олигомеров и имеет не только практическую, но и научную ценность. Кинетика отверждения эпоксисодержащих олигомеров оказывает существенное влияние на процессы получения оптимального комплекса свойств.

Без знания особенностей отверждения олигомерных систем невозможно установить оптимальные режимы переработки и получать изделия с заданными свойствами.

Исследования реокинетики структурирования позволяют глубже понять особенности поведения олигомерных систем в процессе отверждения.

Для получения кинетической информации целесообразно использовать несколько подходов. Кинетика процесса отверждения в последнее время достаточно широко изучается методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Реокинетический подход, позволяющий регистрировать изменение комплекса характеристик реакционной среды (вязкость, модуль упругости, тангенс угла механических потерь), позволяет получать качественно новую информацию по сравнению с обычной химической кинетикой.

Изучение процесса отверждения в большинстве проводили на системах без наполнителя в виду удобства метода, однако необходимым являлось и определение влияние волокна на протекание процесса.

Установлено, что при комнатной температуре связующее OLDEN имеет вязкость ниже композиции OL. Данный факт обусловлен меньшей вязкостью эпоксисилоачного олигомера в сравнении с эпоксидиановым. Введение модификаторов в систему OLDEN неоднозначно сказывается на изменении вязкости. Так, установлено, что наибольшее влияние на снижение вязкости оказывает модификация циклокарбонатом, а также совместное введение последнего с многостенными углеродными нанотрубками. Известно, что циклокарбонаты могут выступать активными разбавителями эпоксисодержащих систем. Введение МЗ, олигофенилсилоксана и ОБ приводит к повышению вязкости модифицированных связующих в сравнении с исходным составом. Увеличение вязкости в случае введения МЗ связано с высокой вязкостью самого каучука. Повышение вязкости при введении ОБ также наблюда~~лось~~ не только в настоящей работе. В таблице 17 приведены величины вязкости исследуемых систем при комнатной температуре.

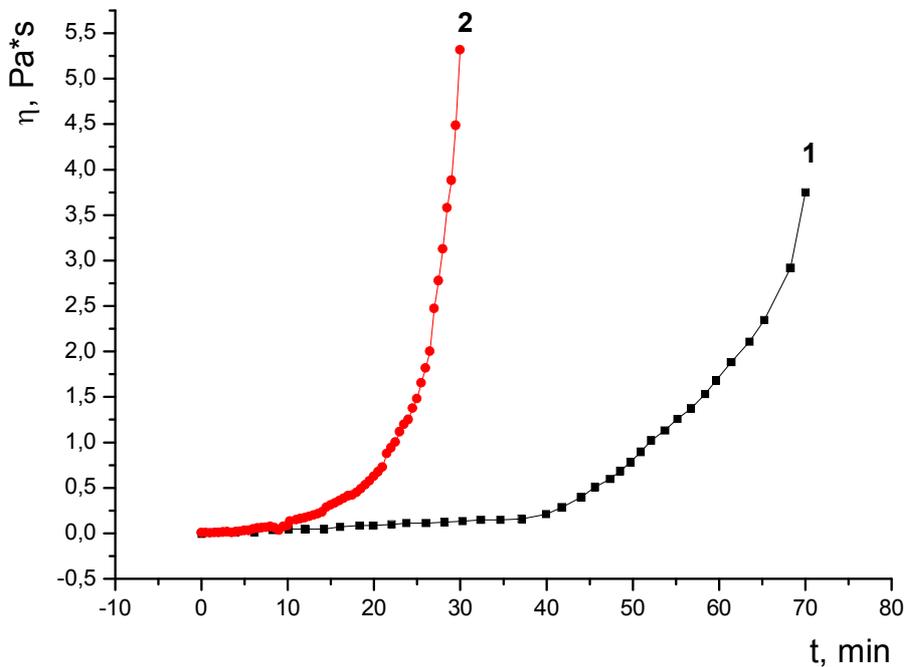
Таблица 17

Вязкость исследуемых систем при комнатной температуре

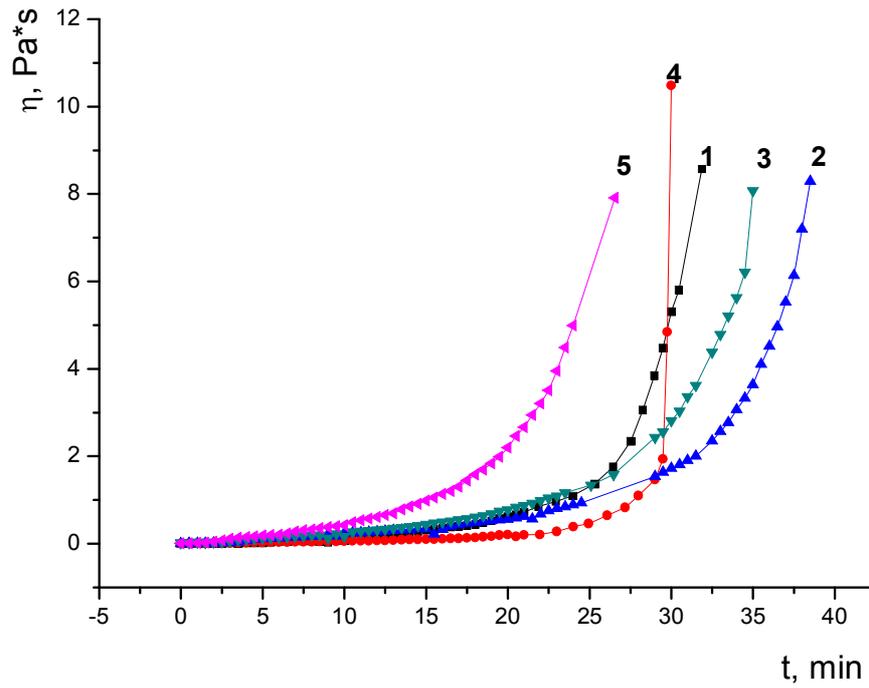
Система	Вязкость при T=22°C, Па*c
OL	0,226
OLDEN	0,106
OLDEN+M3	0,185
OLDEN+M1	0,078
OLDEN+M2	0,238
OLDEN+ОБ	0,132
OLDEN+M2+ОБ	0,171
OLDEN+M1+УНТ	0,072

Известно, что метод ротационной вискозиметрии, позволяющий оценивать реологические свойства в широком диапазоне изменения вязкости, может быть использован вплоть до процесса гелеобразования системы.

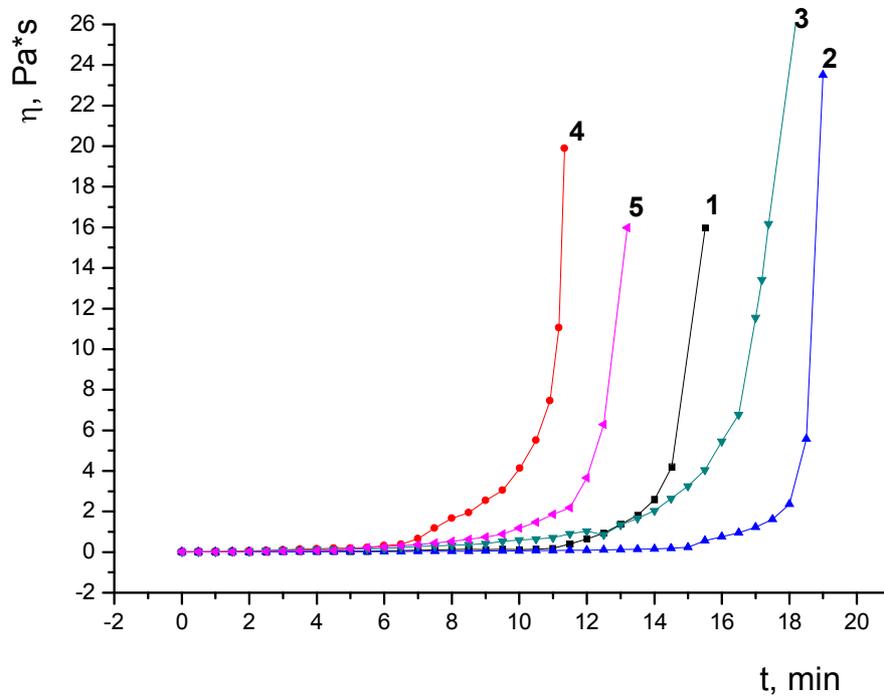
Для всех исследуемых систем получены временные зависимости вязкости при температурах 120°C, 140°C и 160°C (рис. 14-17). Присутствие **эпоксидноволачного** олигомера в целом значительно ускоряет процесс отверждения и меняет характер зависимости вязкости от времени (рис. 14).



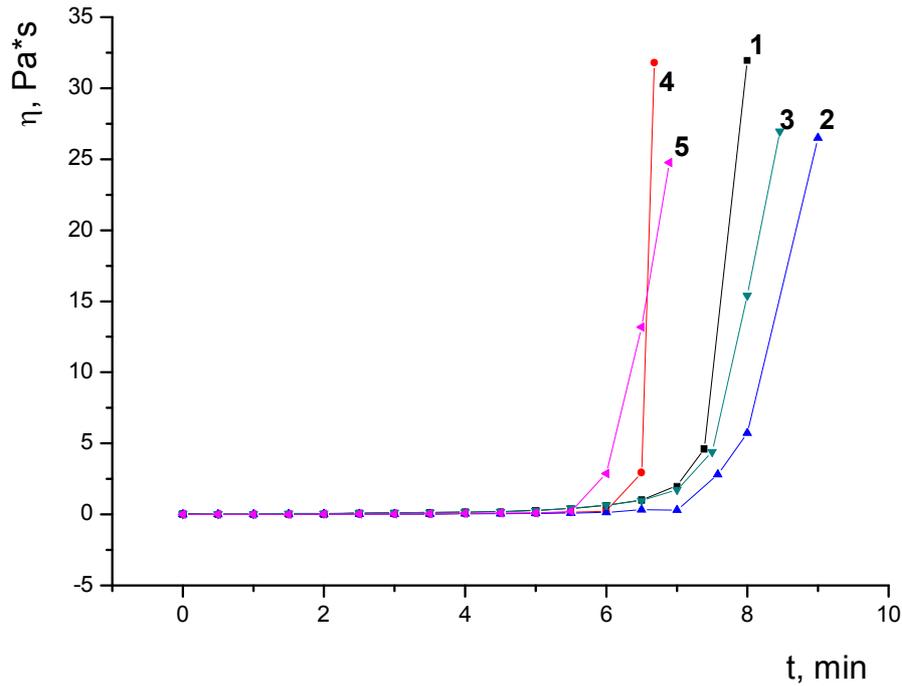
**Рис. 14.** Зависимость вязкости от времени при температуре 120°C для систем: 1 – OL, 2 – OLDEN.



**Рис. 15.** Зависимость вязкости от времени при температуре 120°C для систем OLDEN: 1- OLDEN, 2 –+M3, 3 –+M2, 4- +M1, 5 –+ОБ



**Рис. 16.** Зависимость вязкости от времени при температуре 140°C для модифицированных систем OLDEN: 1- OLDEN, 2 – +M3, 3 – +M2, 4- +M1, 5 – +ОБ



**Рис. 17.** Зависимость вязкости от времени при температуре 140°C для модифицированных систем OLDEN: 1- OLDEN, 2 – +M3, 3 – +M2, 4- +M1, 5 – +ОБ

Как видно из представленных данных, нарастание вязкости вблизи точки гелеобразования при введении циклокарбоната происходит практически мгновенно в отличие от других систем, где изменение вязкости имеет более пологий характер. Это может объясняться иным механизмом структурирования при воздействии модификатора на систему, связанным с определенными химическими процессами сшивания.

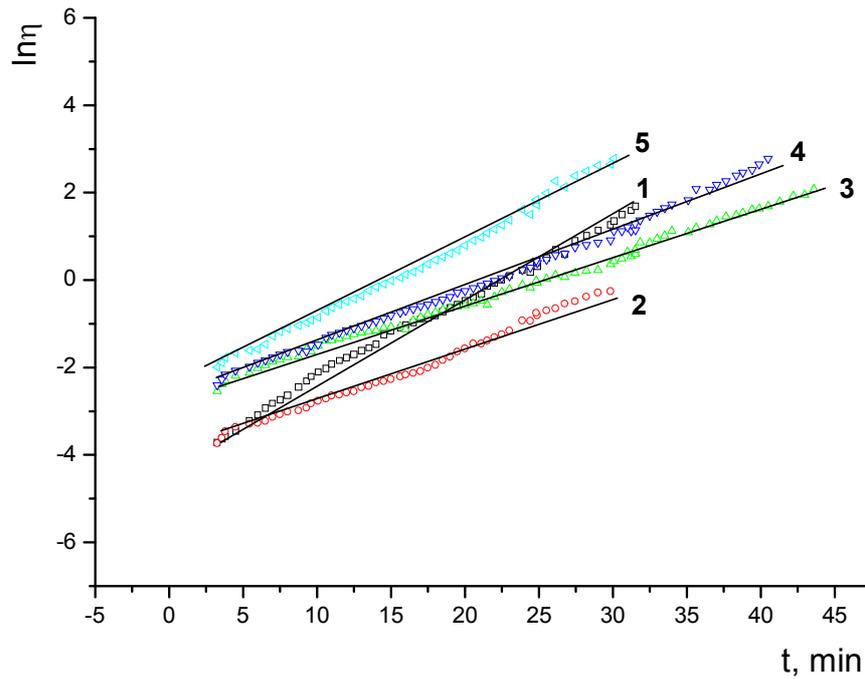
Для всех исследуемых систем изменение вязкости в процессе отверждения может быть адекватно описано экспоненциальным уравнением:

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp(k \cdot t), \quad (3.11)$$

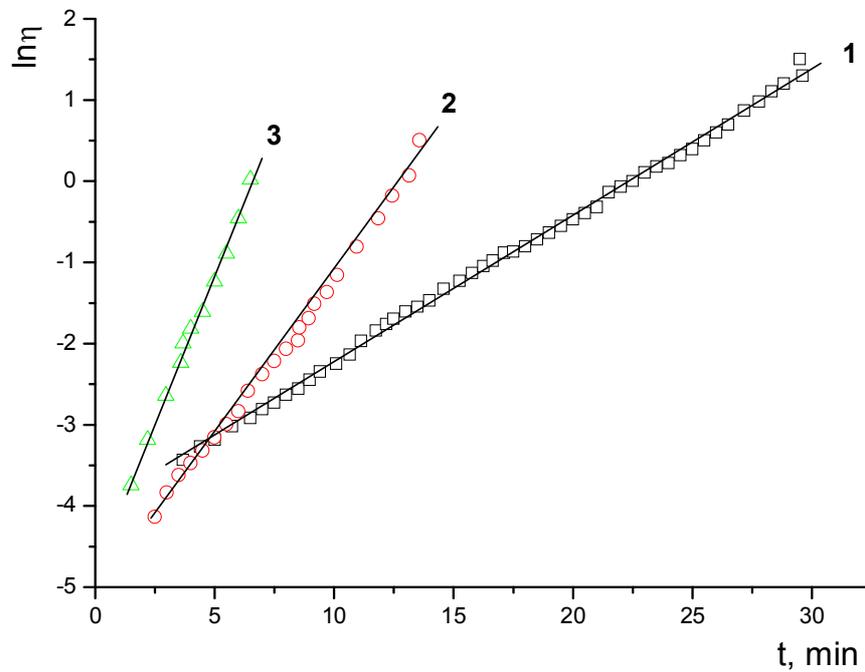
где  $\eta_0$  – начальная вязкость,  $k$  – константа нарастания вязкости.

Значение константы нарастания вязкости определяли графическим способом при линеаризации зависимости (3.11) в полулогарифмических координатах (рис. 18) при различных температурах (рис. 19):

$$\ln \eta = \ln \eta_0 + k \cdot t, \quad (3.12)$$



**Рис. 18.** Зависимость вязкости от времени в координатах уравнения (3.12) для систем OLDEN при 120°C: 1- OLDEN, 2- +M1, 3 - +M3, 4 - +M2, 5 - +ОБ.



**Рис. 19.** Зависимость вязкости от времени в координатах уравнения (3.12) для системы OLDEN при различных температурах: 1 - 120°C, 2- 140°C, 3 - 160°C.

Таблица 18

Значения констант нарастания вязкости для исследуемых систем при различных температурах

Связующее	T, °C	K, с <sup>-1</sup>
OL	120	0,0617
	140	0,2533
	160	0,3251
OLDEN	120	0,1885
	140	0,3581
	160	0,6599
OLDEN +M3	120	0,1024
	140	0,2015
	160	0,5416
OLDEN +M1	120	0,1334
	140	0,5459
	160	0,6048
OLDEN +M2	120	0,1233
	140	0,3024
	160	0,9619
OLDEN +ОБ	120	0,1772
	140	0,5165
	160	0,7627
OLDEN +M2+ОБ	120	0,1634
	140	0,4231
	160	0,8652
OLDEN +M1+УНТ	120	0,1401
	140	0,5049
	160	0,7154

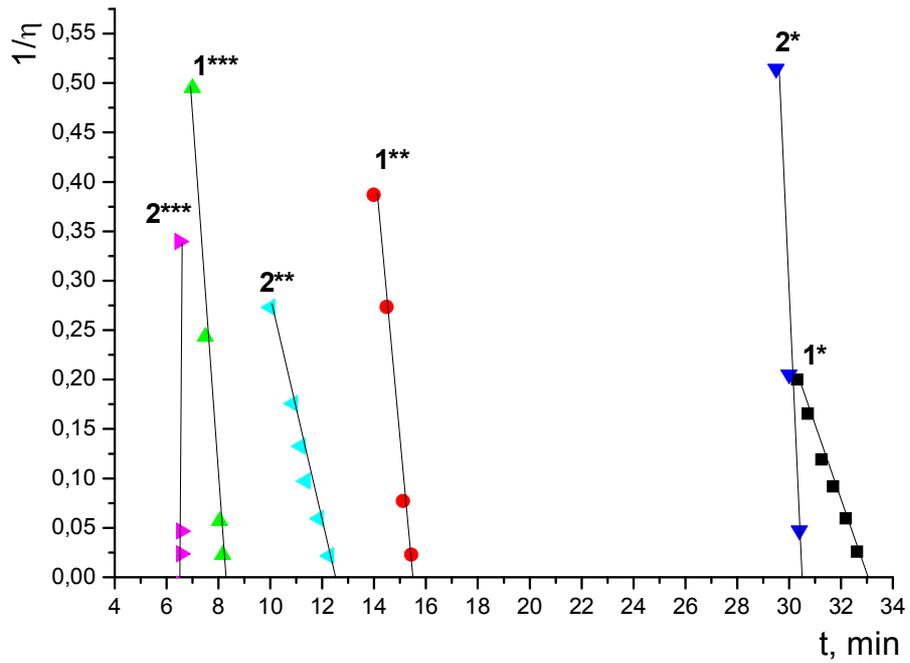
Изменение константы вязкости при увеличении температуры для систем OLDEN происходит монотонно (табл. 18) за исключением композиции OLDEN+M1, для которой разница в значениях константы нарастания вязкости при температурах 140 °С и 160°С незначительна. Системы с эпоксисинволачным олигомером характеризуются большими значениями  $k$  в сравнении с OL, что свидетельствует о возрастании скорости реакции.

Выражение (3.11) удобно для проведения технологических расчетов области переработки материала, однако не позволяет определить истинное время гелеобразования, которое отвечает условию  $\eta \rightarrow \infty$ .

Существуют различные способы определения точки гелеобразования [296, 297, 298, 299, 300, 301–303]. Наиболее удобный и обоснованный метод определения точки гелеобразования заключается в определении максимально возможного значения вязкости системы. Исходя из полученных значений, производится построение зависимости обратной вязкости  $1/\eta$  от времени [304–306] на конечных этапах отверждения. Данная зависимость хорошо аппроксимируется прямой, пересечение которой с осью абсцисс позволяет рассчитать точку гелеобразования (момент достижения вязкости системы бесконечного значения). Авторы работы [307] считают, что определение точки гелеобразования данным методом производится с ошибкой не более 5%.

В настоящей работе время гелеобразования определяли описанным выше методом (рис. 20).

Времена гелеобразования, определенные по данному методу, приведены в табл. 19.



**Рис. 20.** Зависимость обратной вязкости от времени отверждения на заключительных этапах эксперимента при различных температурах: 120°C (\*), 140°C (\*\*), 160°C (\*\*\*); для систем: 1 – OLDEN, 2 – OLDEN+M1.

Таблица 19

Значения времен гелеобразования  $t_{\text{гел}}$ , определенные по методу приведенной вязкости, для исследуемых систем при различных температурах.

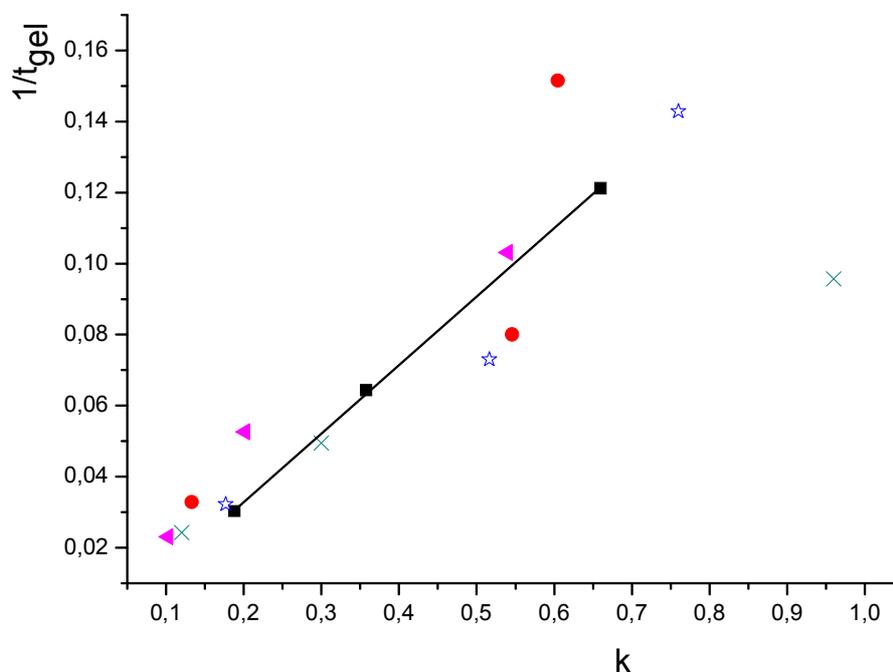
Связующее	T, °C	$t_{\text{гел}}$ , мин
OL	120	73,0
	140	32,5
	160	21,0
OLDEN	120	33,0
	140	15,5
	160	8,1
OLDEN +M3	120	43,4
	140	19,0
	160	9,7
OLDEN +M1	120	30,5
	140	12,5
	160	6,6
OLDEN +M2	120	41,2
	140	20,2
	160	10,5
OLDEN +ОБ	120	31,0
	140	13,7
	160	7,0
OLDEN +M2+ОБ	120	37,5
	140	17,7
	160	8,8
OLDEN +M1+УНТ	120	30,0
	140	11,8
	160	6,0

Из представленных данных видно, что введение в состав связующего ЭНО ускоряет процесс гелеобразования более чем в два раза. Введение силорксана и М3 замедляет процесс отверждения. Добавление наноглины к системе OLDEN+М2 позволяет компенсировать тормозящее влияние силорксана. Быстрее всего точки гелеобразования достигает связующее, модифицированное циклокарбонатом. При этом, чем выше температура, тем интенсивнее проходит процесс отверждения. Совместное введение УНТ и циклокарбоната позволяет несколько ускорить гелеобразование в сравнении с OLDEN+М1. Ускоренное гелеобразование в системе, модифицированной наноглиной, может быть связано с тем, что частицы нанонаполнителя выступают центрами отверждения.

Связь времени гелеобразования и константы нарастания вязкости выражается простой зависимостью, вытекающей из уравнения (3.11):

$$(t_{gel})^{-1} \sim k \quad (3.13)$$

При выполнении данной зависимости все точки должны лежать на одной прямой (рис. 21).



**Рис. 21.** Зависимость обратного времени гелеобразования от константы нарастания вязкости при различных температурах для систем OLDEN: ■ – без модификатора; ● – М1, × – М2; ☆ – ОБ; ◀ – М3.

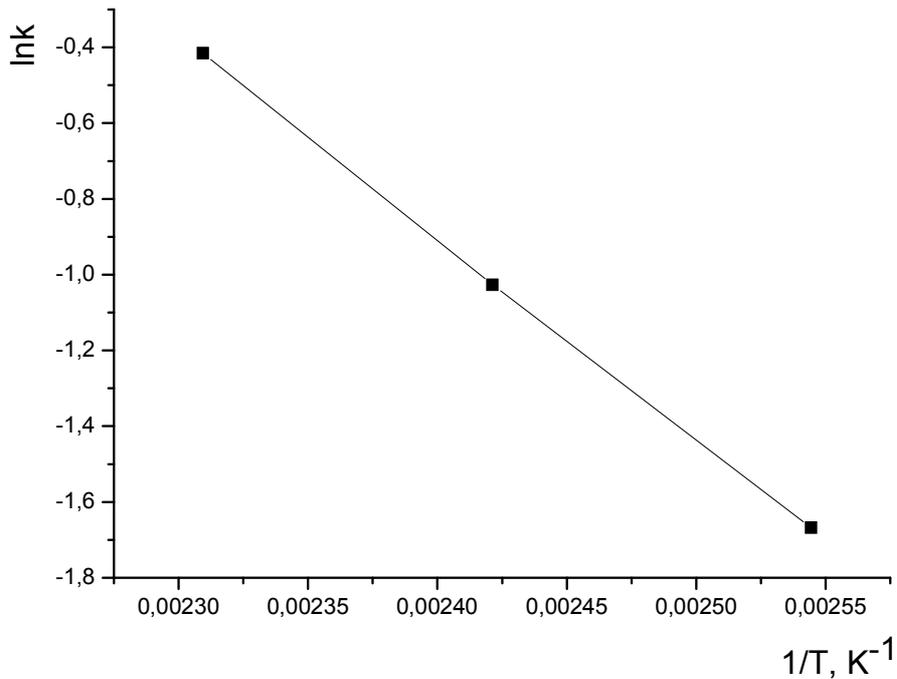
Зависимость константы нарастания вязкости от температуры может быть представлена уравнением Аррениуса:

$$k = k_o \cdot \exp(-E_{эфф}/RT), \quad (3.14)$$

где  $k_o$  – предэкспоненциальный множитель,  $E_{эфф}$  – эффективная энергия активации,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – термодинамическая температура, К.

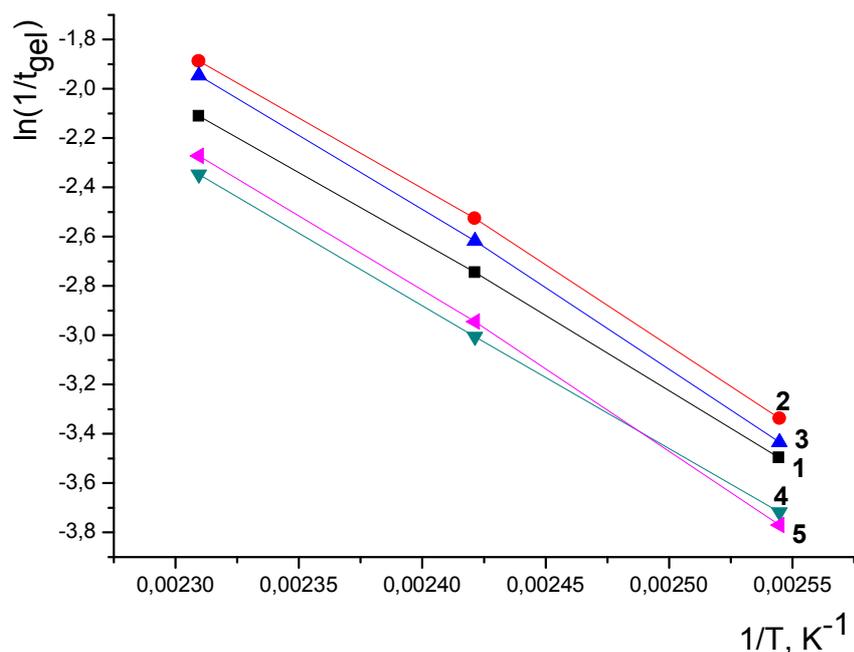
Эффективную энергию активации  $E_{эфф}$  процесса отверждения находили путем логарифмирования уравнения (3.14) (рис. 22):

$$\ln k = \ln k_o - E_{эфф} / RT \quad (3.15)$$



**Рис. 22.** Зависимость константы нарастания вязкости в координатах уравнения Аррениуса для системы OLDEN.

Исходя из зависимости (3.13), вторым способом оценки энергии активации может быть построение аналогичной зависимости по обратному времени гелеобразования (рис. 23).



**Рис. 23.** Зависимость обратного времени гелеобразования в координатах уравнения Аррениуса для систем OLDEN: 1 – без модификатора; 2 – M1; 3 – ОБ; 4 – M2; 5 – M3.

Эффективные энергии активации процесса отверждения, определенные данными способами, представлены в табл. 20.

**Таблица 20.**

Энергия активации процесса отверждения, определенная двумя способами для исследуемых систем при различных температурах.

Система	Энергия активации $E_{эфф}$ , кДж/моль	
	по $k$	по $1/t_{гел}$
OL	68	68
OLDEN	44	49
OLDEN+M3	58	53
OLDEN+M1	54	54
OLDEN+M2	73	48
OLDEN+ОБ	51	52
OLDEN+M2+ОБ	53	54
OLDEN+M1+УНТ	51	50

Как видно из табл. 20, введение ЭНО способствует снижению эффективной энергии активации процесса отверждения связующего. Абсолютное расхождение определенных значений  $E_{эфф}$  лежит в пределах 5 кДж/моль, что согласуется с данными по расхождению значений энергии активации, определенных различными методами [133]. В целом, введение модификаторов одинаково повышает  $E_{эфф}$ .

Известно, что отверждение эпоксисодержащих олигомеров может проходить «гетерогенно» - с образованием частиц микрогеля [308, 309, 310]. Частицы микрогеля могут образовываться как на начальной стадии процесса отверждения, так и в определенный момент. Разделение фаз и образование микрогелевых структур существенно влияет на кинетику процесса отверждения.

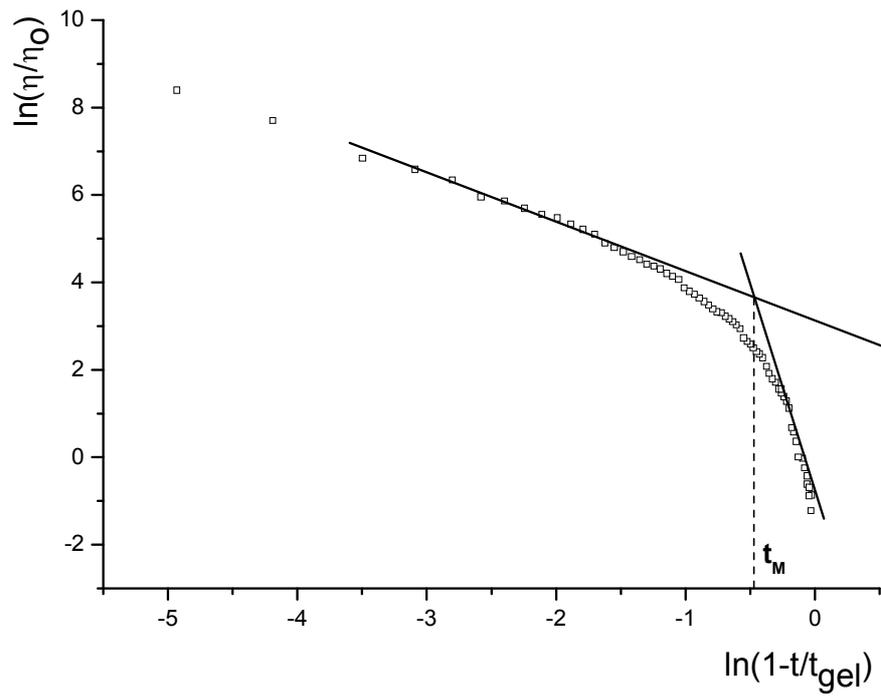
Процесс отверждения вблизи точки гелеобразования может быть описан скейлинговым (перкаляционным) уравнением [311]:

$$\eta/\eta_0 = (1-t/t_{ГЕЛ})^{-b}, \quad (3.16)$$

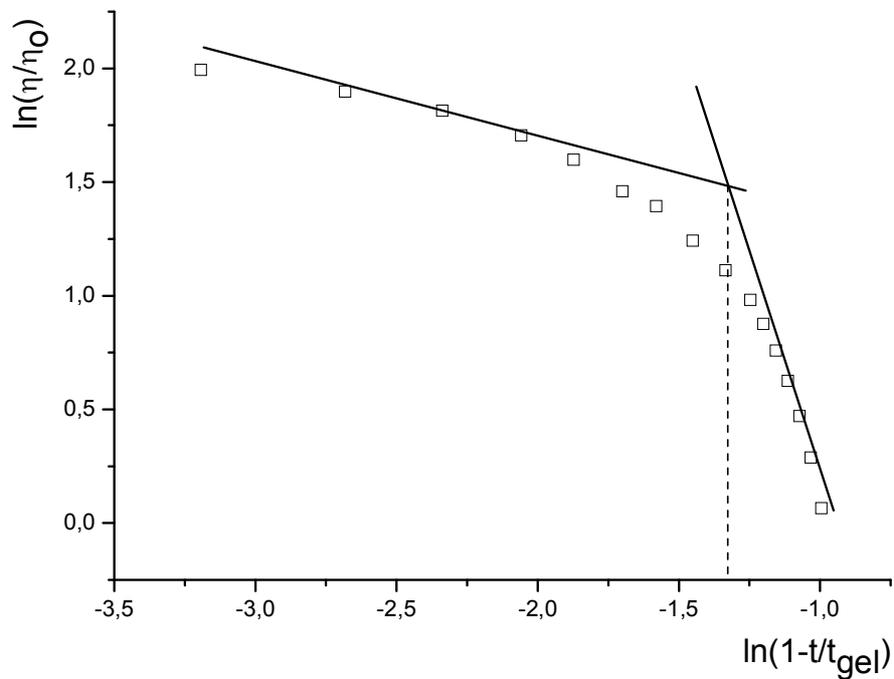
где  $t_{ГЕЛ}$  – время гелеобразования,  $\eta_0$  – начальная вязкость,  $b$  – скейлинговый коэффициент, теоретическое значение которого равно 0,7.

Процесс микрогелеобразования в системе во время процесса отверждения подтверждается наличием излома на кривой зависимости вязкости от времени отверждения в логарифмических координатах  $\ln(\eta/\eta_0)$  от  $\ln(1-t/t_{ГЕЛ})$  уравнения (3.16).

Установлено, что для систем OL и OLDEN изменение вязкости в координатах перкаляционного уравнения (3.16) может быть описано двумя прямыми с различными углами наклона. Соответственно, отверждение данных композиций происходит неоднородно, через стадию микрогелеобразования (рис. 24-34).

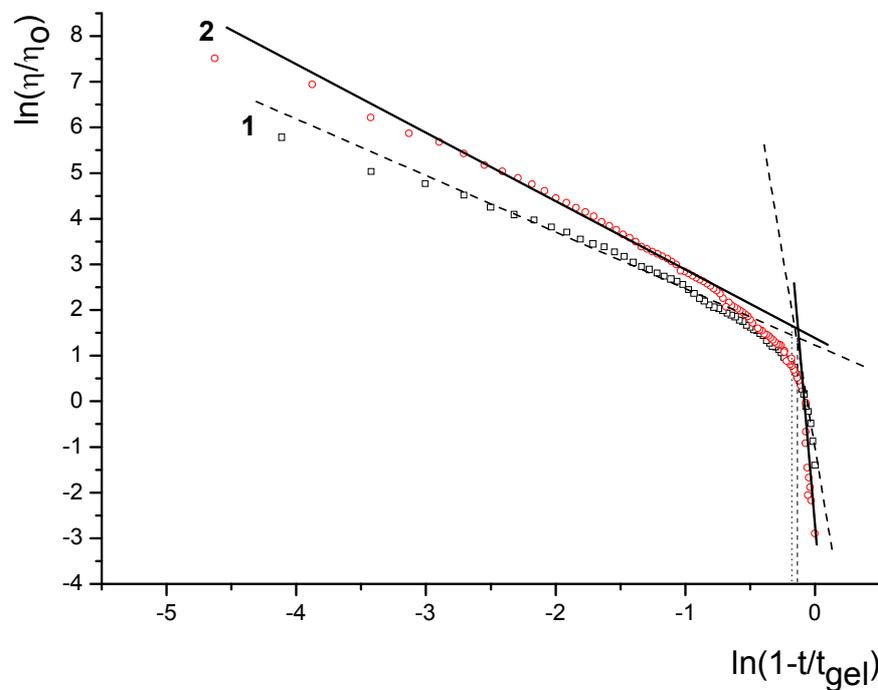


**Рис. 24.** Графическая иллюстрация наличия процесса образования микрогеля для системы OLDEN при  $120^\circ\text{C}$ .

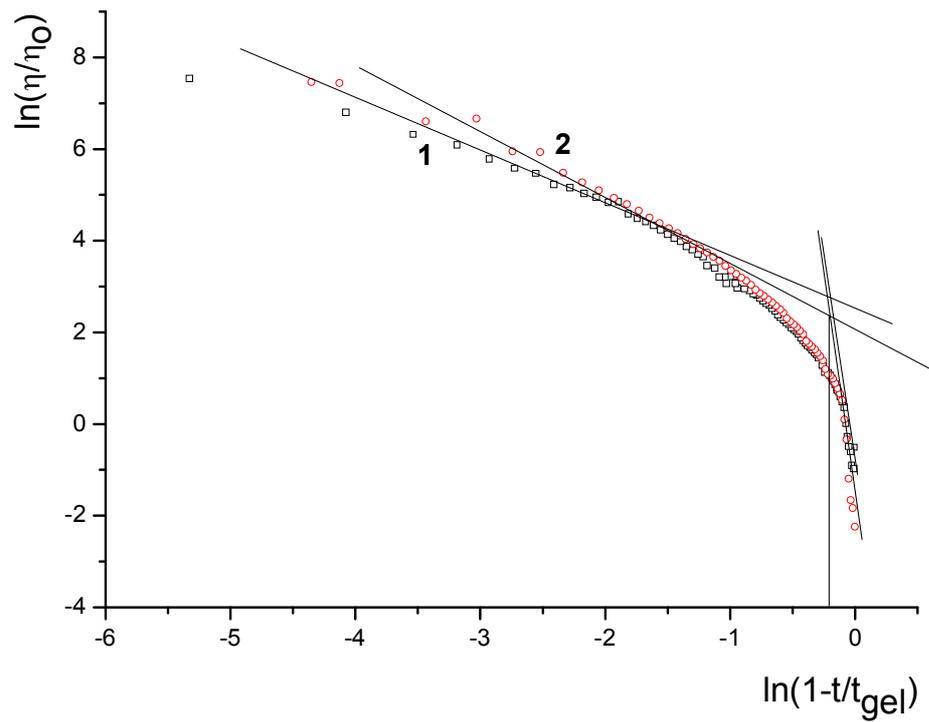


**Рис. 25.** Графическая иллюстрация наличия процесса образования микрогеля для системы OL при  $120^\circ\text{C}$ .

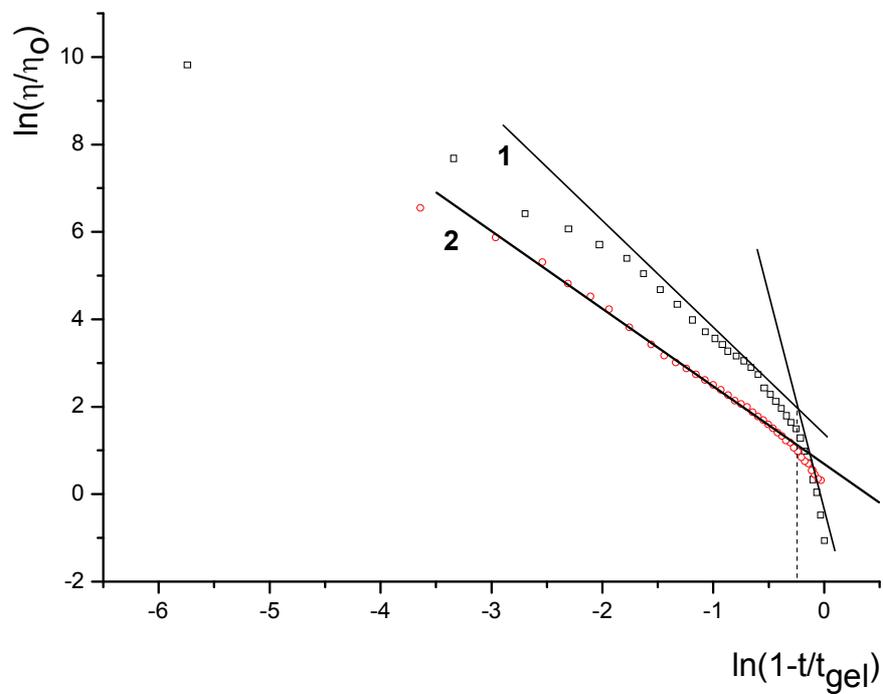
Процесс микрогелеобразования для систем OL и OLDEN наблюдается при всех исследуемых температурах (120°C, 140°C и 160°C). Однако введение модификаторов в OLDEN неоднозначно сказывается на процессе отверждения. Так, добавление к системе циклокарбоната, наноглины или M3 приводит к тому, что при температуре 160°C на кривых зависимости (3.16) в логарифмических координатах не обнаруживается излома, данная зависимость описывается лишь одним линейным участком. Модификация силоксаном не приводит к изменению характера процесса отверждения – микрогель обнаруживается во всем диапазоне исследуемых температур (120-160°C), тогда как при введении M3 процесс микрогелеобразования происходит только при 120°C. Совместное введение M2 и ОБ к системе OLDEN приводит к тому, что при 160°C в системе отсутствует микрогелеобразование. В свою очередь, добавление нанотрубок к системе OLDEN+M1 не оказывает влияния на изменение процесса микрогелеобразования, имея в целом схожие показатели. Времена микрогелеобразования приведены в табл. 21.



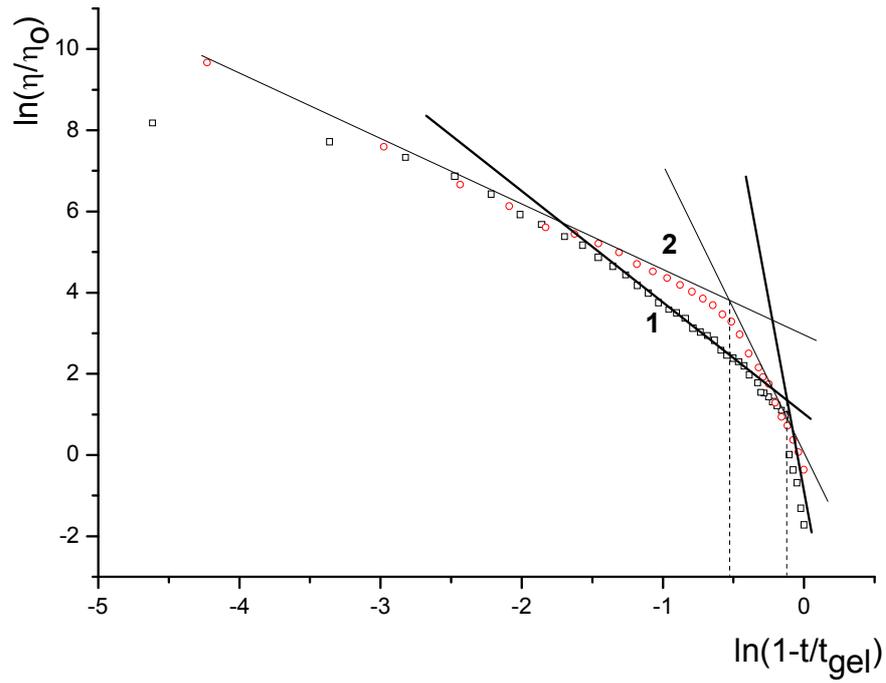
**Рис. 26.** Графическая иллюстрация наличия процесса образования микрогеля для системы OLDEN+M1 (1) и OLDEN+M3 (2) при 120°C.



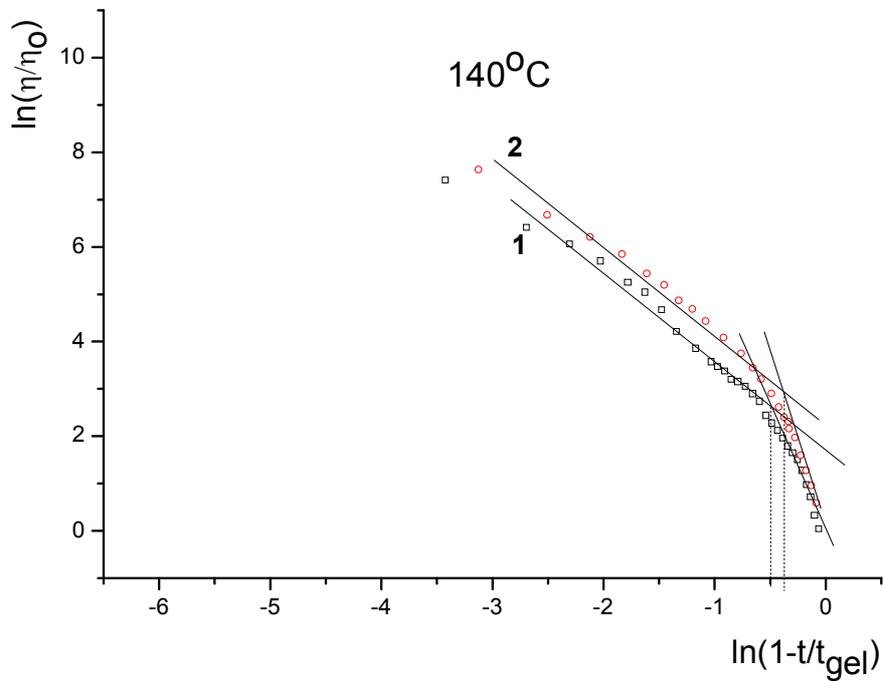
**Рис. 27.** Графическая иллюстрация наличия процесса образования микрогеля для системы OLDEN+M2 (1) и OLDEN+ОБ (2) при 120°C.



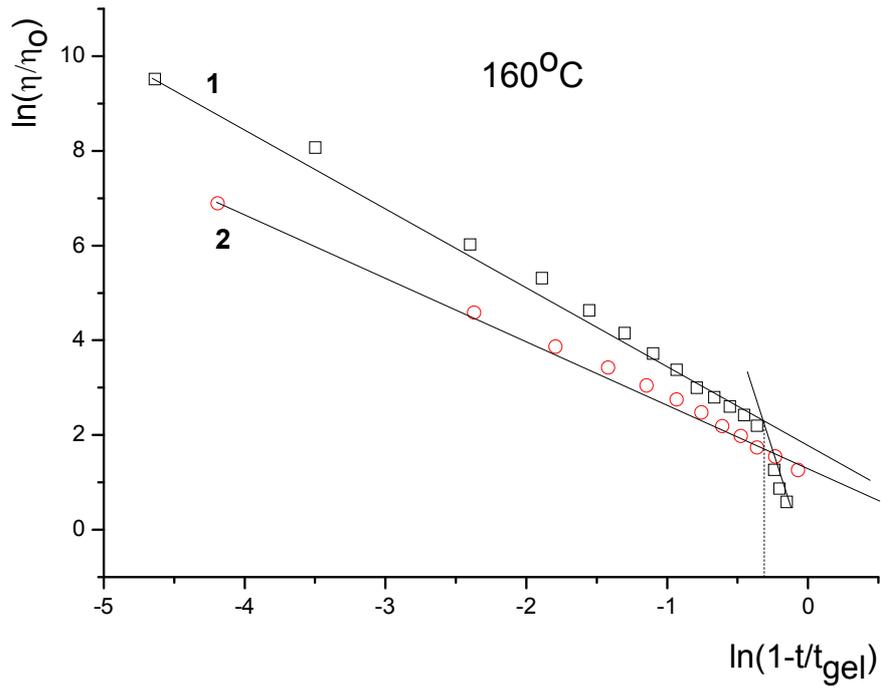
**Рис. 28.** Графическая иллюстрация наличия процесса образования микрогеля для системы OLDEN (1) и OLDEN+M3 (2) при 140°C.



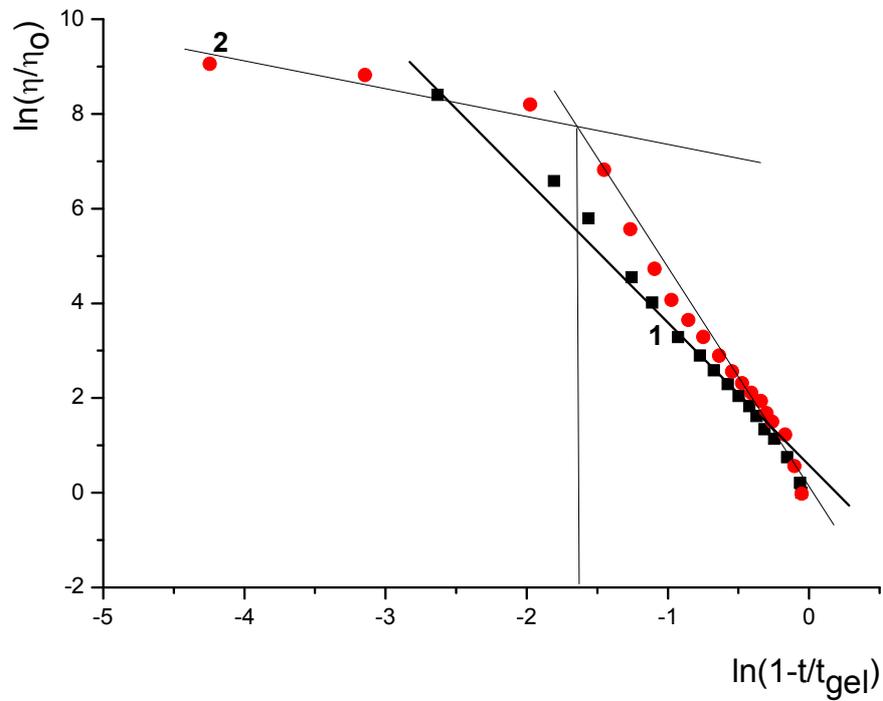
**Рис. 29.** Графическая иллюстрация наличия процесса образования микрогеля для системы OLDEN+M2 (1) и OLDEN+OB (2) при 140°C.



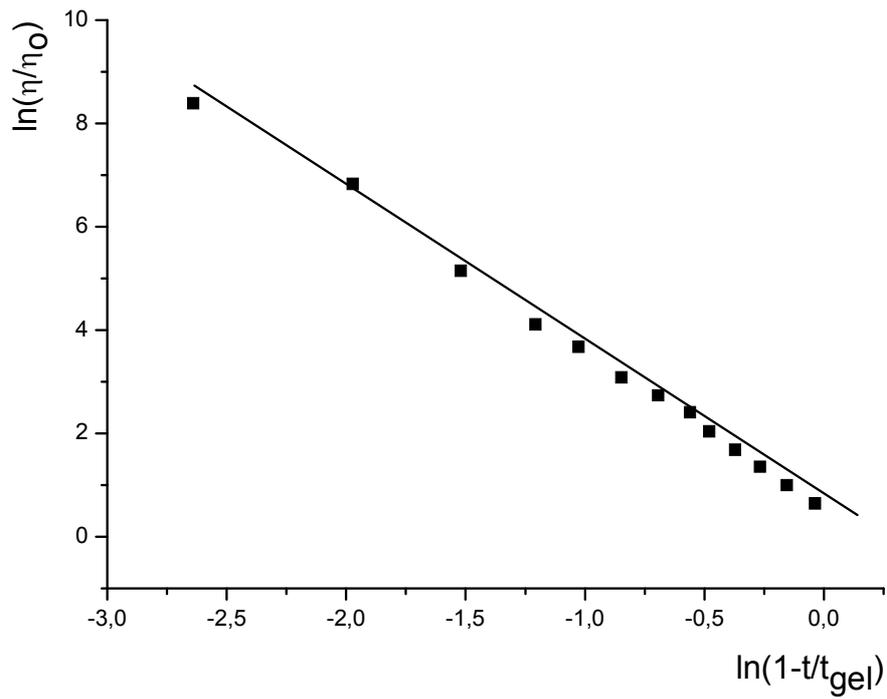
**Рис. 30.** Графическая иллюстрация наличия процесса образования микрогеля для системы OLDEN (1) и OLDEN+M1 (2) при 140°C.



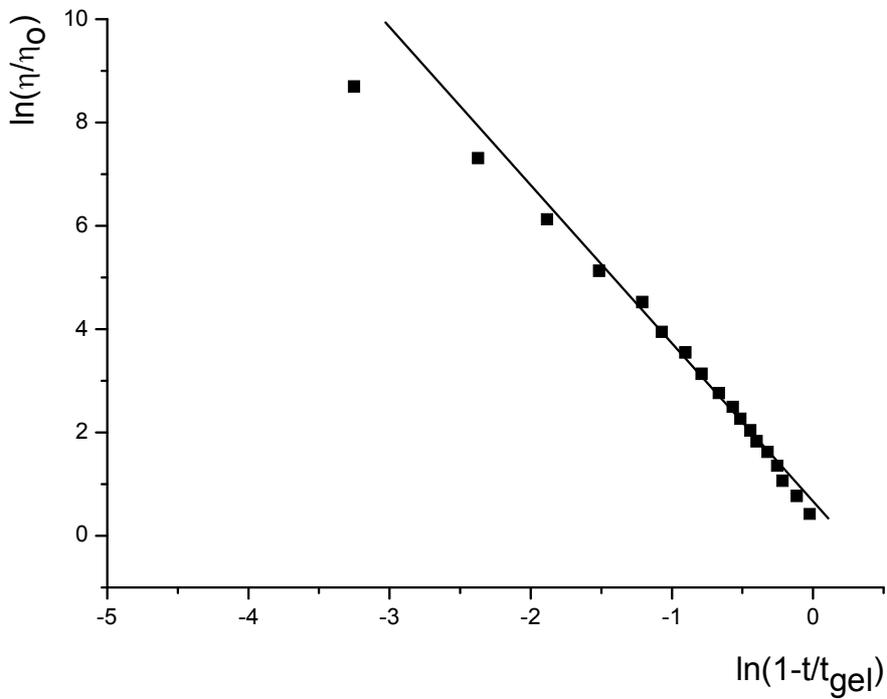
**Рис. 31.** Графическая иллюстрация наличия процесса образования микрогеля для системы OLDEN (1) и OLDEN+M1 (2) при  $160^\circ\text{C}$ .



**Рис. 32.** Графическая иллюстрация наличия процесса образования микрогеля для системы OLDEN+M3 (1) и OLDEN+M2 (2) при  $160^\circ\text{C}$ .



**Рис. 33.** Графическая иллюстрация наличия процесса образования микрогеля для системы OLDEN+ОБ при 160°C.



**Рис. 34.** Графическая иллюстрация наличия процесса образования микрогеля для системы OLDEN+M2+ОБ при 160°C.

Значения времен микрогелеобразования  $t_m$  для исследуемых систем при различных температурах.

Система	T, °C	$t_m$ , мин
OL	120	33,2
	140	20,4
	160	10,6
OLDEN	120	10,2
	140	6,1
	160	2,2
OLDEN+M3	120	5,5
	140	---
	160	---
OLDEN+M2	120	7,7
	140	2,5
	160	8,4
OLDEN+M1	120	4,5
	140	4,7
	160	---
OLDEN+ОБ	120	5,8
	140	5,5
	160	---
OLDEN+M2+ОБ	120	7,1
	140	5,2
	160	---
OLDEN+M1+УНТ	120	4,3
	140	4,2
	160	---

Как видно из данных, приведенных в таблице 21, в случае систем OL и OLDEN время микрогелеобразования монотонно уменьшается с ростом температуры. Однако данная закономерность не характерна для модифицированных систем.

В работах [312, 313] показано, что уравнение (3.16) может описывать поведение системы в процессе отверждения в широком диапазоне. При этом зависимость вязкости от времени вблизи точки гелеобразования хорошо линеаризуется в координатах уравнения (3.16) при различных температурах, позволяя рассчитать значения «скейлингового» коэффициента (табл.22 ).

Установлено, что скейлинговый коэффициент не равен теоретическому значению 0,7. Наиболее близкими к 0,7 значениями скейлингового коэффициента характеризуется система, модифицированная силоксаном. В наиболее широком диапазоне значение скейлингового коэффициента изменяется для системы OLDEN+ОБ. Однако при совместной модификации наноглиной и силоксаном значения  $b$  выравниваются.

Известно, что характер изменения вязкости в процессе отверждения эпокисодержащих олигомеров имеет сложный характер. Кривые зависимости вязкости от времени, построенные в двойных логарифмических координатах, можно разделить на два-три линейных участка, каждый из которых будет подчиняться степенному закону по уравнению Малкина-Куличихина [133]:

$$\eta=(f \cdot K \cdot t)^n, \quad (3.7)$$

где  $f$  – функциональность олигомера,  $K$  – константа скорости реакции,  $t$  – время,  $n$  – константа.

Каждый линеаризованный участок кривой отвечает определенным структурным превращениям. При  $n=1$  идет увеличение молекулярной массы линейных цепей. При  $1 < n < 3,5$  из молекул олигомера, достигших определенной длины, происходит возникновение флуктуационной сетки зацеплений. При  $3,5 < n < 4,5$  до процесса гелеобразования начинает преобладать процесс трехмерного сшивания.

Значения «скейлингового» коэффициента для исследуемых систем  
при различных температурах

<b>Система</b>	<b>T, °C</b>	<b>b</b>
OL	120	0,25
	140	0,28
	160	0,14
OLDEN	120	1,02
	140	1,11
	160	1,74
OLDEN+M3	120	1,18
	140	1,10
	160	1,15
OLDEN+M2	120	0,76
	140	0,79
	160	0,66
OLDEN+M1	120	0,88
	140	0,87
	160	1,17
OLDEN+ОБ	120	0,99
	140	1,68
	160	3,18
OLDEN+M2+ОБ	120	0,78
	140	0,81
	160	0,73
OLDEN+M1+УНТ	120	0,79
	140	0,88
	160	0,99

В данной работе использовалось модифицированное уравнение (3.17) [134]:

$$[\eta(t)]^{1/n} = f \cdot K \cdot t$$

(3.18)

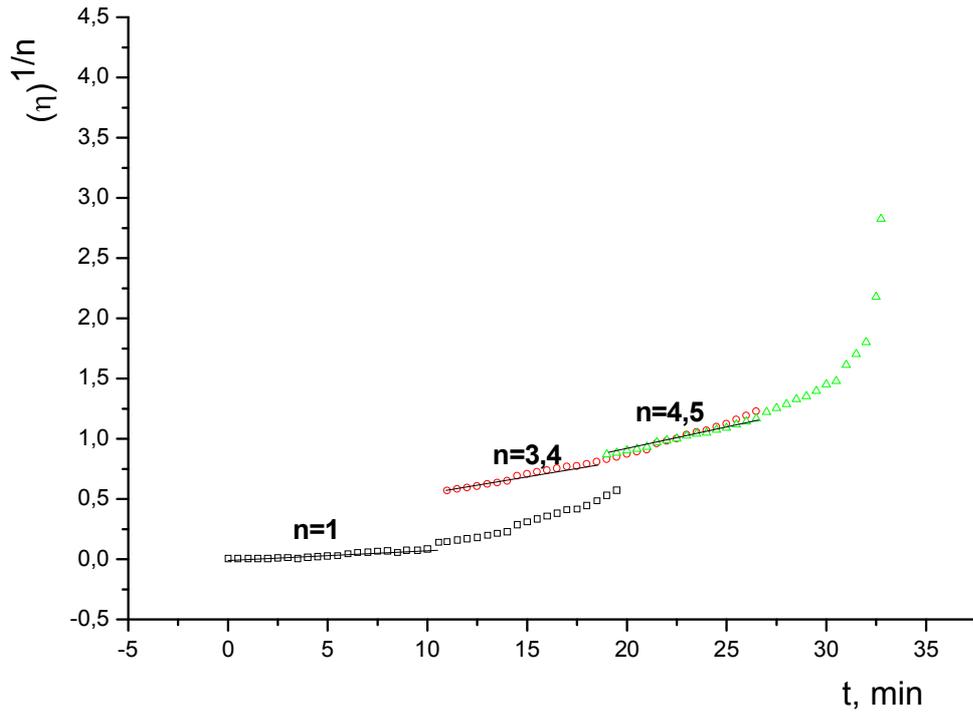
Изменение молекулярной массы и строения молекул отверждаемого олигомера определяют изменение вязкости. Увеличение вязкости с ростом молекулярной массы может быть описано зависимостью [111]:

$$\eta_0(M) = \begin{cases} aM^\alpha & \text{при } M < M_c \\ bM^\beta & \text{при } M \geq M_c \\ cM^\gamma & \text{для разветвленных полимеров} \end{cases}, \quad (3.19)$$

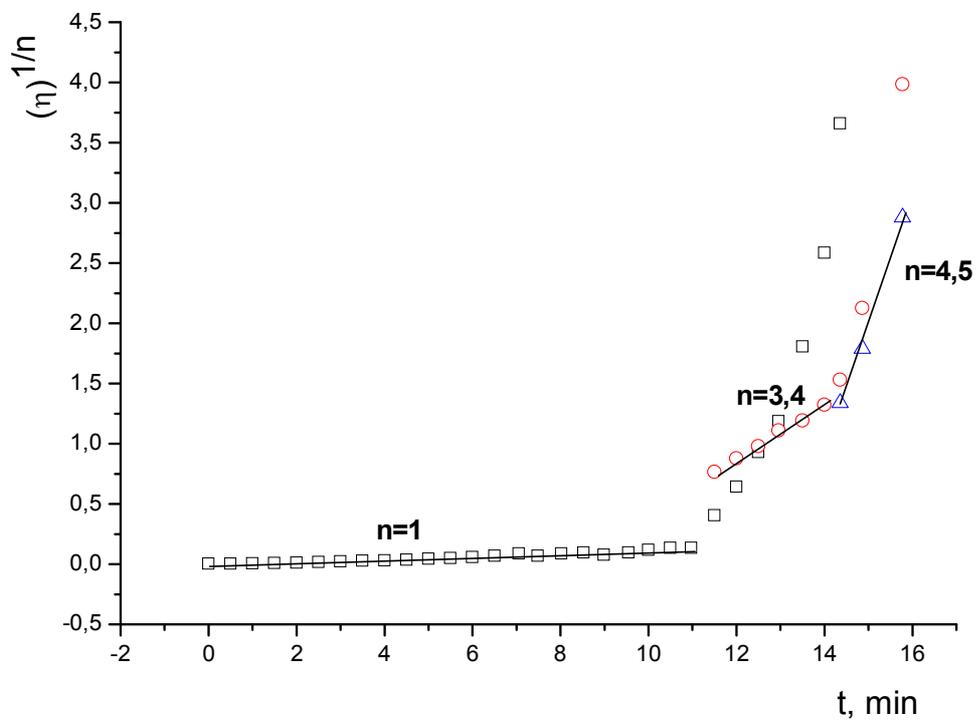
где  $a$ ,  $b$  и  $c$  – индивидуальные константы полимергомологического ряда, величина  $\alpha$  порядка единицы;  $\beta$  – порядка 3,4–3,5;  $\gamma$  – порядка 4,5.

Очевидна взаимосвязь между уравнениями (3.18) и (3.19), которую можно проверить, построив кривые зависимости в координатах  $\eta^{1/n}(t)$  и аппроксимировав их на участках, где  $n=1; 3,4; 4,5$  (рис. 35-40).

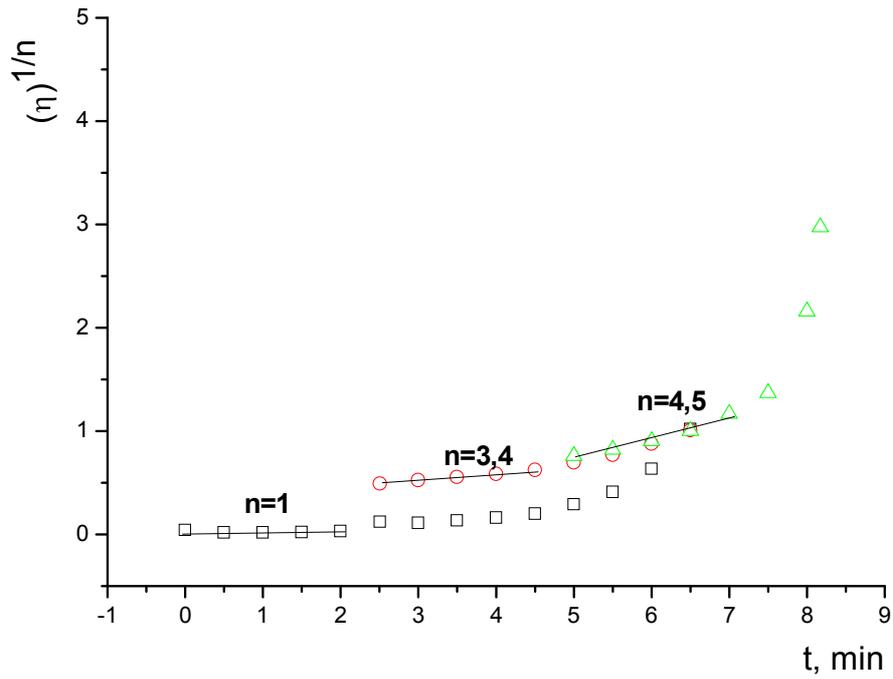
Как видно из рис. 35, каждой из точек перехода соответствует определенное время, соответствующее тому или иному структурному изменению в отверждающейся системе. Весомый интерес представляет сравнение данных времен со временами геле- и микрогелеобразования для исследуемых систем (табл. 23).



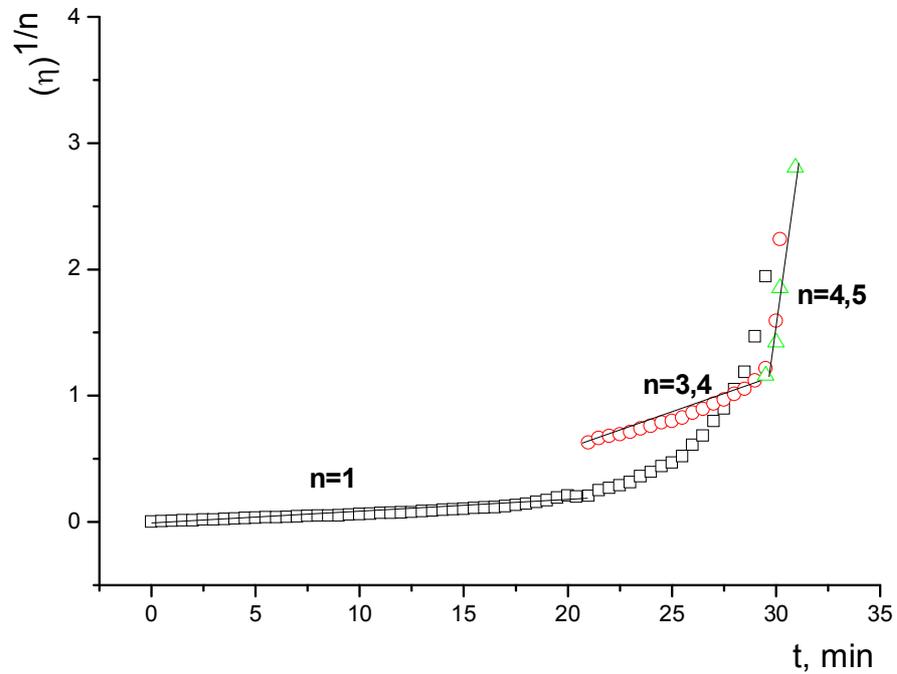
**Рис. 35.** Зависимость вязкости от времени в координатах уравнения (3.8) для системы OLDEN при 120°C



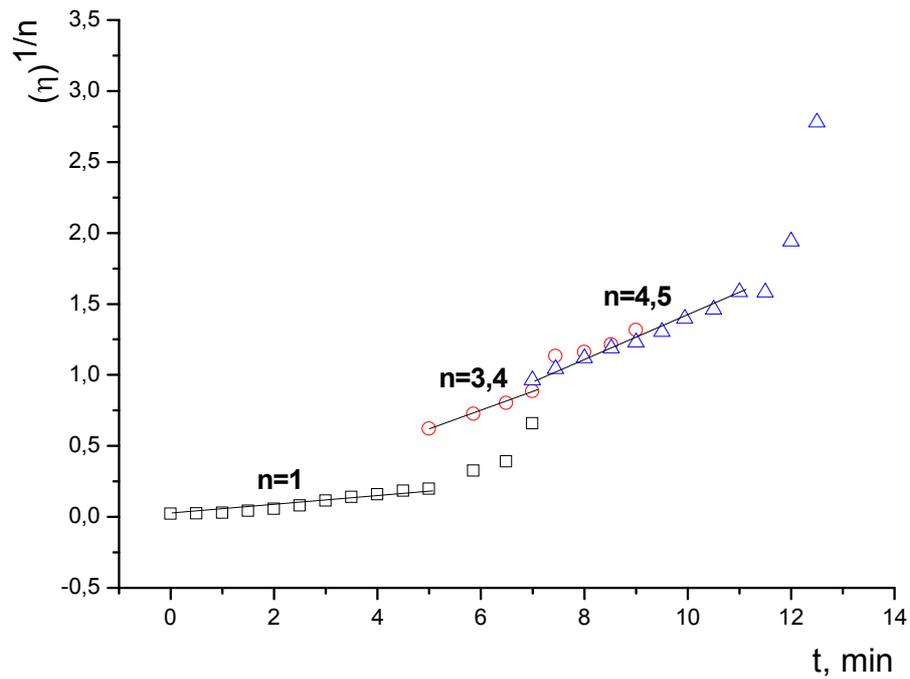
**Рис. 36.** Зависимость вязкости от времени в координатах уравнения (3.8) для системы OLDEN при 140°C



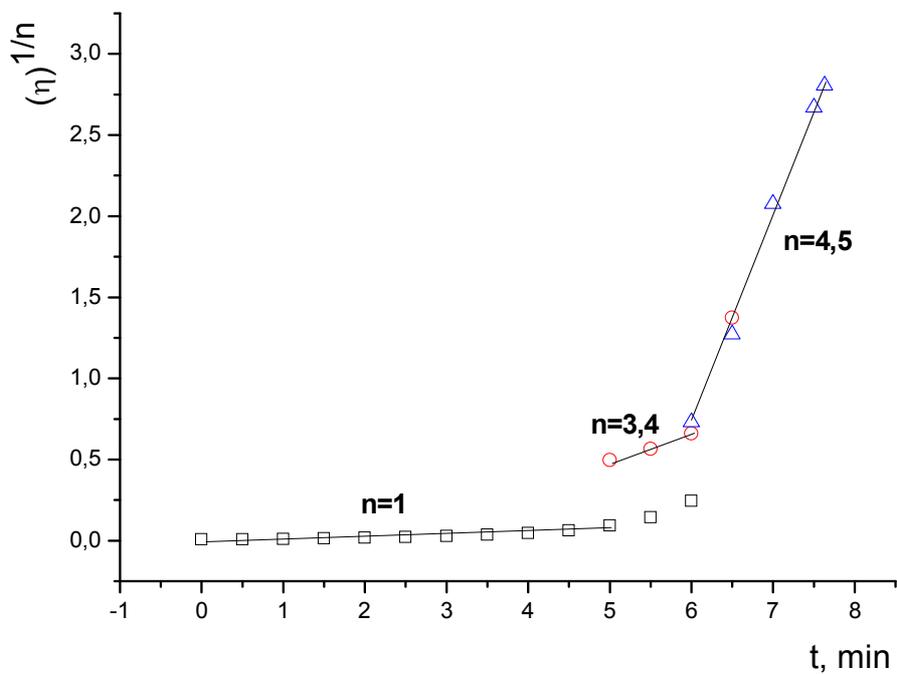
**Рис. 37.** Зависимость вязкости от времени в координатах уравнения (3.8) для системы OLDEN при 160°C



**Рис. 38.** Зависимость вязкости от времени в координатах уравнения (3.8) для системы OLDEN+M1 при 120°C



**Рис. 39.** Зависимость вязкости от времени в координатах уравнения (3.8) для системы OLDEN+M1 при 140°C



**Рис. 40.** Зависимость вязкости от времени в координатах уравнения (3.8) для системы OLDEN+M1 при 160°C

Характеристические времена процесса структурирования при различных температурах для исследуемых систем, полученные с использованием разных подходов при анализе данных вискозиметрии

Система	Т° С	Характеристическое время,			
		мин			
		$t_{n=3.4}$	$t_{n=4.5}$	$t_M$	$t_\Gamma$ <i>ЕЛ</i>
OL	120	35,0	55,6	33,2	73,0
	140	23,0	28,3	20,4	32,5
	160	11,2	17,1	10,6	21,0
OLDEN	120	10,5	18,8	10,2	33,0
	140	11,4	14,3	6,1	15,5
	160	2,5	4,7	2,2	8,1
OLDEN+M1	120	21,0	29,5	4,5	30,5
	140	5,0	7,0	4,7	12,5
	160	5,0	6,0	---	6,6
OLDEN+M3	120	5,0	22,5	5,5	43,4
	140	12,0	15,0	---	19,0
	160	6,0	9,0	---	9,7
OLDEN+ОБ	120	2,5	21,0	0,99	31,0
	140	5,0	11,0	1,68	13,7
	160	5,5	6,6	---	7,0
OLDEN+M2	120	8,8	29,0	7,7	41,2
	140	2,5	12,0	2,5	20,2
	160	4,8	7,5	5,5	10,5
OLDEN+M2+ОБ	120	8,0	23,0	7,1	37,5
	140	5,5	12,5	5,2	17,7
	160	4,0	6,8	---	8,8
OLDEN+M1+УНТ	120	16,2	26,1	4,3	30,0
	140	4,5	7,2	4,2	11,8
	160	4,0	5,3	---	6,0

Известно, что армирующий наполнитель в зависимости от своей природы оказывает влияние на процесс отверждения связующего. Влияние угольного волокна Torayca T700S, используемого в работе в качестве армирующего наполнителя, на процесс гелеобразования изучали на ротационном вискозиметре Муни. Содержание волокна в образцах составляло 10%. Установлено, что углеродное волокно T700S замедляет процесс гелеобразования в исследуемых системах. Чем выше температура, тем больше увеличивается время гелеобразования. Данные представлены в таблице 23.

Таблица 23

Влияние армирующего наполнителя на время гелеобразования.

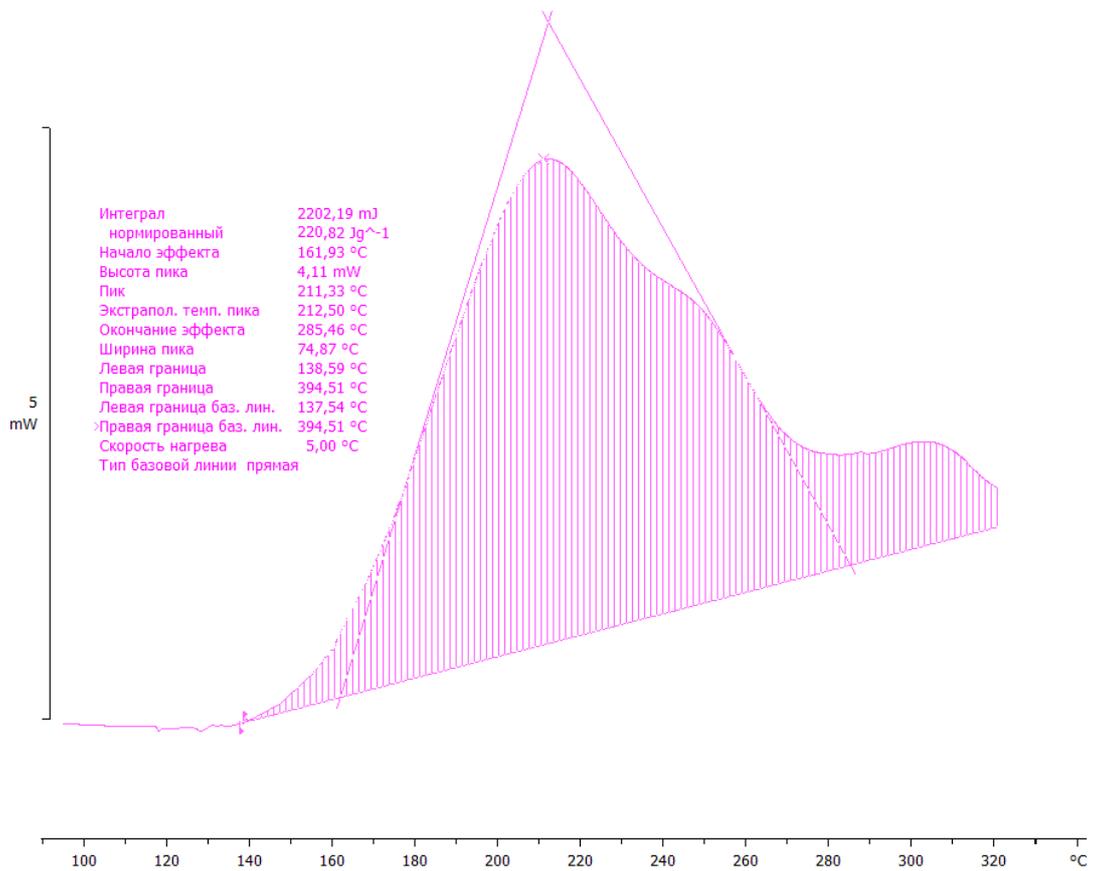
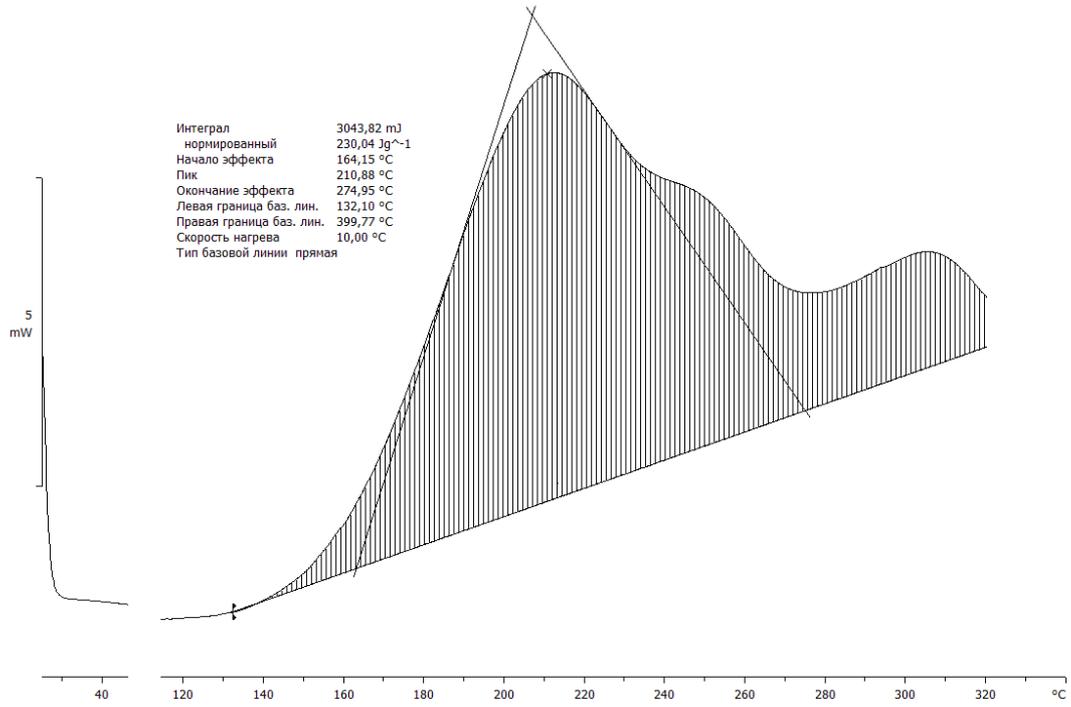
Связующее	Время гелеобразования, мин		
	T=120°C	T=140°C	T=160°C
OLDEN	33,0	15,5	8,1
OLDEN+T700 S	39,9	23,4	14,3

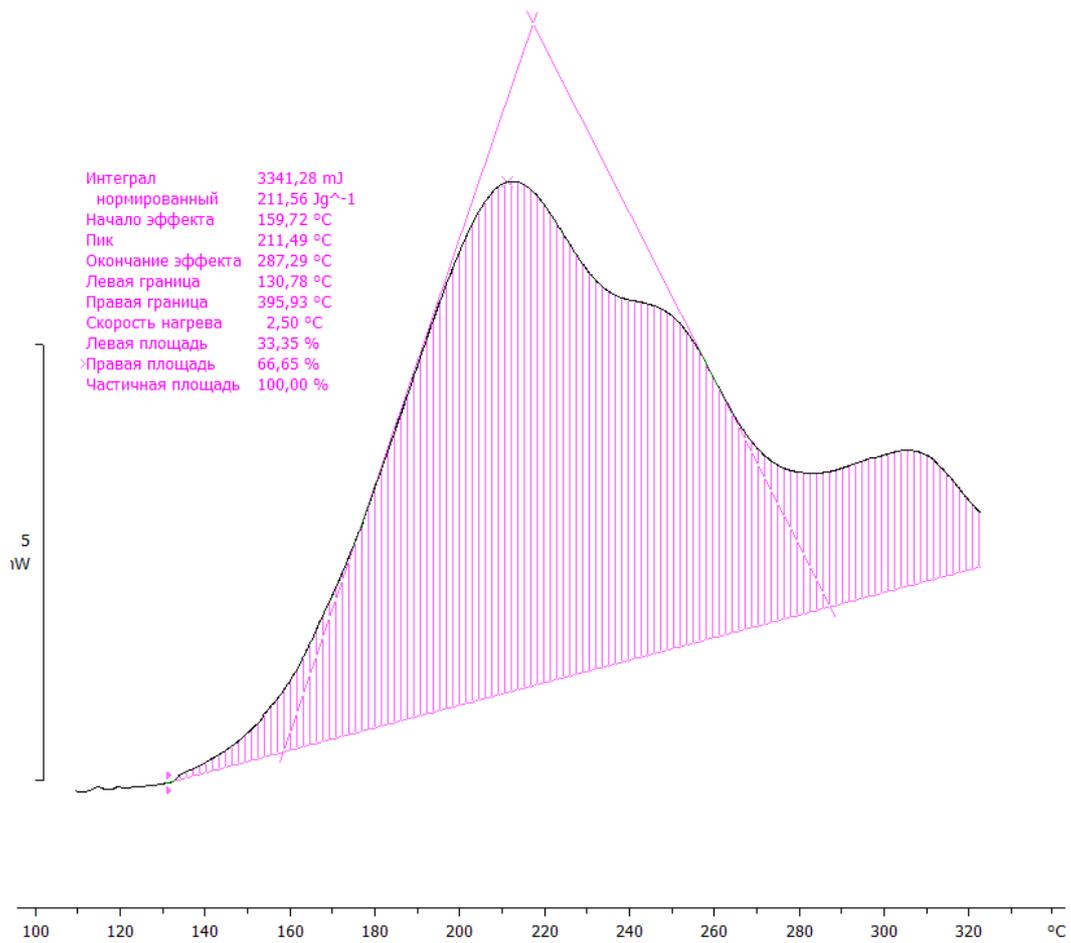
Метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) является одним из наиболее распространенных методом изучения процесса отверждения реакционноспособных олигомеров [314,315]. Метод ДСК позволяет регистрировать изменения в ходе процесса отверждения на протяжении всего времени реакции (до и после точки гелеобразования), основываясь на изменении выделяемой системой теплоты, которая не зависит от структурного состояния. Степень превращения (конверсии) рассчитывали по формуле:

$$\beta = Q / Q_{\text{полн}} \quad (3.20),$$

где  $Q$  – теплота процесса при изотермическом режиме отверждения к моменту времени  $t$ ,  $Q_{\text{полн}}$  – полная величина тепловыделения при полном исчерпании функциональных групп.

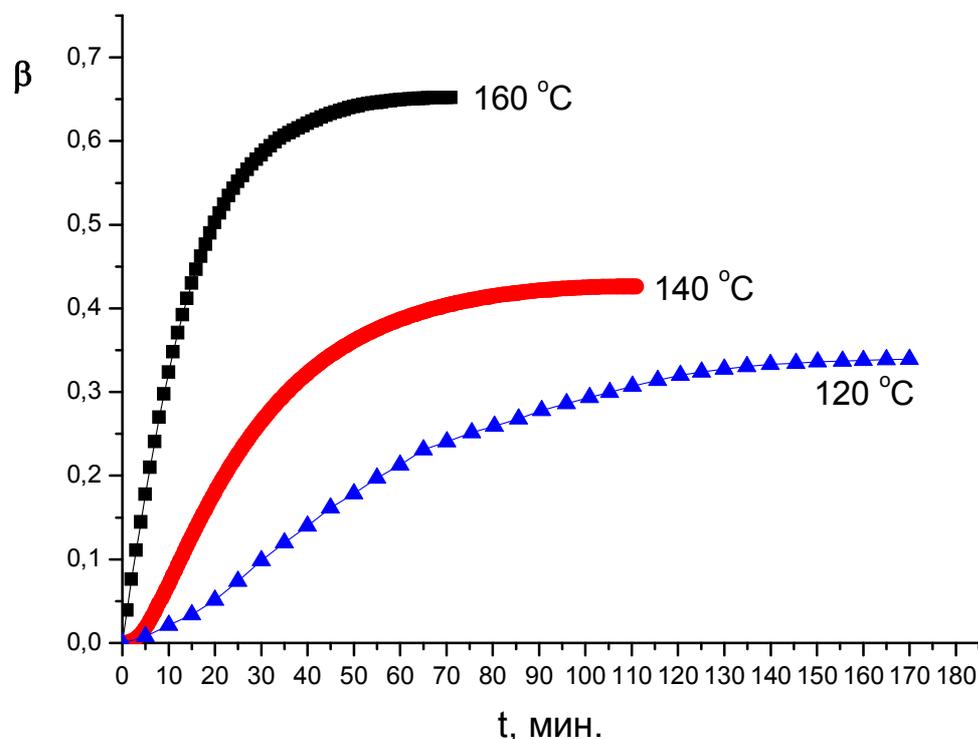
На рис 41. приведены термограммы процесса отверждения композиции OLDEN в сканирующем режиме при скорости нагрева 5°C/мин.





**Рис. 41.** Термограммы процесса отверждения OLDEN при различных скоростях нагрева.

Зависимости степени превращения от времени отверждения представлены на рис. 42.



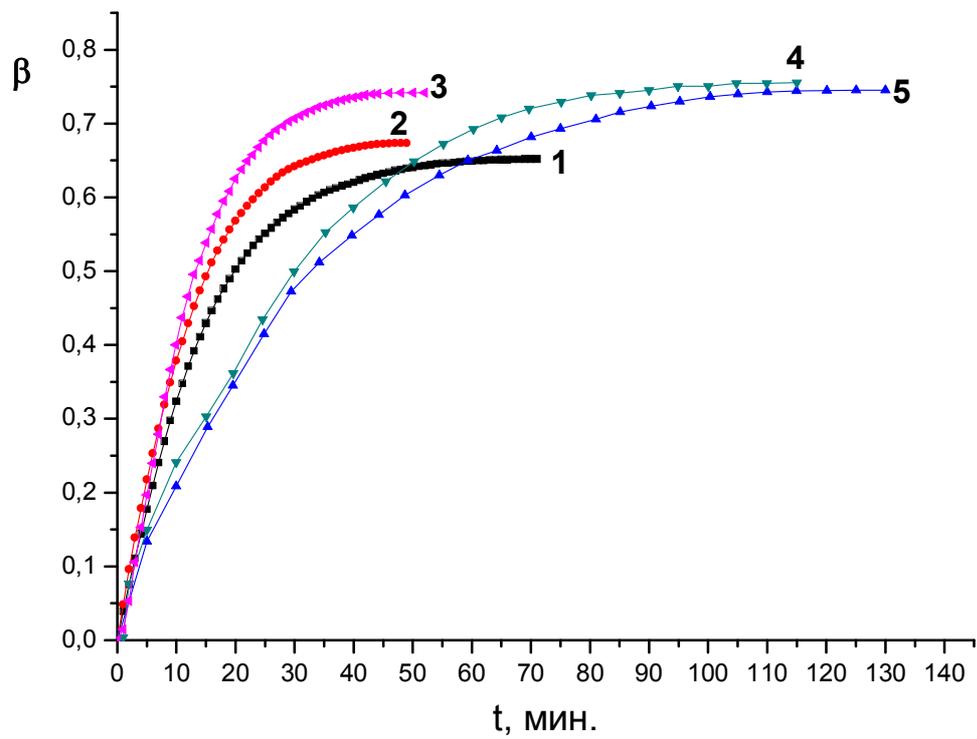
**Рис. 42.** Зависимость степени превращения от времени процесса отверждения при различных температурах для связующего OLDEN.

Из представленных зависимостей видно, что повышение температуры приводит к значительному увеличению скорости реакции.

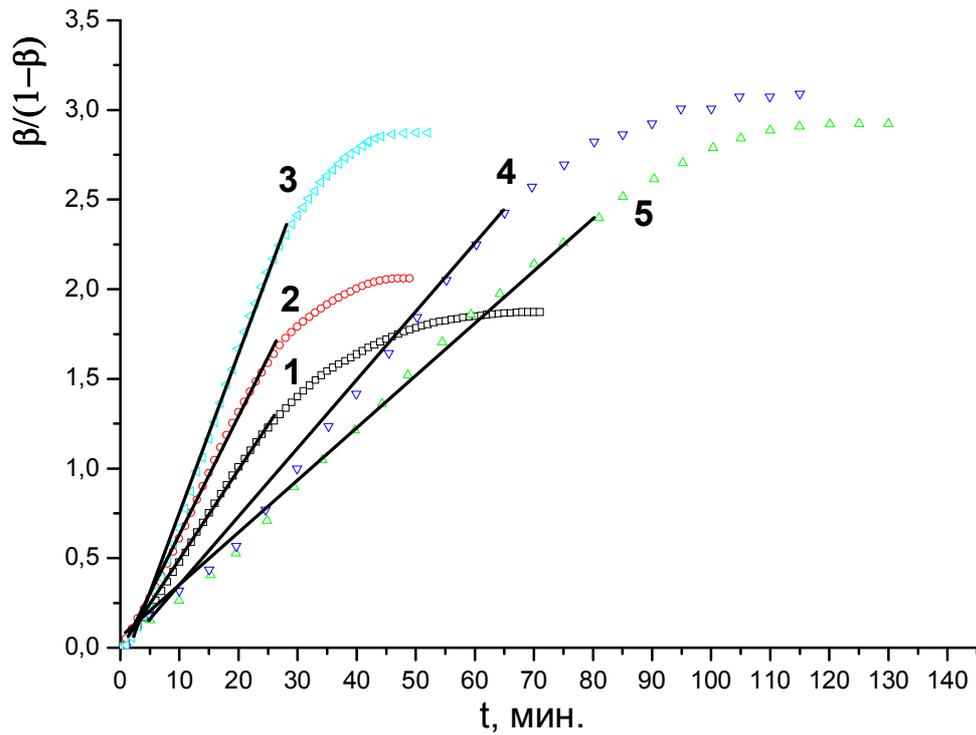
Как и в случае вискозиметрии, введение модификаторов оказывает различное влияние на протекание процесса отверждения (рис. 43).

При анализе полученных зависимостей установлено, что изменение степени превращения, фиксируемое с помощью калориметрического метода, на начальных этапах адекватно описывается кинетическим уравнением второго порядка (рис. 44). Аппроксимация уравнения показана прямыми линиями. Стоит отметить, что очевидным является тот факт, что во всех процессах при достижении определенной степени превращения реакция меняет свой механизм. При попытке аппроксимации другими известными уравнениями, в том числе и с

автоускорением, на кривых зависимостей отсутствуют удовлетворительно линеаризуемые участки.



**Рис. 43.** Зависимость степени превращения от времени процесса отверждения при температуре 160°C для систем: 1 – OLDEN, 2 – OLDEN+M1, 3 – OLDEN+OБ, 4 – OLDEN+M3, 5 – OLDEN+M2.



**Рис. 44.** Зависимость степени превращения от времени процесса отверждения в координатах кинетического уравнения второго порядка при температуре 160°C для систем: 1 – OLDEN, 2 – OLDEN+M1, 3 – OLDEN+ОБ, 4 – OLDEN+M3, 5 – OLDEN+M2.

При математическом анализе подобных реакций необходимо учитывать возможность неполного протекания процесса отверждения [158]. С учетом этого для описания процесса предложено уравнение с автоторможением:

$$\frac{d\beta}{dt} = k(1-\beta)(1-\xi\beta) , \quad (3.21)$$

где  $\xi$  – константа автоторможения - безразмерный параметр, учитывающий эффект автоторможения на заключительных стадиях процесса отверждения.

Из приведенного уравнения (3.21) очевидно, что при  $\xi=1$  оно превращается в уравнение второго порядка.

Уравнение (3.21) предполагает, что при определенных условиях проведения процесса отверждения он завершается при неполном превращении ( $\beta_{\infty} < 1$ ). При этом скорость реакции равна нулю при выполнении условия:

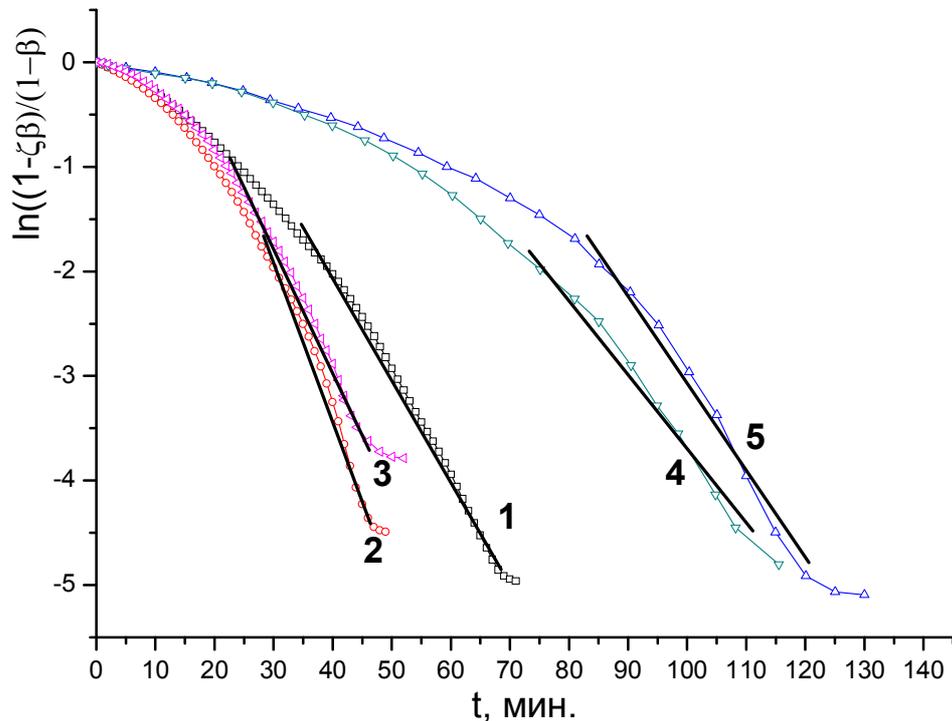
$$\beta_{\infty} = \frac{1}{\xi} \cdot \frac{d\beta}{dt} = 0 \quad (3.22)$$

Таким образом, используя данное выражение, возможно определить значение константы автоторможения для любой температуры реакции.

Для анализа, проинтегрировав уравнение (3.21), его удобнее представить в форме:

$$\ln \frac{1 - \xi\beta}{1 - \beta} = (1 - \xi)kt \quad (3.23)$$

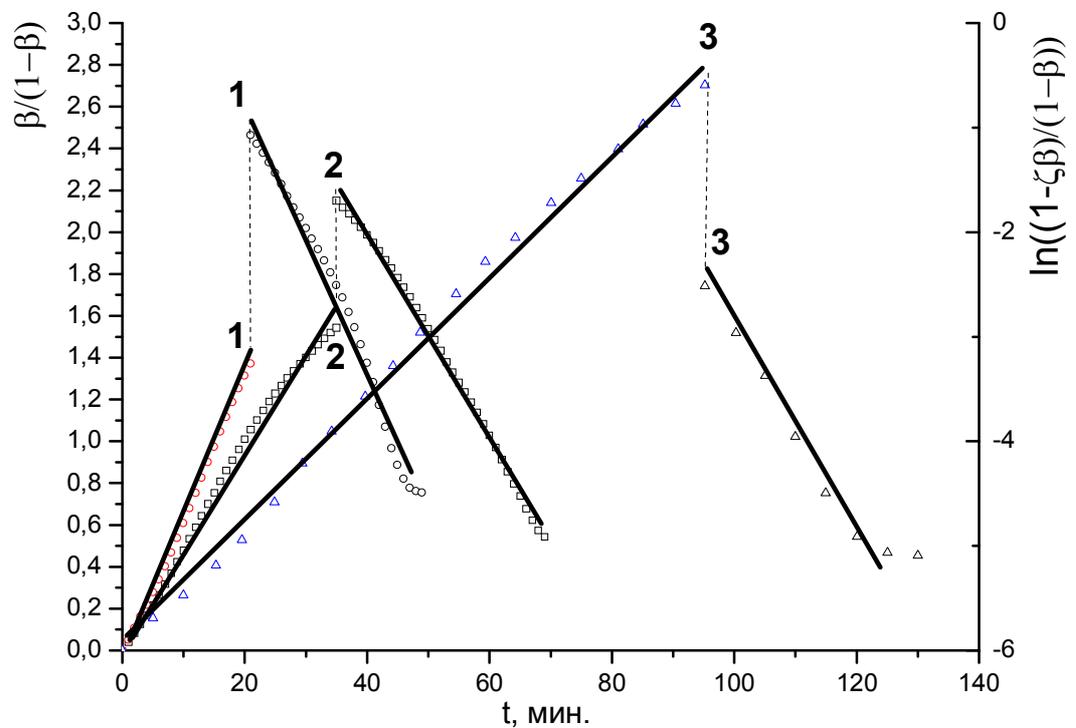
Применимость уравнения (3.10) для исследуемых систем можно проверить графическим построением зависимости степени превращения от времени в координатах  $[\ln(1-\xi\beta)/(1-\beta)] - t$ , используя уравнение (3.23). Полученные результаты приведены на рис. 45.



**Рис. 45.** Иллюстрация процесса отверждения в координатах кинетического уравнения второго порядка с автоторможением при температуре 160°C для систем: 1 – OLDEN, 2 – OLDEN+M1, 3 – OLDEN+ОБ, 4 – OLDEN+M3, 5 – OLDEN+M2.

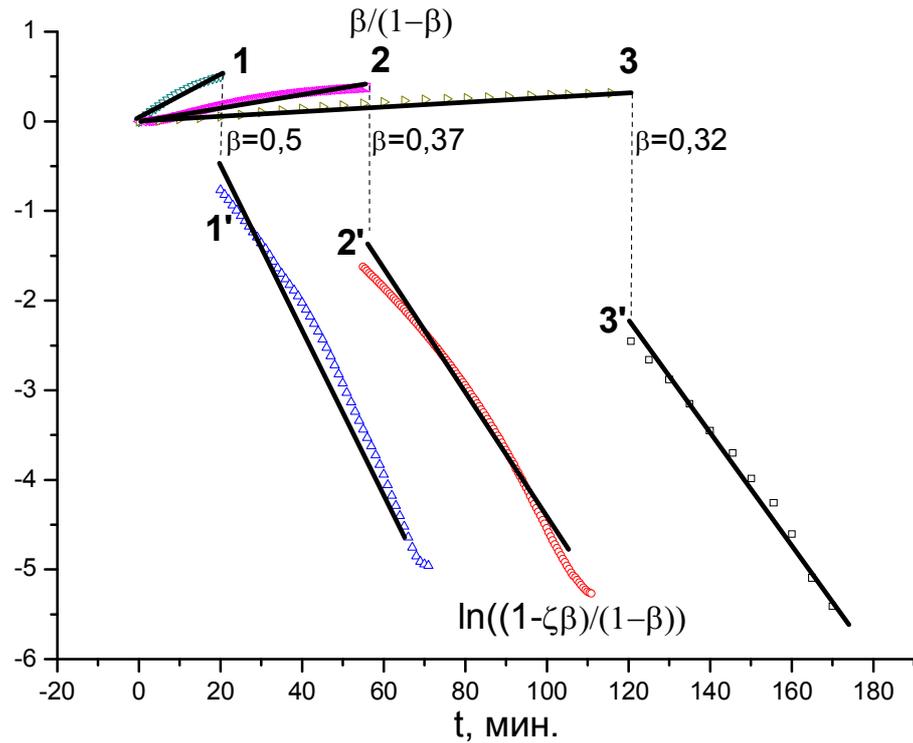
Из представленных зависимостей (рис. 45) видно, что процесс торможения начинается не сразу после гелеобразования, а, вероятнее всего, связан со стеклованием системы при достижении ею определенной степени превращения.

На рис. 46. приведена анаморфоза процесса отверждения в координатах кинетического уравнения второго порядка для первой стадии процесса и уравнения с автоторможением - для второй стадии. Свидетельством применимости уравнений (3.21-3.23) для описания процесса отверждения выступают полученные линейные зависимости в указанных координатах.



**Рис. 46.** Анаморфоза процесса отверждения в координатах кинетического уравнения второго порядка и уравнения с автоторможением при 160°C для систем: 1 – OLDEN, 2 – OLDEN+M1, 3 – OLDEN+M2.

В результате сопоставления данных, полученных при различных температурах, установлено, что с ростом температуры при изотермическом отверждении эффект автоторможения смещается в сторону больших степеней превращения (рис. 47), что высказывалось в работе [133].



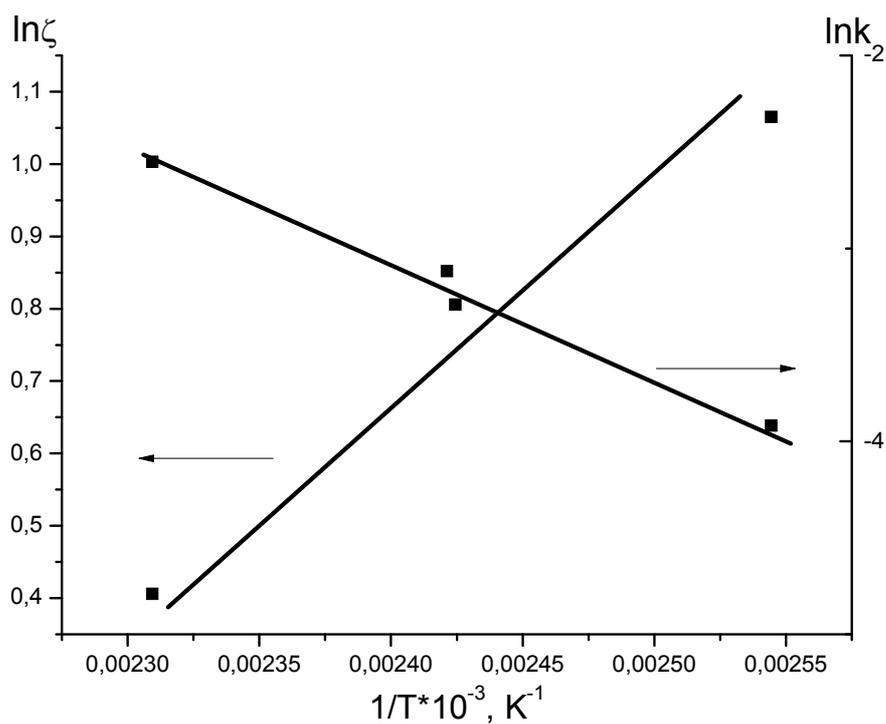
**Рис. 47.** Анаморфоза процесса отверждения системы OLDEN в координатах кинетического уравнения второго порядка (1,2,3) и уравнения с автоторможением (1',2',3') при температурах: 1 -160°C, 2 – 140°C, 3 – 120°C.

Сравнением аналогичных зависимостей для модифицированных систем, установлено, что введение модификаторов приводит к тому, что область стеклования смещается в сторону больших степеней конверсии. Это согласуется с увеличением энергии активации  $E_{\xi}$  для модифицированных систем, представленных ниже (табл. 24).

Энергия активации процесса торможения реакции  $E_{\xi}$ , рассчитанная по уравнению:

$$\xi = \xi_0 \cdot \exp(E_{\xi}/RT), \quad (3.24)$$

лежит в пределах 8-20 кДж/моль, тогда как энергия активации, рассчитанная по уравнению второго порядка для первой стадии процесса отверждения, составляет 48-73 кДж/моль.



**Рис. 48.** Зависимость константы автоторможения  $\zeta$ , и константы скорости реакции  $k$  от температуры.

**Таблица 24**

«Калориметрическая» энергия активации процесса отверждения для различных систем, определенная с помощью двух кинетических моделей, описывающих разные стадии процесса.

Система	Энергия активации, кДж/моль (Калориметрия)	
	$E_k$	$E_\zeta$
OL	73,21	8,93
OLDEN	48,04	13,17
OLDEN+M3	54,94	19,83
OLDEN+M1	55,20	15,16
OLDEN+M2	52,58	18,74
OLDEN+ОБ	50,12	16,71
OLDEN+M2+ОБ	53,28	15,80
OLDEN+M1+УНТ	50,37	16,91

Величина  $E_{\xi}$  сопоставима с энергией активации диффузионных процессов, что подтверждает предположение о переходе системы в стеклообразное состояние.

Из табл. 24 видно, что энергия активация, определенная по кинетическому уравнению второго порядка, сопоставима с энергией активации, полученной по методу ротационной вискозиметрии. Данный факт свидетельствует о применимости обоих методов к описанию процесса отверждения.

Следует отметить, что энергия активации процесса отверждения зависит не только от температуры при неизотермическом режиме отверждения, но и от степени превращения, даже при изотермическом режиме.

Если изменение механизма реакции связано с изменениями в энергии активации, то это можно зарегистрировать с помощью изоконверсионного метода, который не зависит от аппроксимации кинетической моделью [316].

Изоконверсионный метод основан на общем принципе о том, что скорость реакции при любом фиксированном значении степени превращения является функцией только температуры:

$$\left[ \frac{d \ln(d\beta / dt)}{dT^{-1}} \right]_{\beta} = - \frac{E_{\beta}}{R}, \quad (3.25)$$

где индекс  $\beta$  указывает на то, что значение получено при постоянном значении степени превращения [317].

Данное утверждение справедливо только для одностадийной реакции, когда  $f(\beta)$  не зависит от температуры. В случае многостадийных реакций общее значение степени превращения спорно определяет состав реакционной системы [318]. Это приводит к тому, что параметр  $E_{\beta}$  зависит от степени конверсии, что отражает изменения каждой отдельной стадии в общую скорость реакции.

Оценку зависимостей энергии активации исследуемых систем проводили с использованием модифицированного изоконверсионного метода, который был предложен Вязовкиным [317].

Известно, что тепло, выделяющееся в процессе отверждения и регистрируемое с помощью метода ДСК, пропорционально общему тепловому эффекту реакции  $Q_{\max}$  и степени отверждения  $\beta$ :

$$\frac{dQ}{dt} = Q_{\max} \frac{d\beta}{dt} = Q_{\max} \cdot k(T) \cdot f(\beta), \quad (3.26)$$

где  $\beta$  – абсолютная степень превращения.

Система достигает полной конверсии в том случае, если процесс отверждения проводится при температуре выше максимально достижимой температуры стеклования для данной системы [319]. Полная степень превращения характеризуется максимальным количеством теплоты, выделившейся в процессе отверждения  $Q_{\max}$ . Данное значение количества теплоты не зависит от температуры и определяется методом ДСК в сканирующем режиме. Степень превращения определяется как:

$$\beta = \frac{1}{Q_{\max}} \int_0^t \frac{dQ}{dt} dt \quad (3.27)$$

Очевидно, что максимальное значение степени превращения равно 1 и не зависит от температуры. Если процесс отверждения проводят при температуре ниже максимально возможной температуры стеклования, то на определенном этапе процесса отверждения система стеклуеться до момента достижения полной степени превращения. При этом теплота, которую выделяет система, перестает регистрироваться при достижении некоторой критической степени конверсии меньше 1 ( $\beta_T < 1$ ). При изотермическом отверждении этот момент соответствует переходу кривой ДСК в прямую линию.

Критическая степень конверсии может быть оценена по соотношению:

$$\beta_T = Q_T / Q_{\max}, \quad (3.28)$$

где  $Q_T$  – максимальное количество теплоты, выделившееся при отверждении данной системы при температуре ниже максимальной достижимой температуры стеклования.

В отличие от  $Q_{\max}$  значения  $Q_T$ , равно как и  $\beta_T$ , уменьшаются с понижением температуры отверждения.

Прайм [320] упоминает в своей работе, что использование относительных степеней конверсии вместо абсолютных может влиять на оценку кинетики реакции. При использовании изоконверсионного метода Салла и Рамис [317] заметили, что энергии активации, определенные для абсолютных и относительных степеней конверсии, очень близки на начальных стадиях процесса отверждения, но заметно различаются при достижении высоких степеней отверждения.

Согласно уравнению (3.16), отношение  $dQ/dt$  стремится к нулю, если  $f(\beta)$  стремится к нулю. Типичные кинетические модели типа  $(1-\beta)^n$  и  $\beta^m(1-\beta)^n$  предполагают, что система достигает полной конверсии, т.е.  $\beta=1$ . Для неполностью отвержденных систем  $\beta$  достигает только значения  $\beta_T < 1$ . Если подставить полученное значение  $\beta_T$  в указанные кинетические модели, то полученные соотношения будут свидетельствовать о постоянном выделении некоторой теплоты системой, в которой фактически закончились какие-либо реакции, что очевидно противоречит получаемым экспериментальным данным.

Для адекватного применения этих степеней конверсии в кинетических моделях последние должны быть записаны в виде:

$$(\beta_T - \beta)^n \text{ или } \beta^m(\beta_T - \beta)^n, \quad (3.29)$$

в которых  $\beta$  изменяется от 0 до  $\beta_T$ .

Для энергии активации возможно получить аналитические выражения, продифференцировав уравнение (3.26), заменив скорость, связанную с фиксированным абсолютным значением  $\beta$ . Тогда энергия активации будет равна:

$$E_\beta \equiv -R \frac{d \ln(d\beta / dt)_\beta}{dT^{-1}} = -R \left[ \frac{d \ln k(T)}{dT^{-1}} \right]_\beta + \frac{RT^2}{f(\beta)} \left[ \frac{df(\beta)}{dT} \right]_\beta \quad (3.30)$$

Согласно уравнению (3.26), первое слагаемое уравнения (3.20) представляет собой эффективную энергию активации  $E_\beta$ . Второе слагаемое включает производную по температуре модели реакции при постоянной абсолютной степени конверсии. С учетом уравнений (3.30) эта производная не равна нулю для частично отвержденных систем, поскольку  $\beta_T$  изменяется с температурой. В результате второе слагаемое суммы отличается от нуля и таким образом вносит

систематическую ошибку в значения  $E_\beta$ , а поскольку оно всегда положительно, получаемые значения энергии активации будут завышены. Это отклонение особенно заметно при степенях отверждения, близких к  $\beta_T$ , так как второе слагаемое в этом случае будет стремиться к бесконечности.

Избежать указанной систематической ошибки позволяет замена абсолютной степени отверждения  $\beta$  на относительную  $\beta'$ , которую можно получить, разделив значения абсолютной степени конверсии на  $\beta_T$ . Тогда  $\beta'$  определяется из данных ДСК следующим уравнением:

$$\beta' = \frac{1}{Q_T} \int_0^t \frac{dQ}{dt} dt \quad (3.31)$$

Значение  $\beta'$  изменяется от 0 до 1.

Подобным образом можно записать соотношение для скорости отверждения:

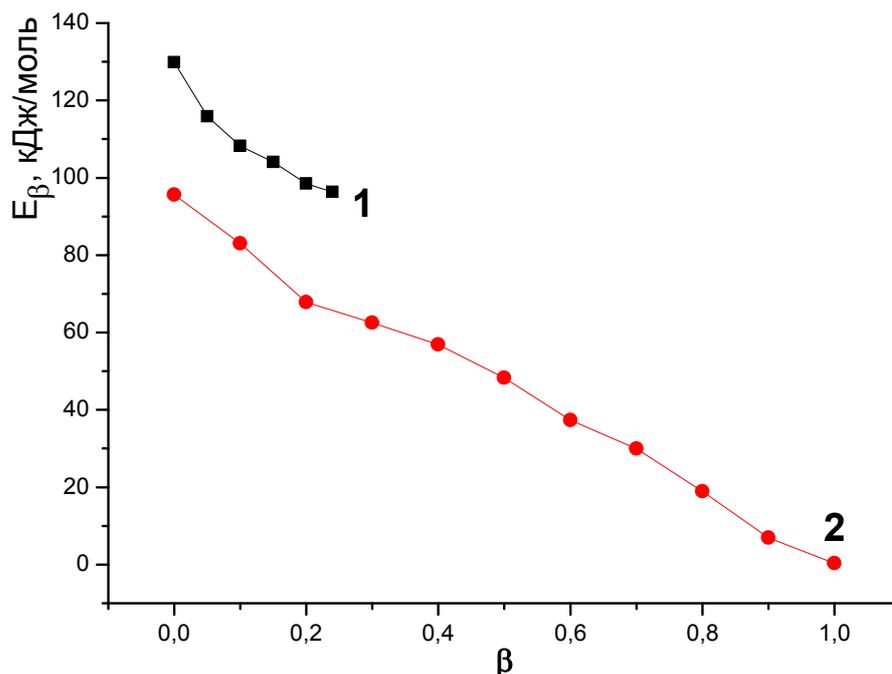
$$\frac{d\beta'}{dt} = \frac{1}{\beta_T} \frac{d\beta}{dt} \equiv \frac{1}{Q_T} \frac{dQ}{dt} \quad (3.32)$$

Если значения относительной степени конверсии применить к уравнению (3.20), то второе слагаемое обратится в нуль, что позволяет исключить систематическую ошибку и получить правильные значения энергии активации.

По этой причине использование экспериментальных данных в уравнении:

$$\ln \left( \frac{d\beta}{dt} \right)_\beta = \ln [A_\beta f(\beta)] - \frac{E_\beta}{RT} \quad (3.33)$$

позволяет построить графики зависимости энергии активации от степени конверсии (рис. 49).



**Рис. 49.** Зависимость эффективной энергии активации процесса отверждения для системы OLDEN с использованием абсолютных (1) и относительных (2) степеней конверсии.

Таким образом, после графического дифференцирования зависимости  $\beta(t)$  и построения ее в координатах  $d\beta/dt=f(\beta)$  были определены значения  $(d\beta/dt)_\beta$ . При построении соответствующих зависимостей  $(d\beta/dt)_\beta = f(1/T)$  были найдены соответствующие энергии активации  $E_\beta$  по абсолютным степеням конверсии. Аналогично были определены значения энергии активации по относительным степеням конверсии  $E'_\beta$ .

Как видно из рис. 49, применение расчета в абсолютных степенях конверсии для полностью отвержденных систем дает завышенные значения энергии активации. Переход к относительной степени конверсии позволяет получать более надежные результаты.

Интересно сравнить энергии активации, определенные с помощью классического подхода аппроксимации кинетическими моделями (калориметрия) и изоконверсионного метода для соответствующих этапов реакции отверждения (табл. 14).

Таблица 25

«Калориметрическая» энергия активации процесса отверждения для различных систем, определенная с помощью двух кинетических моделей, описывающих разные стадии процесса, а также энергия активации, определенная по изоконверсионному методу

Система ЭД–22/ЭН (масс.ч.)	Энергия активации, кДж/моль			
	Калориметрия		Изоконв. метод	
	$E_k$	$E_\xi$	$E_k$	$E_\xi$
OL	73,21	8,93	68,42	17,74
OLDEN	48,04	13,17	51,31	24,53
OLDEN+M3	54,94	19,83	59,86	33,21
OLDEN+M1	55,20	15,16	57,54	36,51
OLDEN+M2	52,58	18,74	66,22	33,42
OLDEN+ОБ	50,12	16,71	53,16	34,10
OLDEN+M2+ОБ	53,28	15,80	65,83	36,81
OLDEN+M1+УНТ	50,37	16,91	57,38	29,60

Несомненно, что средние значения энергий активации, определенные различными методами, удовлетворительно согласуются, тогда как энергии активации диффузионно–контролируемой стадии реакции, определенные по изоконверсионному методу, почти в два раза выше энергий активации автоторможения. Это свидетельствует о том, что классическая аппроксимация дает значения диффузионной составляющей, тогда как на самом деле, возникновение и развитие автоторможения не является моментальным процессом, в процессе стеклования системы химическое взаимодействие, подчиняющееся второму порядку, продолжает вносить в свой вклад, но в гораздо меньшей степени и постепенно уменьшается со временем.

Таким образом, показано, что изоконверсионный метод может применяться наравне с классической аппроксимацией и позволяет с удовлетворительной

точностью оценить энергию активации на любом этапе процесса отверждения без привлечения каких–либо кинетических моделей.

Метод динамического механического анализа позволяет также эффективно исследовать процесс отверждения системы после точки гелеобразования, как и метод ДСК [133].

Согласно теории идеальной вязкоупругости [317] модуль упругости и частота поперечных связей в сшитом полимере находятся в прямопропорциональной зависимости. Таким образом, величина модуля упругости характеризует глубину протекания реакции отверждения.

В данном случае степень превращения рассчитывается по формуле:

$$\beta = \frac{G - G_0}{G_\infty - G_0}, \quad (3.34)$$

где  $G$  – модуль упругости в момент времени  $t$ ;

$G_0$  – начальный модуль упругости;

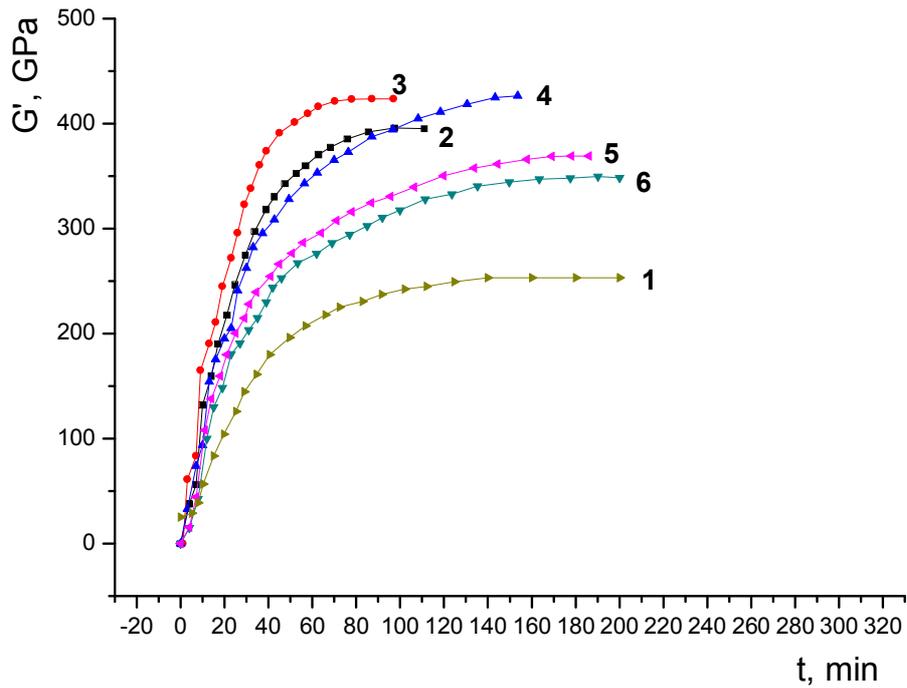
$G_\infty$  - модуль упругости полностью отвержденного образца, предположительно находящегося в высокоэластическом состоянии.

На рис.50 представлена зависимость модуля упругости во время процесса отверждения при температуре 160°C.

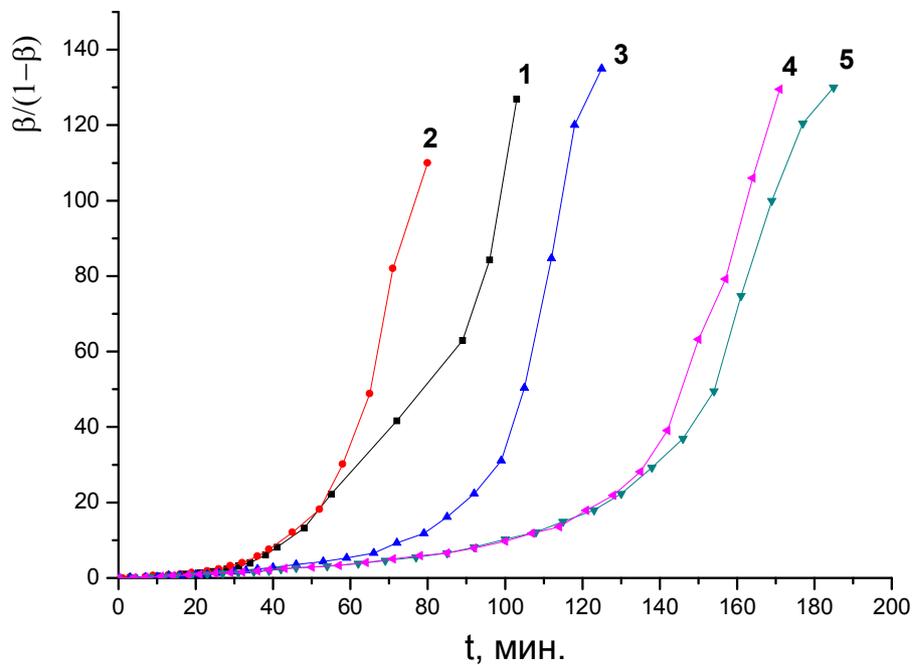
Как видно из рис. 50, присутствие эпоксиноволачного олигомера и модификаторов приводит к большим значениям модуля упругости по сравнению с таковыми для композиции OL, что возможно указывает на более глубокое прохождение процесса структурирования и формирования менее дефектной структуры и другие структурные различия полимеров.

В результате проведения реокинетической оценки закономерностей структурирования отверждающихся олигомеров с помощью метода ДМА, установлено, что изменение степени превращения (по изменению модуля упругости), как и в случае метода ДСК, может быть описано уравнением второго порядка (рис. 51).

Как видно из рис. 51, совместное введение ОБ и М2 позволяет компенсировать тормозящее действие М2 и регулировать скорость процесса.



**Рис 50.** Зависимость модуля упругости от времени при 160°C: 1 – OL, 2 – OLDEN, 3 – OLDEN+M1, 4 – OLDEN+M2+ОБ, 5 – OLDEN+M3, 6 – OLDEN+M2



**Рис. 51.** Зависимость степени превращения (по методу ДМА) от времени отверждения в координатах уравнения первого порядка для систем OLDEN при 160°C: 1 – без модификатора, 2 – M1, 3 – M2+ОБ, 4 – M3, 5 – M2.

Сопоставив данные по изменению степени превращения во время процесса отверждения полученные методом ДСК и ДМА, можно сделать вывод о том, что волокно существенно тормозит процесс отверждения полимерной матрицы. Представленные данные согласуются с данными, полученными на вискозиметре Муни для наполненных волокном систем. Различие в скоростях отверждения может быть связано как с наличием реакционно-способных групп на поверхности волокна, так и со стерическими факторами. Стоит также учитывать размер образцов, которые используются при исследованиях вышеуказанными методами. Наличие высокоразвитой твердой поверхности приводит к тому, что на границе раздела фаз снижается подвижность молекул олигомера, а это вызывает замедление процесса отверждения.

Различие в данных, полученных методами ДСК и ДМА, может быть связано и с влиянием релаксационных процессов. Это связано с тем, что ДСК фиксирует все акты взаимодействия, а ДМА чувствителен только к образованию узлов сетки. Учитывая данные о времени отверждения, полученные калориметрическим методом, можно сделать вывод о том, что волокно в большей степени замедляет отверждение композиции, модифицированной M1, в сравнении с немодифицированной системой OLDEN.

На рис. 52 представлена зависимость тангенса угла механических потерь в процессе отверждения. Установлено, что все исследуемые системы стеклуются в процессе отверждения при температуре 160°C. Как видно из рис. 52, система, модифицированная M1, характеризуется меньшей величиной пика  $\text{tg}\delta$ , что свидетельствует о положительном влиянии модификатора. Помимо основного пика на графике в начале процесса отверждения присутствует малый пик. Появление максимума потерь обычно ассоциируется с достижением точки релаксационного перехода. В работах [321, 322] было предложено определять время гелеобразования по максимуму на временной зависимости тангенса угла механических потерь. Данный подход был подтвержден в работах [323–327]. Из этого можно сделать вывод о том, что малый пик на графике зависимости тангенса угла механических потерь характеризует время гелеобразования.

Сравнив времена гелеобразования, полученные различными методами, можно подтвердить вывод о том, что присутствие углеродного волокна замедляет процесс гелеобразования.

Таким образом, показано, что помимо перехода через точку гелеобразования, в определенный момент времени система переходит в стеклообразное состояние, что говорит о принципиальной незавершенности процесса отверждения при исследуемых температурах.

Степень конверсии и температура определяют изменение вязкости во время процесса отверждения. В работах [109, 121, 129, 166, 328] вязкость представляется как величина, находящаяся в зависимости от молекулярной массы и фактора трения, который обусловлен изменением свободного объема. Однако оценка молекулярной массы во время процесса отверждения является достаточно сложной задачей и поэтому в литературе обычно связывают вязкость со степенью превращения.

Взаимосвязь вязкости и степени превращения представляет значительный практический интерес. Сопоставление временной зависимости вязкости, полученной методом ротационной вискозиметрии, и степени превращения (метод ДСК) позволяет построить эмпирические графики зависимости вязкости от степени превращения (рис. 54).

Из рис. 54 видно, что гелеобразование в модифицированном связующем происходит при меньших степенях конверсии.

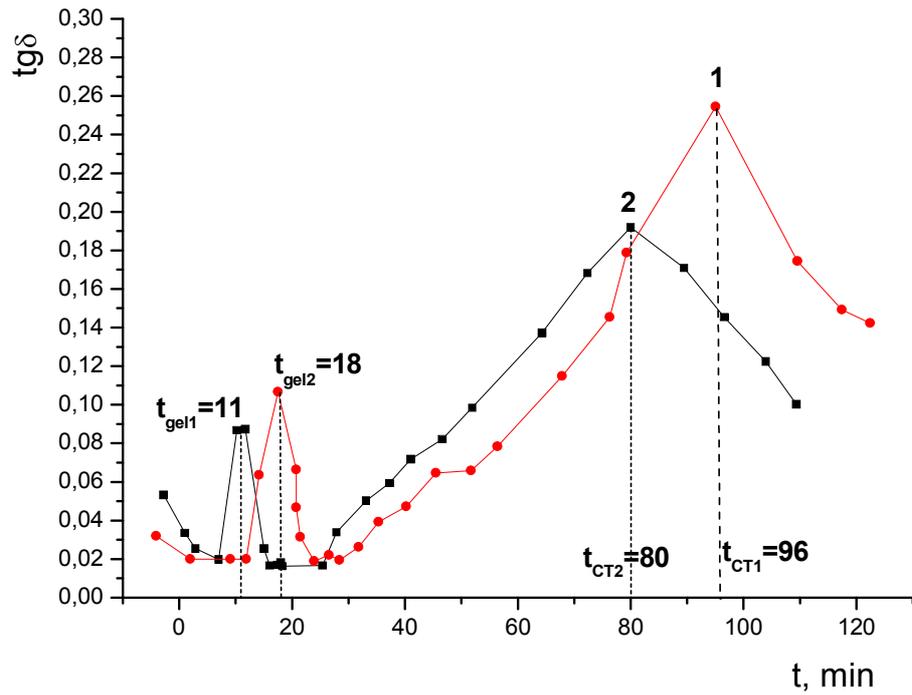
Совместив уравнения временной зависимости вязкости и степени превращения по ДСК, получили соотношение вязкости и степени отверждения по калориметрическому методу:

$$\ln \eta = A + (k_{\eta}/k) \cdot [\beta/(1-\beta)], \quad (3.35)$$

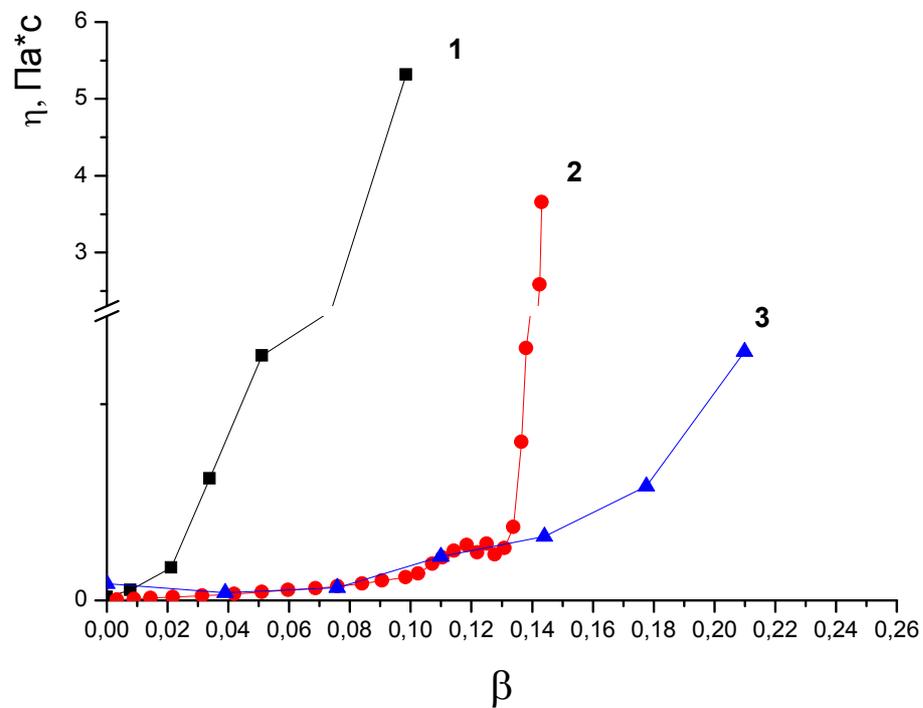
где  $A$  – коэффициент,

$k_{\eta}$  – константа нарастания вязкости,

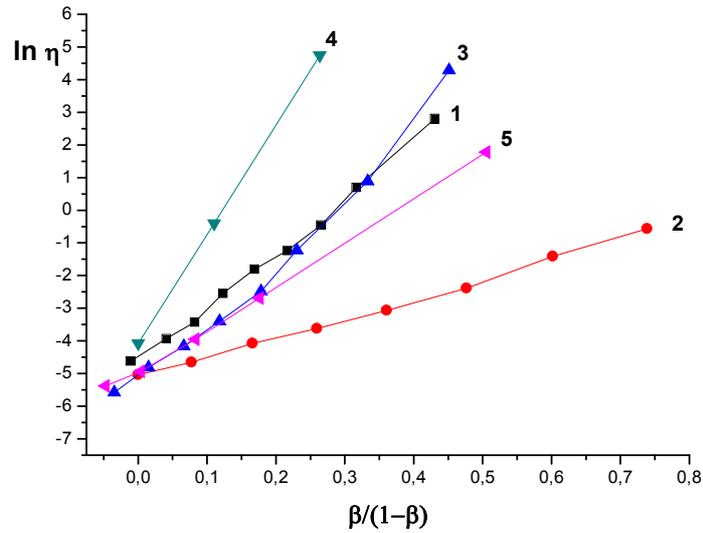
$k$  – константа скорости реакции, определяемая по кинетическому уравнению второго порядка для определенной температуры. Данное уравнение аналогично уравнению (3.12).



**Рис. 52.** Зависимость тангенса угла механических потерь от времени в процессе отверждения при температуре 160°C для систем: 1 – OLDEN, 2 – OLDEN+M1.

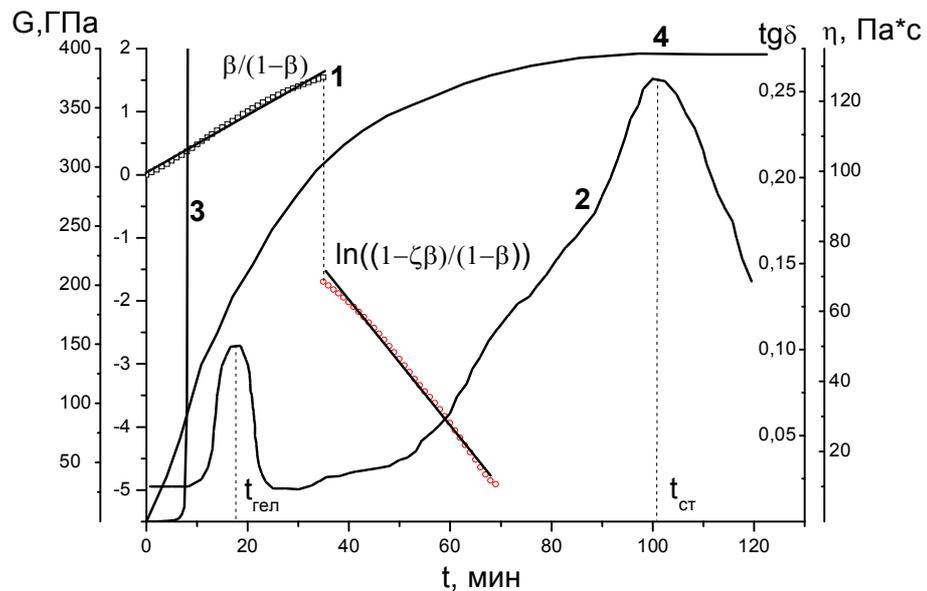


**Рис. 53.** Зависимость вязкости от степени превращения для систем OLDEN при 120°C (1), 140°C (2) и 160°C (3).



**Рис. 54.** Зависимость вязкости от степени превращения в координатах уравнения (3.35) для систем OLDEN при 160°C: 1 – без модификатора, 2 – М1, 3 – ОБ, 4 – М2, 5 – М3.

В заключение необходимо привести репрезентативный график, на котором совмещены реокинетические кривые, определяемые различными методами (рис. 55).



**Рис. 55.** Процесс отверждения для системы OLDEN при температуре 160°C в координатах кинетического уравнения второго порядка и уравнения с автоторможением (1), тангенса угла механических потерь (2), нарастания вязкости (3) и модуля упругости (4).

Как видно из рис. 55, процесс автоторможения начинается вскоре после гелеобразования, а снижение сегментальной подвижности приводит к завершению процесса автоторможения.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что при введении модификаторов различной природы в состав связующего, можно регулировать его технологические свойства, улучшая условия пропитки наполнителя и оказывая влияние на протекание процессов отверждения.

### 3.5. ИЗУЧЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ПРЕПРЕГОВ

Несмотря на появление различных методов получения армированных полимерных композиционных материалов, таких как вакуумная инфузия, RTM, VARTM, RFI и другие, технология получения материалов на основе препрегов является одной из ключевых [329, 330].

В настоящей работе для получения КМ использовали технологию получения материалов на основе препрегов, так как вязкость связующего определяет оптимальную технологию получения композиционного материала, кинетику нанесения связующего и пропитку армирующего наполнителя. Снижение вязкости приводит к повышению технологичности нанесения связующего, скорости и качеству пропитки, способствует получению монолитного материала.

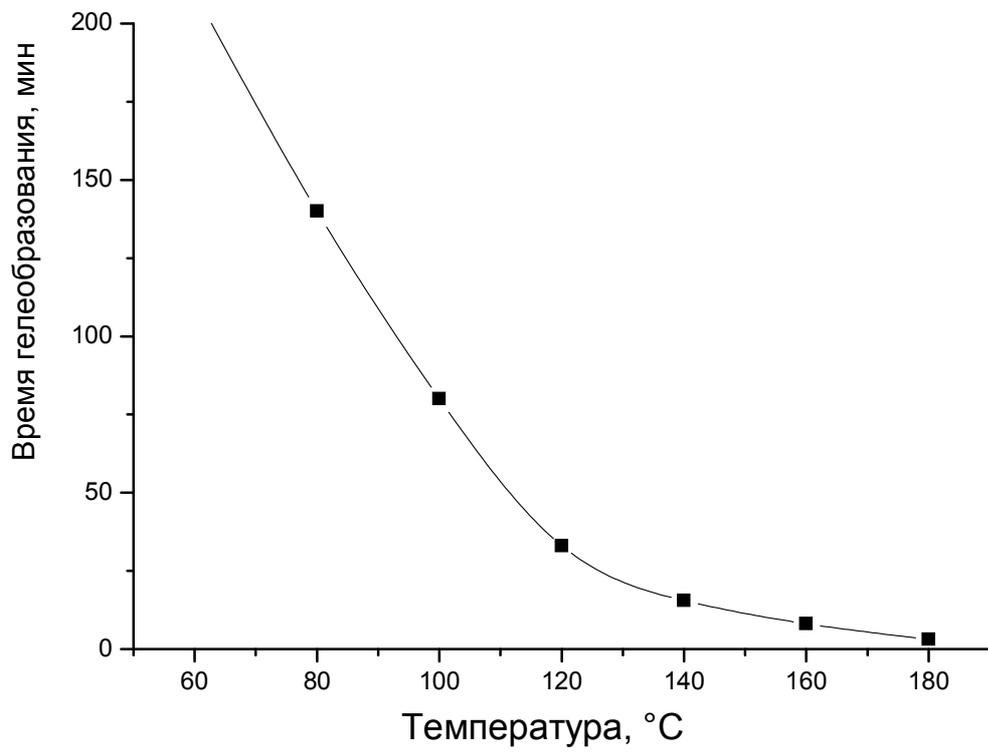
Одним из наиболее распространенных способов получения препрегов является пропитка из раствора. Использование большого количества растворителей на стадии пропитки наполнителя (до 50 массовых %) несомненно упрощает процесс: снижает вязкость, улучшает смачивание поверхности наполнителя. Однако в дальнейшем возникает ряд технологических проблем: необходимость удаления растворителя, увеличенное время сушки, утилизация паров, высокое содержание летучих в препрегах. Наличие большого количества растворителей несомненно будет отрицательно сказываться на монолитности и внутренних напряжениях в системе и, как следствие, это может приводить к высокой пористости КМ и снижению прочностных характеристик. Также в

процессе конвективной термообработки на поверхности препрега образуется пленка связующего, которая препятствует равномерному испарению растворителя из всего объема материала. В данной работе процесс осложнялся и тем фактом, что в лабораторных условиях сушка препрега производилась в горизонтальном положении на подложке (испарение осуществлялось только с одной стороны материала).

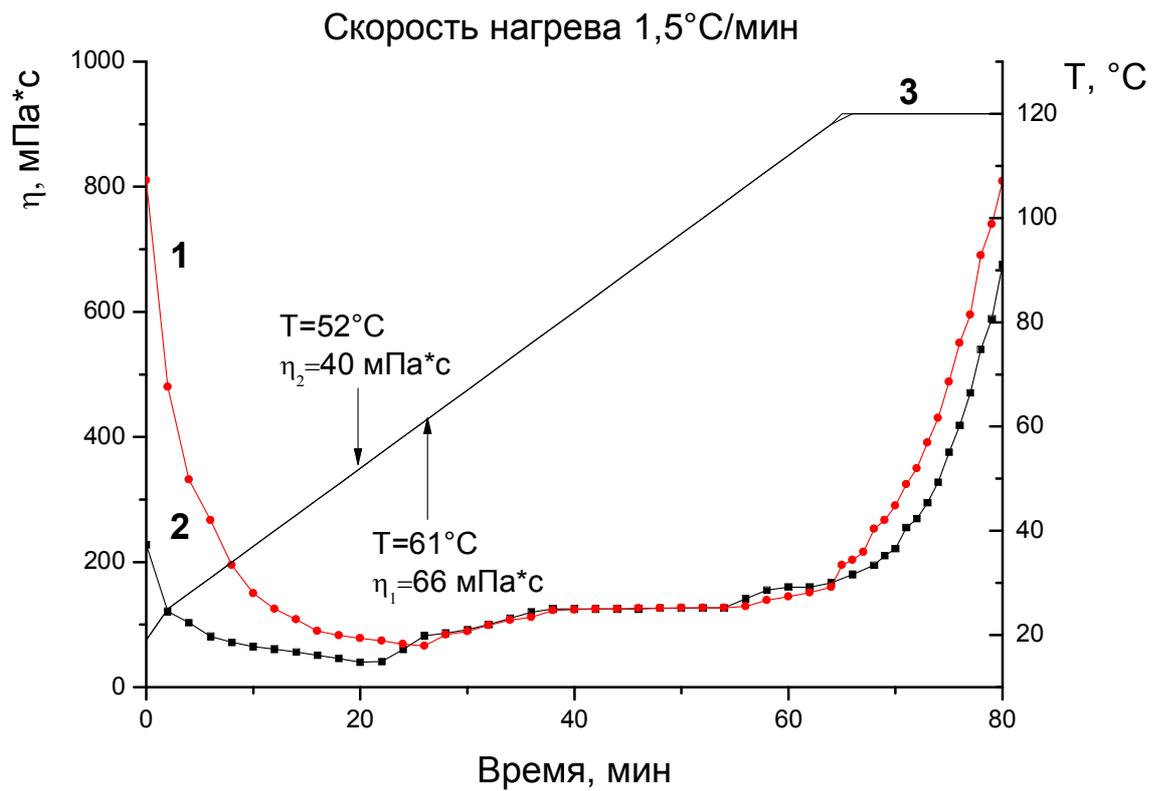
В целях повышения технологичности стадии получения препрегов и повышения прочностных показателей конечных материалов нами был опробован иной способ.

Снижение вязкости разработанных связующих позволило отступить от технологии получения препрегов из раствора. Процесс пропитки осуществляли подогретым до 50-60°C связующим (по результатам исследования изменения вязкости при нагревании - рис. 57, 58) – температуре, соответствующей оптимальному соотношению вязкости и времени жизни композиции (более 3 часов) в зависимости от наличия растворителя в составе (рис. 56). Данную технологию нельзя считать расплавной, поскольку в связующем присутствовало до 8 массовых частей ацетона, который добавлялся с целью улучшения растворения отвердителя в активном разбавителе.

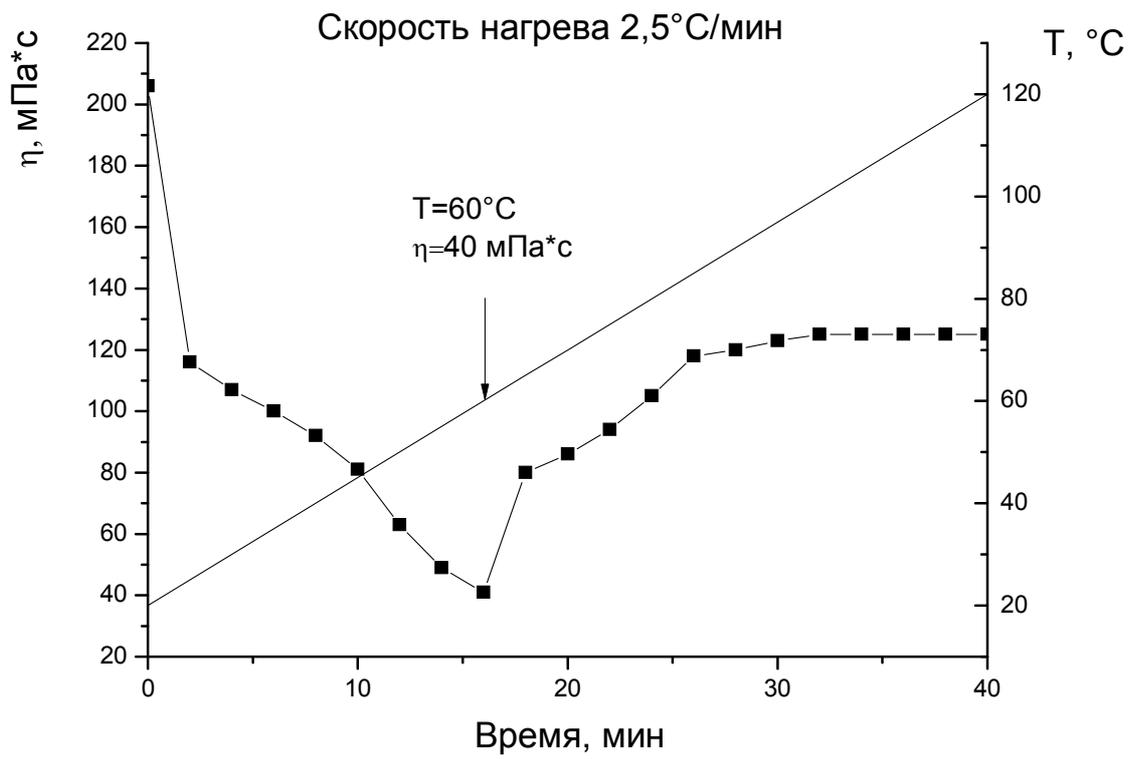
Режим сушки (термообработки) препрегов подбирается в зависимости от наличия и вида растворителя до получения необходимых параметров (липкости, драпируемости, жизнеспособности). В работе исследовалось влияние различных температур конвективной термообработки препрегов на их свойства (рис. 59-62).



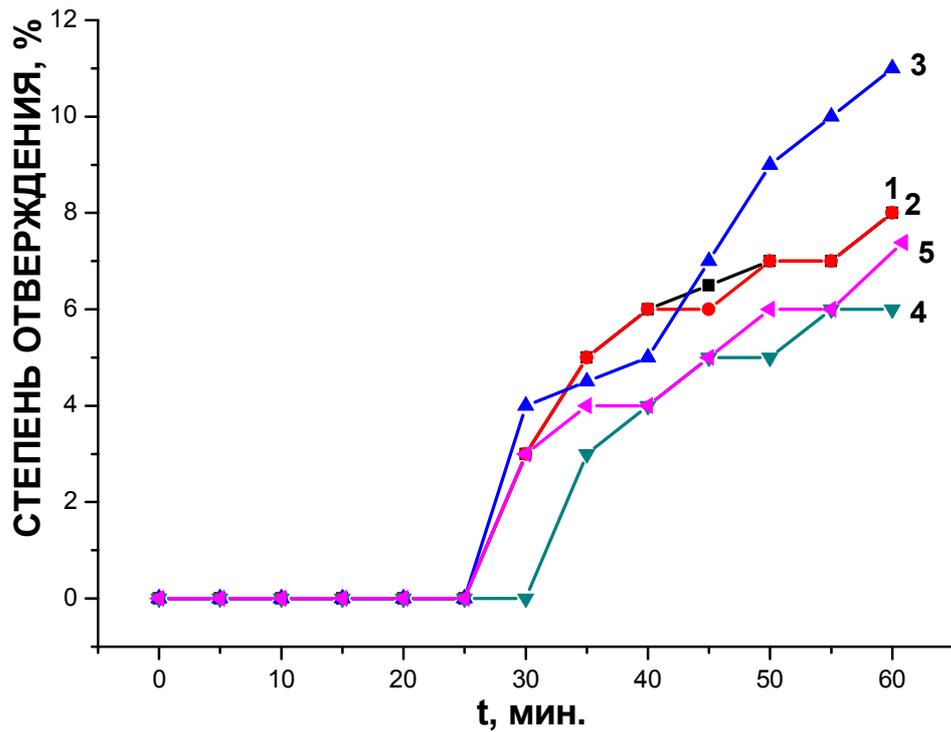
**Рис. 56.** Зависимость времени гелеобразования от температуры для связующего OLDEN



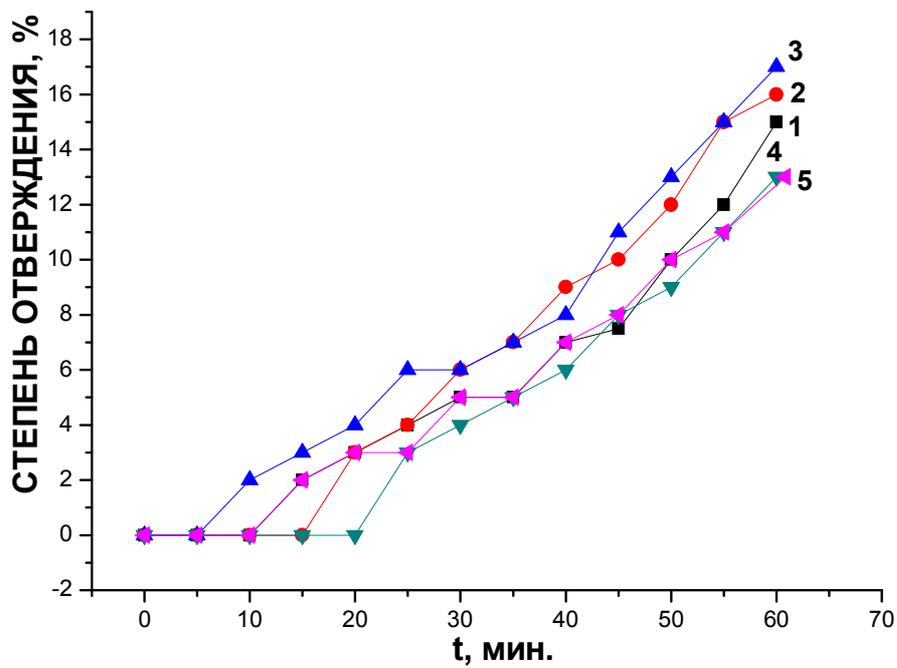
**Рис. 57.** Изменение вязкости связующего OLDEN в процессе отверждения при скорости изменения температуры 1,5°C/мин: 1 – вязкость системы без ацетона, 2 – вязкость системы с ацетоном в составе, 3 – температура



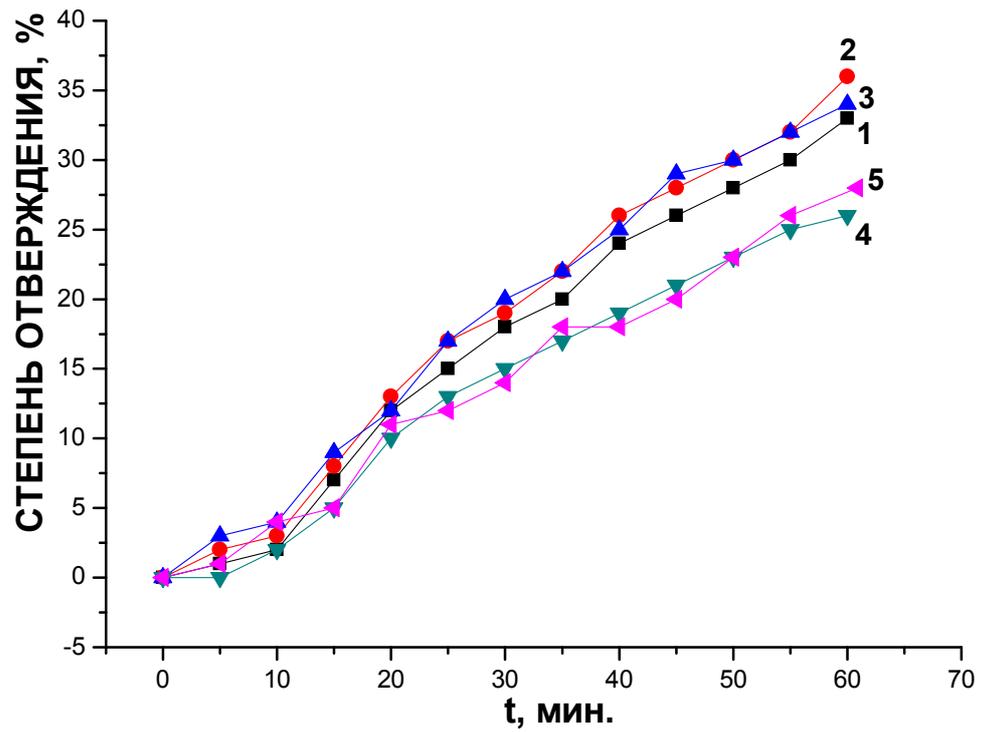
**Рис. 58.** Изменение вязкости связующего OLDEN (с ацетоном в составе) в процессе отверждения при скорости изменения температуры 2,5°С/мин.



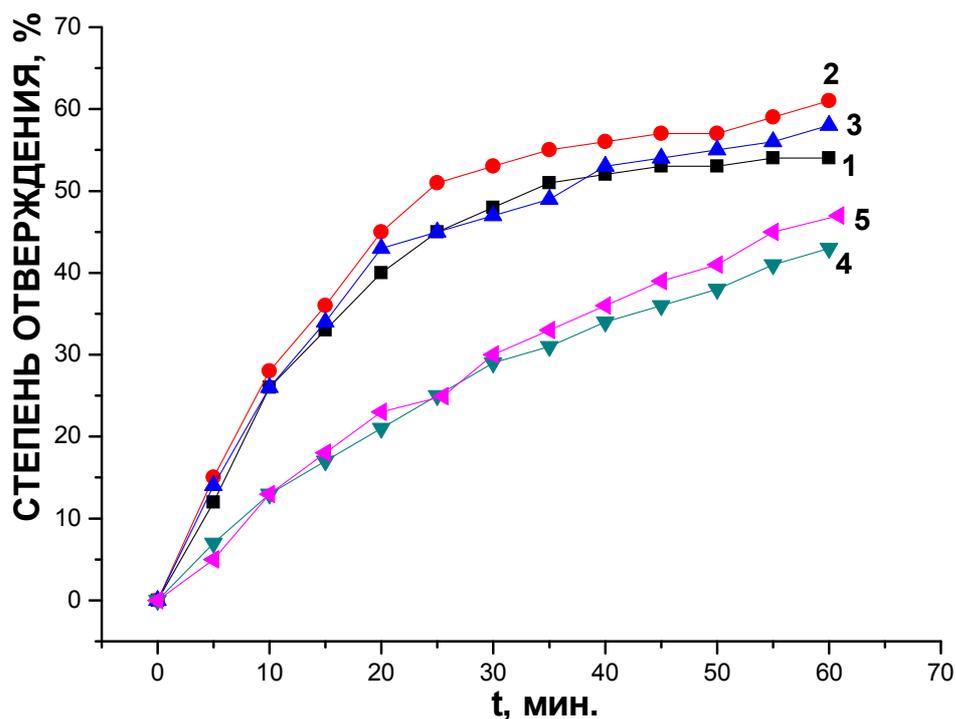
**Рис. 59.** Зависимость степени отверждения препрегов OLDEN от времени термообработки при 100°C: 1 – без модификатора, 2 – М1, 3 – ОБ, 4 – М2, 5 – М3.



**Рис. 60.** Зависимость степени отверждения препрегов OLDEN от времени термообработки при 120°C: 1 – без модификатора, 2 – М1, 3 – ОБ, 4 – М2, 5 – М3.



**Рис. 61.** Зависимость степени отверждения препрегов OLDEN от времени термообработки при 140°C: 1 – без модификатора, 2 – М1, 3 – ОБ, 4 – М2, 5 – М3.



**Рис. 62.** Зависимость степени отверждения препрегов OLDEN от времени термообработки при 160°C: 1 – без модификатора, 2 – M1, 3 – ОБ, 4 – M2, 5 – M3.

Установлено, что конвективная термообработка препрегов при температуре 60°C в течение более чем 2 часов не приводит к изменению степени отверждения, фиксируемой методом экстракции на аппарате Сокслета. При этом данный режим термообработки позволяет регулировать содержание легколетучих компонентов в широких пределах. Полученные препреги обладают достаточностью липкостью, легко драпируются и могут быть переработаны. В зависимости от содержания легколетучих компонентов при нулевой степени отверждения связующее обладает высокой текучестью при прессовании. В виду этого, содержание смолы в конечном УП не превышает 30-36% от массы образца (при ступенчатом режиме прессования), что не всегда позволяет в полной мере реализовать прочность волокна. Низкое содержание смолы может приводить к «щеткообразному» характеру разрушения.

Конвективная термообработка при 100°C (рис. 59) также не технологична с точки зрения получения предварительно отвержденных препрегов. Степень

отверждения более 5% достигается не менее чем через 40 минут в зависимости от использованного модификатора.

При температуре 120°C процесс отверждения протекает сравнительно более интенсивно (рис. 60). Оптимальным режимом сушки препрегов в лабораторных условиях является конвективная термообработка при 140°C (рис 61). Данный режим позволяет более точно контролировать степень отверждения препрегов. Как видно из рис. 61, введение М1 или наноглины ускоряет процесс отверждения, М3 и М2, в свою очередь, замедляют процесс. В промышленных условиях наиболее оптимально проводить термообработку при 160°C ввиду необходимости малого времени пребывания препрега в сушильной камере (рис. 62).

Данные о степени отверждения препрега, полученные методом экстракции на аппарате Сокслета, находятся в соответствии с данными, полученными по методу ДМА и ДСК, что позволяет прогнозировать степень отверждения в зависимости от времени и используемого модификатора.

Одним из критериев качества препрега является липкость - адгезионная характеристика, которая определяется величиной противодействия препрега при отделении его от субстрата (разделительной пленки, подложки, пресс-формы). По сути липкость характеризует технологичность и возможность нормальной переработки препрега в конечное изделие [331]. Контроль липкости необходим для обеспечения простоты и технологичности послойной укладки. Данная величина находится в зависимости от типа и содержания смолы, количества инертных летучих, степени отверждения, температуры и влажности и других факторов. Липкость препрега может повышаться с увеличением содержания смолы, содержания летучих (в т.ч растворителей), при низких степенях отверждения препрегов, при увеличении температуры окружающей среды. В других случаях повышение липкости может происходить при введении в композицию различных модифицирующих добавок.

Высокая липкость препрегов чревата нарушением распределения смолы и ориентации волокон при послойной укладке, возможно также образование сгустков армирующего материала. При снятии разделительной пленки или

подложки с препрега с высокой липкостью всегда удаляется какое-то количество связующего. В принципе, липким препрегам могут быть присущи все недостатки систем, используемых при «мокром» формовании или выкладки.

Однако если препреги не имеют липкости, это означает, что или их степень отверждения доведена до слишком высоких значений, или истек их срок годности при хранении. Такие материалы нетехнологичны, плохо отверждаются и подлежат утилизации. Готовые изделия из препрегов с малой липкостью обладают высокой пористостью и, как следствие, низкими физико-механическими характеристиками. Исключением из данного правила являются кремнийорганические и некоторые типы полиимидных смол, которым после подготовки свойственно отсутствие липкости.

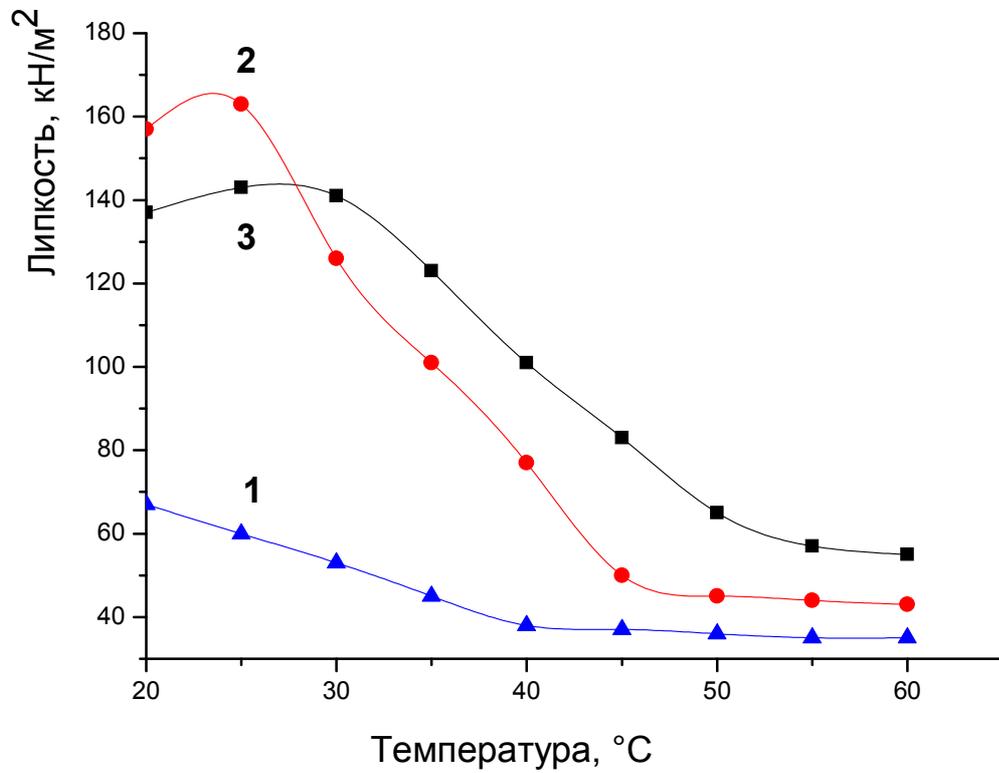
Подготовку большинства препрегов прекращают на стадии, допускающей широкую возможность регулирования их липкости. К уровню липкости препрегов предъявляется вполне логичный ряд требований. С одной стороны, должно обеспечиваться прилипание препрега к подготовленной поверхности формы или прилегающим слоям при послойной укладке. С другой стороны, липкость должна быть не слишком большой, обеспечивая возможность отделения от разделительной пленки или подложки без потери смолы и изменения ориентации волокон армирующего наполнителя. Таким образом, уровень липкости препрега - это такое значение показателя, при котором препрег остается приклеенным к подложке или разделительной пленке вплоть до момента приложения заранее определенного усилия отслаивания.

При ручной выкладке препрегов при неправильном расположении препрега может потребоваться его отрыв и перемещение, что также накладывает определенные условия на величину липкости[332]. Подготовка большинства препрегов доводится до стадии, когда они приобретают оптимальное сочетание липкости и драпировочных свойств [333].

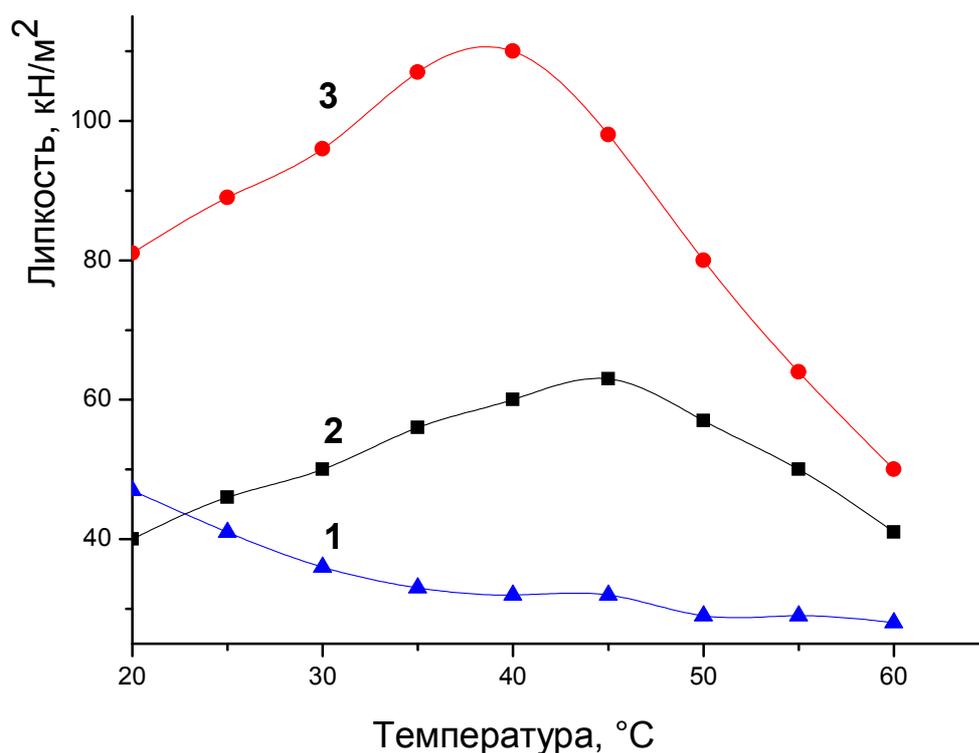
Липкость препрегов оказывает влияние и на способ переработки. К примеру, автоматическая выкладка препрегов, которая в настоящее время получает все большее распространение, чувствительна к липкости препрегов.

В настоящее время в международной практике отсутствует стандартизованные методики для определения липкости и драпируемости препрегов [334]. Липкость может определяться в том числе и по ощущениям при отрыве пальца руки от исследуемой поверхности [335]. Обычно производители указывают субъективные уровни липкости препрега (низкий, средний, высокий), используя внутрекorporативные методики испытаний. Проблемой также является отсутствие серийного оборудования для определения липкости. Однако известны различные устройства и способы определения липкости препрегов [336, 337, 338, 339, 340, 341, 342, 343, 344, 345, 346, 347, 348, 349, 350, 351, 352].

В виду этого на основе принципов, описанных в перечисленных работах, в том числе и в работе [353], на базе универсальной испытательной установки Instron 5543 с климатической камерой нами была собрана установка для определения липкости препрегов. Полученные данные, представленные на рис. 63, носят сравнительный характер.



**Рис. 63.** Зависимость липкости препрегов на основе связующего OLDEN от температуры: 1 – неотвержденный препрег без термообработки, 2 – неотвержденный препрег, прошедший термообработку, 3 – препрег со степенью отверждения 10 %.

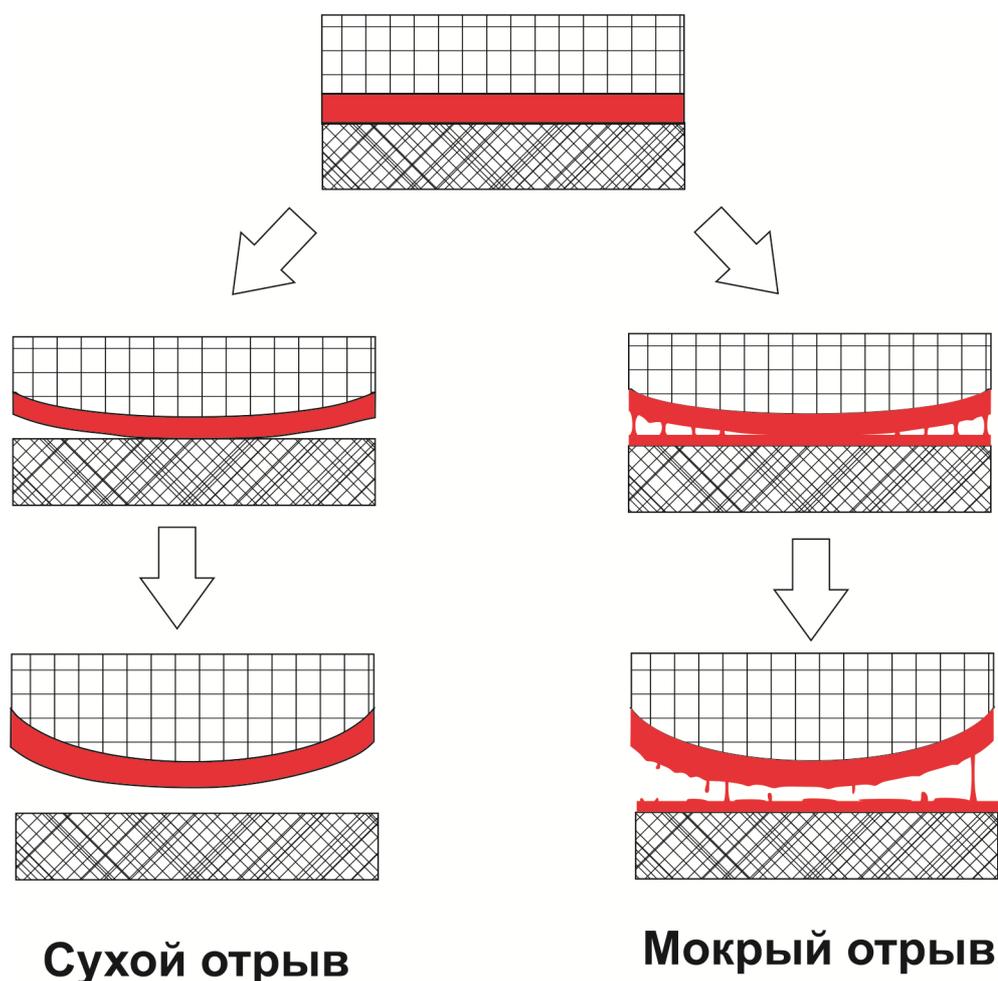


**Рис. 64.** Зависимость липкости препрегов на основе связующего OLDEN от температуры: 1 – связующее без углеткани, 2 – препрег со степенью отверждения 30%, 3 – препрег со степенью отверждения 20%.

Как видно из рис. 63, липкость отвержденных препрегов ниже, чем неотвержденных. Это может быть связано с образованием частично отвержденной пленки на поверхности. При повышении температуры липкость отвержденных препрегов несколько увеличивается, а потом снижается. Небольшое повышение липкости может быть связано с улучшением смачивания поверхности отрываемого субстрата вследствие уменьшения вязкости при подъеме температуры (увеличение сегментальной подвижности). Для всех исследованных образцов препрегов характерно снижение липкости с ростом температуры, что, вероятно, связано с уменьшением вязкости связующего. Однако, как видно из рис. 64, для предварительно отвержденных образцов снижение не такое резкое как для неотвержденных.

Стоит отметить, что для препрегов, прошедших термообработку характерно сухое разрушение пятна контакта (сухой отлип), которое при повышении

температуры сменяется мокрым (липким) отрывом, когда частицы связующего тянутся и остаются на поверхности отрываемого субстрата (рис. 65).



**Рис. 65.** Схематическое изображение механизмов отрыва препрега от субстрата.

Для предотвращенного препрега изменение характера отрыва начинается при температуре выше  $35^{\circ}\text{C}$ , тогда как для неотвержденного образца (прошедшего термообработку/сушку) - выше  $30^{\circ}\text{C}$ . Неотвержденный образец без термообработки отрывается только по мокрому (липкому) механизму разрушения пятна контакта, связующее остается на поверхности субстрата, волокна смещаются, образуются сгустки армирующего наполнителя. По сути, данный образец в большей степени характеризует липкость неотвержденного связующего с поправкой на присутствие волокна в системе (рис. 64, кривая 1). Изменение

характера отрыва может объясняться изменением вязкоупругих свойств связующего. Стоит отметить, что на характер разрушения пятна контакта и величину липкости оказывают влияние параметры эксперимента (табл. 26).

Таблица 26

Зависимость липкости препрега OLDEN от скорости отрыва и прижимного усилия.

Скорость отрыва	Липкость, кН/м <sup>2</sup>		Прижимная сила	Липкость, кН/м <sup>2</sup>	
	T=20°C	T=30°C		60 сек.	10 сек.
1 мм/мин	32	31	30 Н	156	98
6 мм/мин	155	120	10 Н	107	71
24 мм/мин	240	151	1 Н	38	24

Так, при скорости отрыва 1 мм/мин (прижимное усилие и время контакта фиксированы – 30 Н и 60 секунд) липкость минимальна и наблюдается мокрый (липкий) механизм разрушения пятна контакта, а при скорости 25 мм/мин максимальна. Чем больше прижимное усилие и время контакта (при фиксированной скорости отрыва 6 мм/мин), тем больше величина липкости. Таким образом, можно предположить, что величина липкости регулируется вязкоупругими свойствами связующего. Условное деление липкости препрегов на уровни представлено в таблице 27.

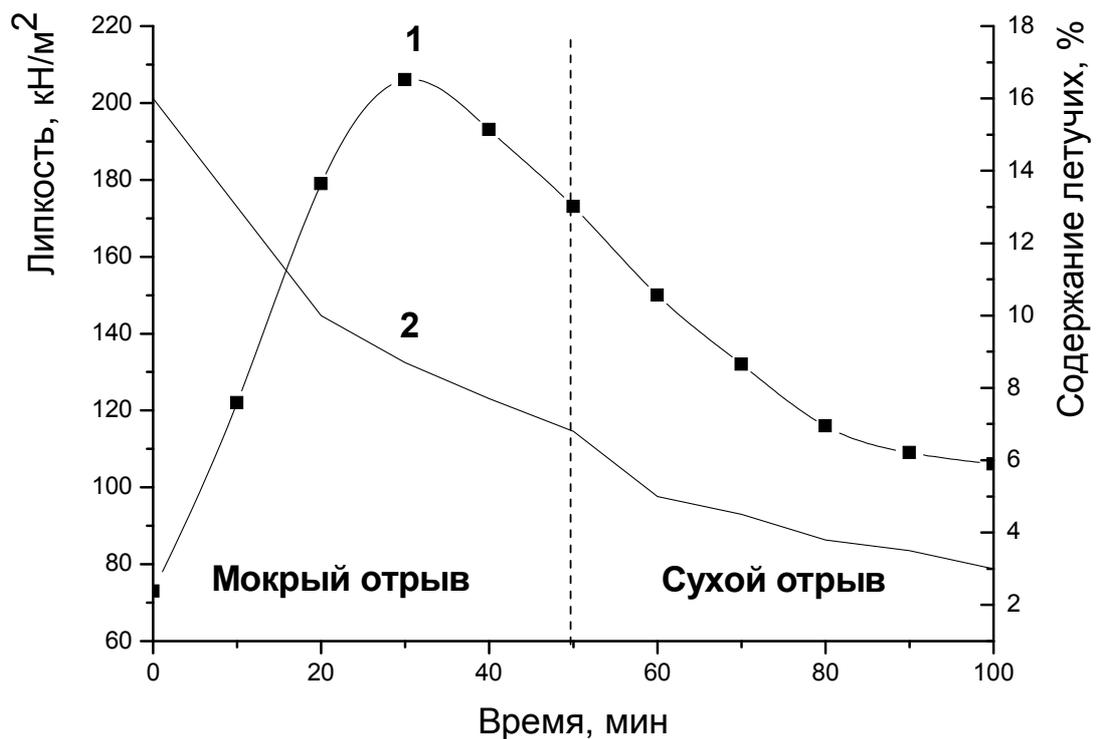
Таблица 27

Условные уровни липкости препрега OLDEN.

Величина липкости, кН/м <sup>2</sup>	Субъективный уровень	Примечание
>150	высокий	Затруднен отрыв препрега от субстрата (в особенности отрыв препрега

		от препрега), возможно изменение ориентации волокон в процессе отрыва.
80-150	средний	Препрег без изменения ориентации волокон отрывается от субстрата.
<80	низкий	Препрег достаточно легко отрывается от субстрата. При послойной укладке необходимо применять достаточно большое прижимное усилие или использовать дополнительный нагрев.

Установлено влияние времени термообработки при 60°C на липкость препрегов на основе OLDEN (рис. 66).



**Рис. 66.** Зависимость липкости препрега на основе связующего OLDEN от времени термообработки (температура 60°C) и содержания растворителя: 1 – кривая изменения липкости, 2 – кривая изменения содержания растворителя в препреге.

При учете весьма длительного времени гелеобразования при заданной температуре (более 3 часов при 60°C) можно предположить, что основное влияние на липкость препрегов в данном случае оказывает содержание растворителя. Из рис. 66 видно, что в первые 25 минут процесса термообработки происходит резкое снижение содержания летучих, а в дальнейшем процесс замедляется. Это может быть связано с постепенным образованием пленки (корки) на поверхности связующего, которая препятствует испарению летучих веществ. Стоит отметить, что при стандартных условиях (скорость отрыва – 6 мм/мин, прижимное усилие 30 Н, время контакта 60 с) в определенный момент процесса меняется механизм отрыва препрега от субстрата с мокрого на сухой. Данный факт может свидетельствовать об изменении вязкоупругих свойств материала. В свою очередь полное удаление растворителя может привести к потере текучести связующего при переработке и, как следствие, нарушению монолитности конечного изделия, градиенту распределения полимера в композите.

Особый интерес представляет влияние модифицирующих добавок на величину липкости препрегов и, соответственно, возможность регулирования данного технологического свойства. К примеру, в работах [354, 355] липкость препрегов увеличивается за счет введения модификаторов. В таблице 28 приведены данные о влиянии модификаторов на липкость препрегов при нормированном времени термообработки – 60 минут при температуре 60°C, а также влияние модификаторов на время достижения заданного уровня липкости при аналогичном температурном режиме.

Как видно из данных табл.28 липкость препрегов на основе связующего OLDEN несколько выше липкости препрегов на основе OL. Введение модификаторов оказывает различное влияние на величину липкости. Так, введение силоксана и МЗ повышает липкость препрегов после термообработки при температуре 60°C в течение часа. Это может объясняться более высокой вязкостью связующих, которая с одной стороны мешает испарению растворителя, а с другой стороны, возможно, повышает липкость. Косвенно это может

подтверждаться величиной времени, необходимого для достижения заданного уровня липкости при термообработке ( $T=60^{\circ}\text{C}$ ).

Таблица 28

Липкость препрегов OLDEN при различных условиях

Система	Липкость при заданной степени отверждения, кН/м <sup>2</sup>		Изменение липкости $\Delta$ , %	Время достижения среднего уровня липкости (110-120 кН/м <sup>2</sup> ) при 60°C, мин
	Степень отверждения 0%,60 мин.при T=60°C	Степень отверждения 10% при T=140°C		
OL	130	116	10,8	70
OLDEN	157	137	12,7	80
OLDEN + M3	177	130	26,6	110
OLDEN + M2	173	120	27,7	120
OLDEN + M1	150	115	23,3	70
OLDEN + ОБ	130	101	22,3	80
OLDEN+ M2+ОБ	138	111	19,6	100
OLDEN+ M1+УНТ	146	117	19,9	70

В работе [356] представлена зависимость липкости препрегов от вязкости связующего и показано, что с ростом вязкости липкость возрастает и наоборот. Однако при степени отверждения 10% липкость препрегов на основе связующих с

данными модификаторами ниже исходного OLDEN. Вероятно, это связано с изменением структуры молекул полимера под влиянием модификаторов и, как следствие, изменением вязкоупругих свойств и характером процессов релаксации напряжений при отрыве препрега от субстрата. Введение M1 и органобентонита снижает липкость препрегов. Как видно, M1, являясь активным разбавителем, снижает вязкость связующего, в том числе облегчает миграцию летучих веществ.

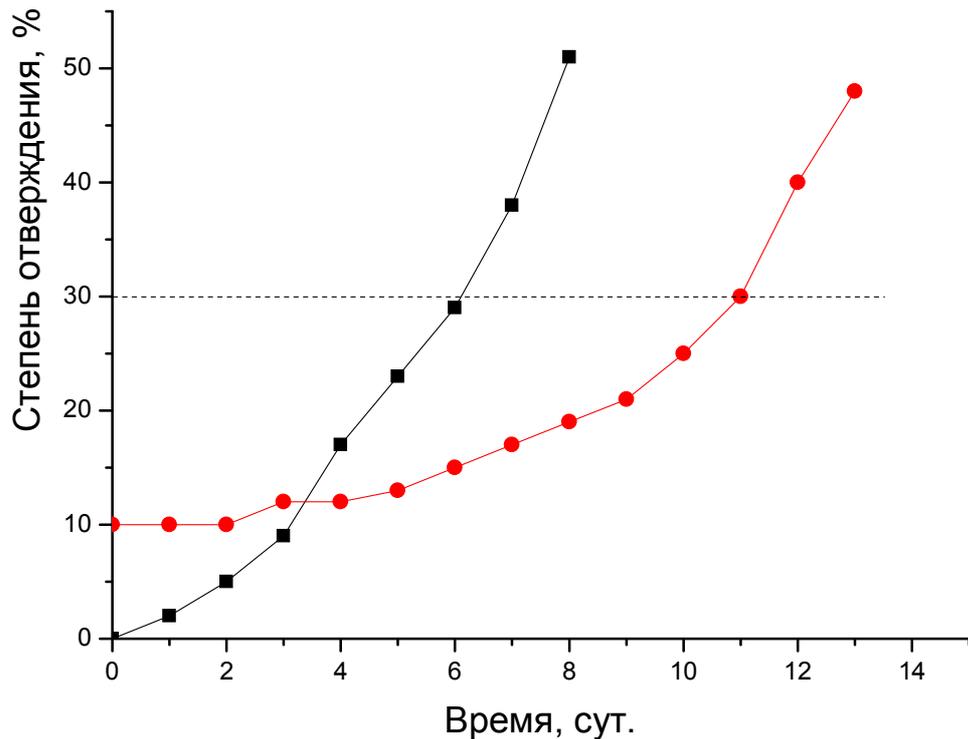
Снижение липкости в случае введения наноглины может быть связано с изменением поверхности связующего. Так, совместное введение силоксана и органобентонита снижает липкость препрега в системе, модифицированной одним лишь силоксаном (M2). В тоже время стоит отметить, что связующие, модифицированные M1 или ОБ, имеют высокие адгезионные характеристики и механизм снижения липкости препрегов требует дальнейшего изучения. Введение нанотрубок в OLDEN+M1 практически никак не отражается на величине липкости.

Отдельно стоит отметить субъективные свойства некоторых модификаторов, которые не фиксировались численно-измерительными методами, а носят условный характер и представляют определенный технологический интерес.

Установлено, что ОБ в составе связующего улучшает укрывистость (укрывная способность) при ручной пропитке (промазке) контактными роликами. Данное свойство находит свое подтверждение в работах, связанных с изучением влияния наноглин на свойства лакокрасочных покрытий.

Эластичность и драпируемость препрегов на основе OLDEN+M3, в особенности при высоких степенях отверждения, выше, чем для остальных систем. Очевидно, это связано с увеличением общей эластичности полимерной матрицы в присутствии M3.

Изучено влияние модификаторов на жизнеспособность препрегов. При этом за жизнеспособность препрега (время, когда еще сохраняется способность к переработке) условно принимается время, соответствующее 50% конверсии (полимеризации). Степень отверждения препрегов определяли гель-золь методом.



**Рис. 67.** Изменение степени отверждения при хранении препрегов OLDEN с 0 и 10 % степенью отверждения

Изучение изменения степени отверждения в процессе хранения при комнатной температуре выявило короткое время жизни неотвержденных препрегов (рис. 67). Вероятно, в образцах с нулевой степенью отверждения протекают процессы поликонденсации, которые значительно сокращают время жизнеспособности препрегов. В отвержденных образцах, вероятно, за счет меньшего содержания летучих веществ, большей вязкости, наличия частично сшитых молекул и меньшего количества реакционноспособных групп, создаются пространственные затруднения для протекания процессов сшивания. Однако характерным для обоих типов препрегов является ускорение процесса по достижении 30% отверждения. Из результатов исследования процесса отверждения методом ДСК известно, что данная степень превращения соответствует точке гелеобразования. Кроме того, при изменении температуры может меняться механизм процесса отверждения. Таким образом, для увеличения

сроков хранения препрегов при температурах до 25°C можно использовать процесс предварительного отверждения.

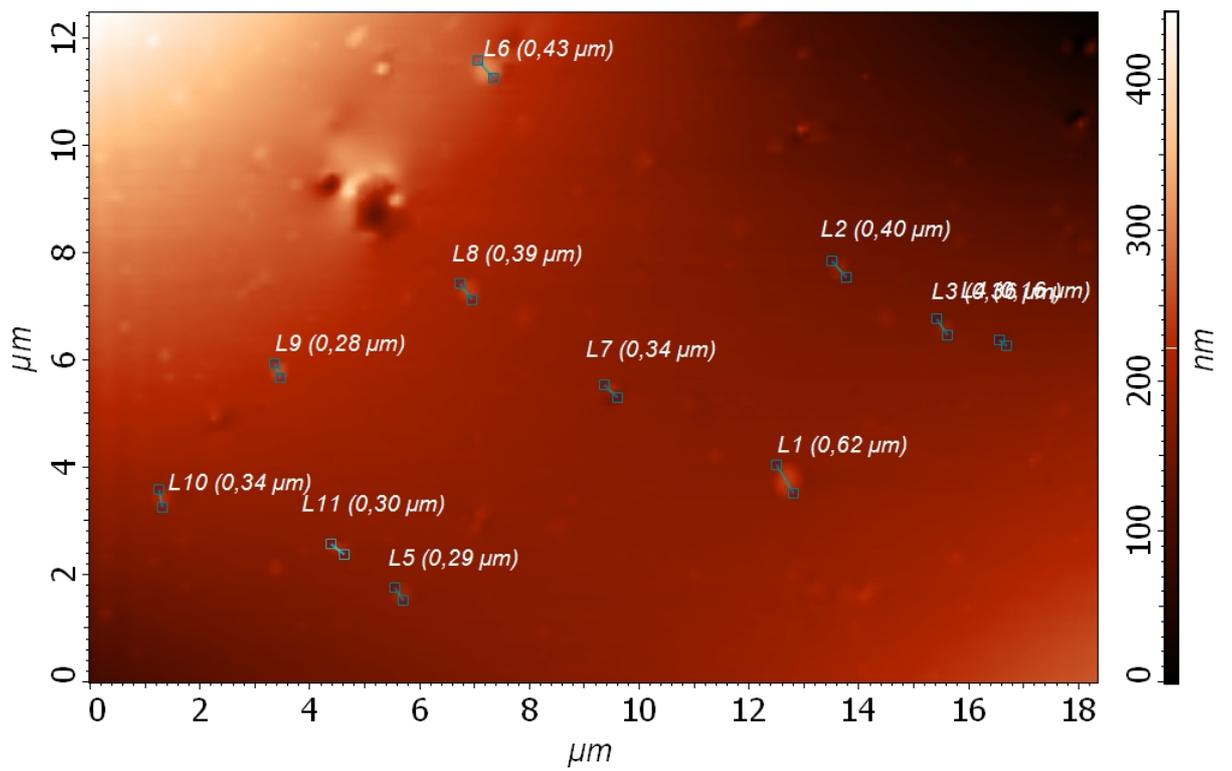
В табл.29 приведены данные о жизнеспособности препрегов на основе исследуемых систем.

**Таблица 29**

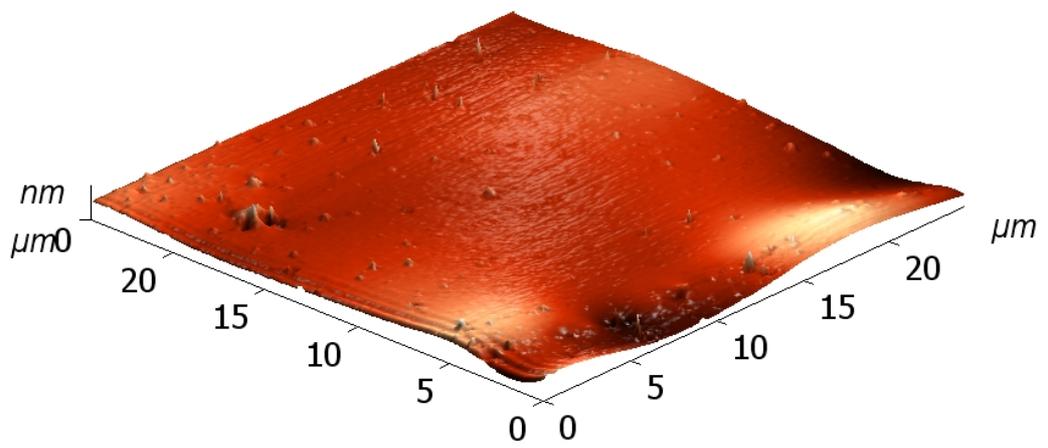
Время жизнеспособности препрегов на основе исследуемых систем.

Система	Время жизни, сут.			
	Препрег 0% (60 мин. при 60°C)		Препрег 10% (сушка при T=140°C)	
	До 30%	До 50%	До 30%	До 50%
OL	5	7	9	11
OLDEN	6	8	11	13
OLDEN + M3	8	10	13	15
OLDEN + M2	8	11	13	16
OLDEN + M1	6	8	11	13
OLDEN + ОБ	7	9	11	14

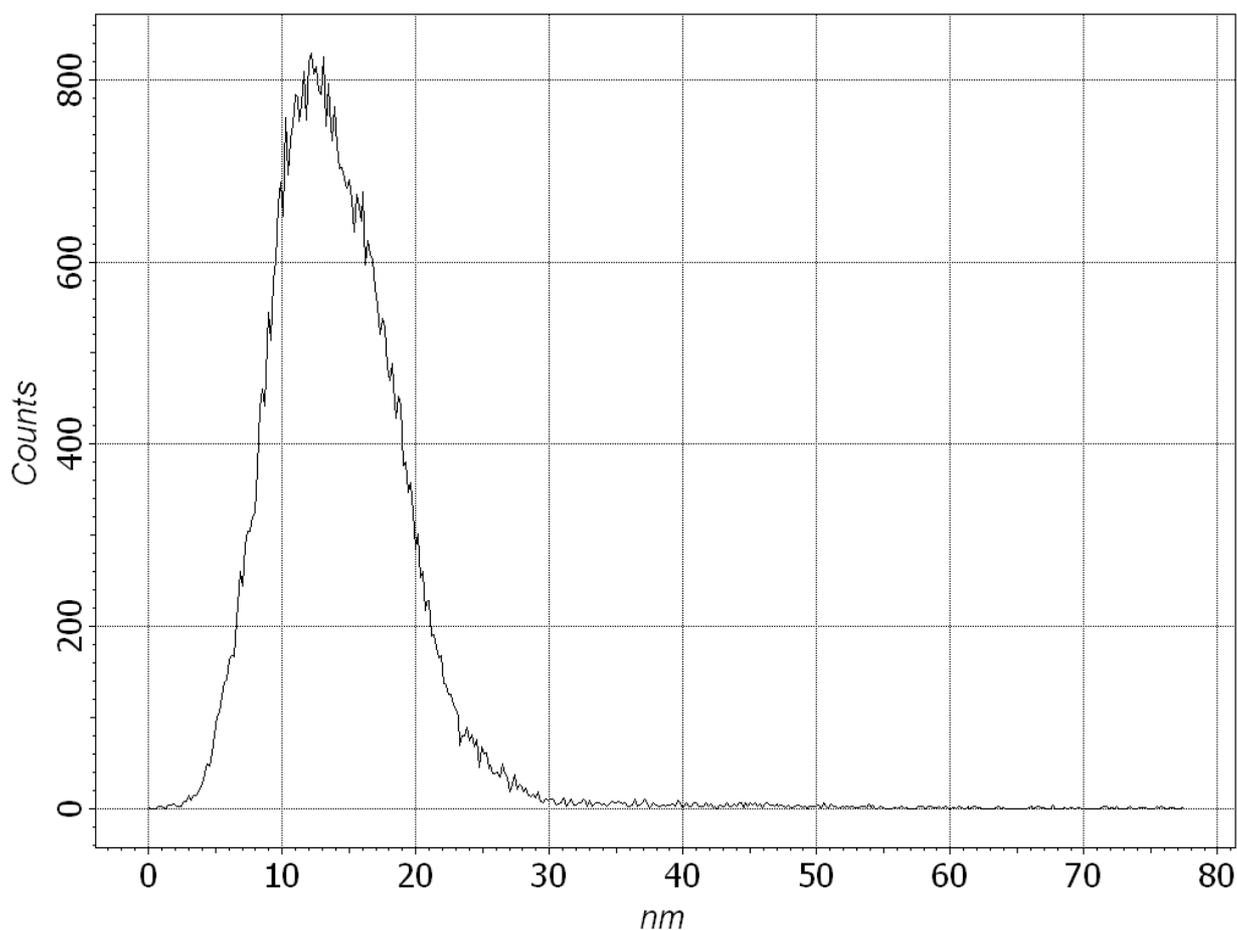
Установлено, что изменение липкости препрегов в процессе хранения находится в соответствии со временем их жизнеспособности.



**Рис. 68.** Структура препрега (степень отв. 10%) на основе связующего OLDEN.



**Рис. 69.** 25x25 мкм. Трехмерное изображение поверхности препрега полученное методом атомно-силовой микроскопии.



**Рис. 70.** Гистограмма, отображающая размер и количество шероховатостей на поверхности препрега.

С помощью атомно-силовой микроскопии изучали различия в структуре поверхности препрегов OLDEN с 10% степенью отверждения, полученных при различных температурах (120°C, 140°C и 160°C). По итогам исследования различий в структуре полимера в зависимости от температуры получения не выявлено. Все образцы характеризуются схожими гистограммами распределения шероховатостей (рис. 70). Вероятно, режим термообработки не влияет на структуру полимера в препреге при такой степени отверждения. Типичная структура полимера в препреге представлена на рис. 68, 69.

### 3.8. КОМПЛЕКСНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК РАЗРАБОТАННЫХ УГЛЕПЛАСТИКОВ

Процесс формования и получения композиционных материалов включает в себя решение целого ряда проблем. Для получения углепластиков с заданными свойствами необходимо эту работу проводить во многих направлениях.

Режим прессования препрегов является важнейшей стадией процесса получения материала, в ходе которой задаются свойства будущего изделия. Оптимальный режим прессования является одним из путей снижения внутренних напряжений в полимерной матрице. Известно также, что адгезионная прочность и прочность КМ в целом зависят от режима отверждения олигомера – температуры и скорости охлаждения, снижая остаточные напряжения.

Существует тесная связь между режимами переработки композиционных материалов и свойствами изделий из них

Разработка режима прессования проводилась на основании результатов изучения процесса отверждения методами ДМА и ДСК. Принимался во внимание опыт ранних научных работ [357], в том числе проводимых на кафедре [358, 359].

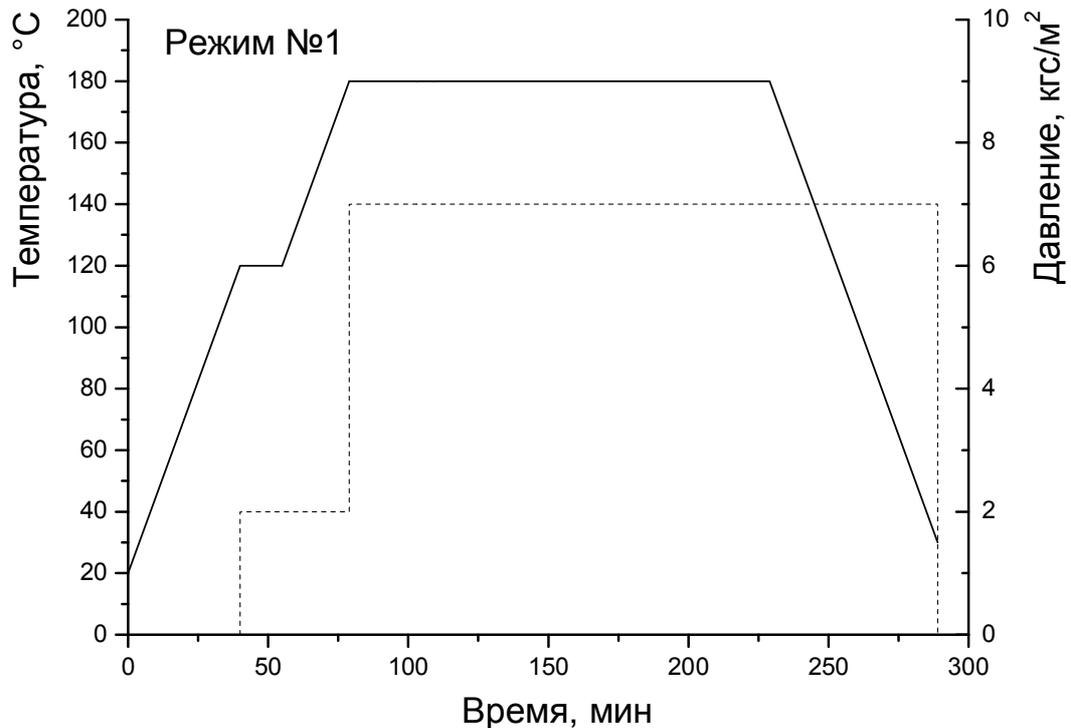
При разработке режима прессования нами учитывались следующие аспекты:

- стеклование системы OLDEN в процессе отверждения при температуре 160°C, что говорит о принципиальной незавершенности процесса;
- возможность гомополимеризации эпоксиноволачного олигомера. Быстрое увеличение температуры до 180-200°C может увеличить вклад реакции гомополимеризации эпоксиноволачного олигомера с образованием простых эфирных связей. Таким образом, для уменьшения влияния реакции гомополимеризации целесообразно начинать процесс отверждения при более низких температурах;
- влияние резкого нагрева и проведения процесса отверждения в областях высоких температур, которые могут способствовать образованию напряженных структур;
- необходимость подпрессовки образцов для удаления паров растворителя и летучих веществ, выделяющихся в процессе отверждения. Предварительные

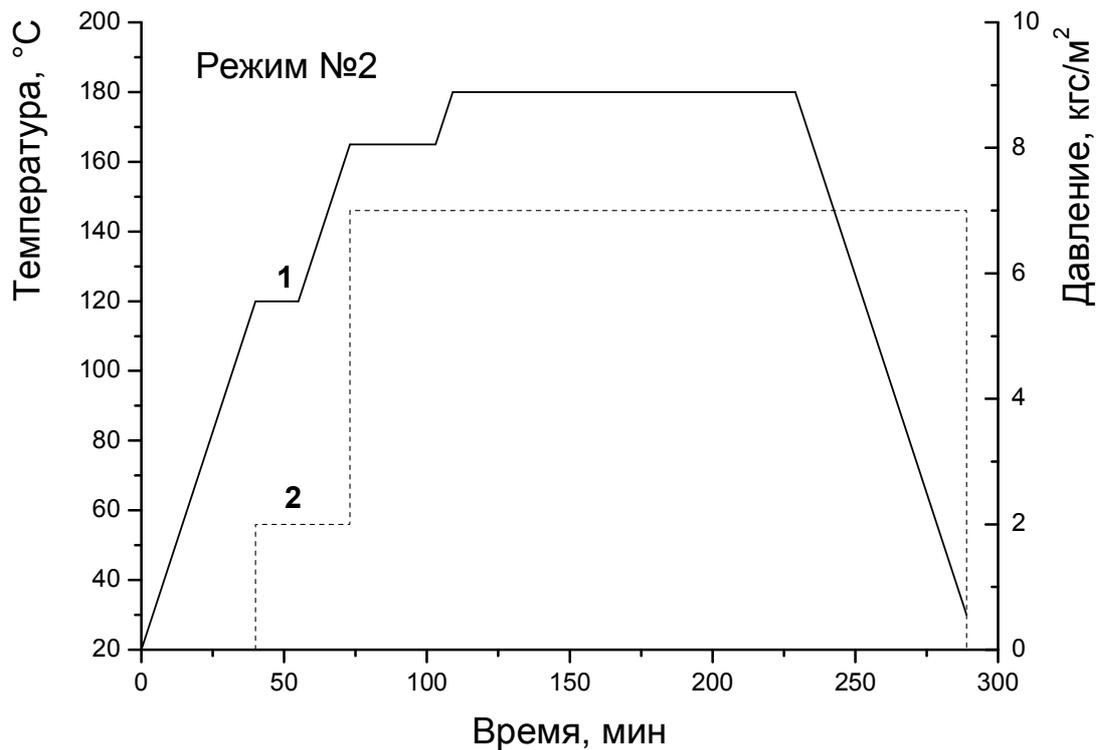
исследования показали, высокую пористость образцов углепластика (более 4%) при отсутствии поэтапного повышения давления и изотермической выдержки в области средних температур и, как следствие, низкие прочностные характеристики;

- максимальное давление прессования должно подаваться до или в пределах точки гелеобразования с целью предотвращения разрушения образующейся пространственной структуры полимера и снижения внутренних напряжений.

Таким образом, для отработки технологии получения образцов углепластиков на основе разработанных материалов было предложено несколько ступенчатых режимов прессования (рис. 71, 72).



**Рис. 71.** Графическая иллюстрация режимов формирования углепластиков.



**Рис. 72.** Графическая иллюстрация режимов формования углепластиков.

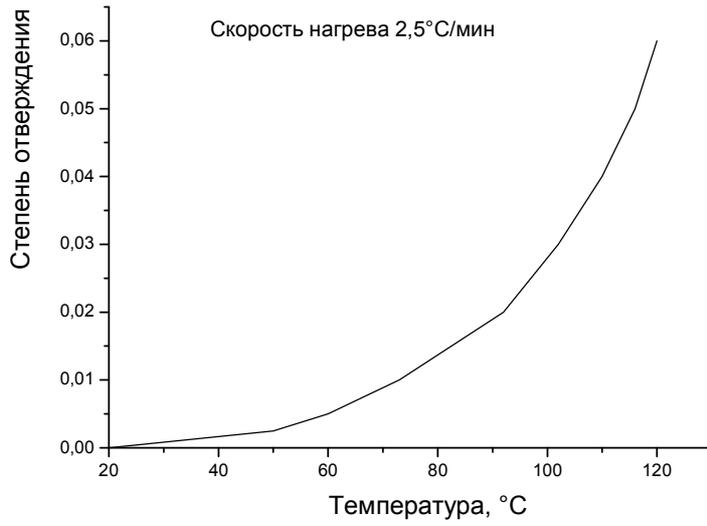
В результате проведенных исследований по отработке технологии получения армированных композитов на основе связующего OLDEN методом прессования было установлено, что режим №2 является наиболее приемлемым. Прочностные характеристики УП, полученных по данному режиму, на 10-15% выше, чем у изготовленных по режиму №1. Очевидно, что дополнительная температурная ступень вблизи температуры стеклования способствует образованию более однородной структуры в полимере, возможно, уменьшает внутренние напряжения. При этом исследования отвержденных образцов методом ДМА показали увеличение модуля упругости (на 5-10%) и снижение величины тангенса механических потерь (на 7-11%) у образцов углепластика, полученных по режиму №2. Температура стеклования данных образцов оказалась на 4°C выше.

Характерно, что отверждение препрегов выше 190°C – температуры, соответствующей быстрому переходу полимера в гелеобразное состояние, дает в итоге более низкий уровень прочностей. Тогда как проведение дополнительного отжига отформованных образцов композита при 190°C в течение 2-х часов

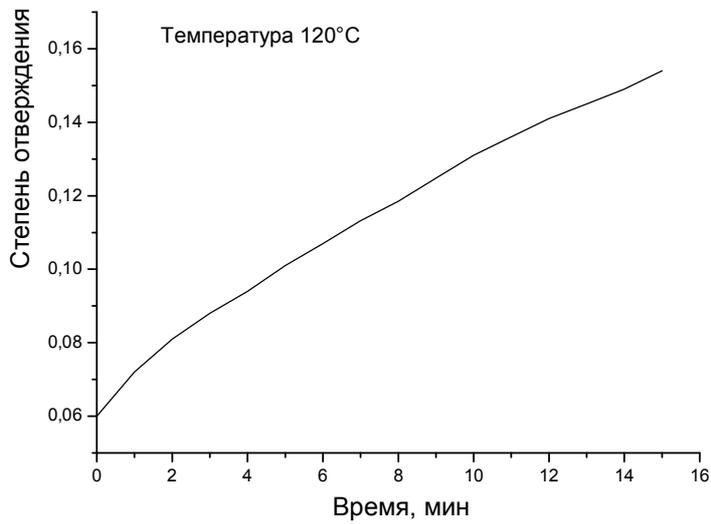
повышает температуру стеклования на 3-5°C и увеличивает прочность при растяжении на 5-10%.

Для определения влияния режима отверждения на адгезионную прочность были изготовлены образцы на основе OLDEN для испытаний методом вырыва волокна из адгезионной ячейки в виде петли. В результате исследований влияния режима отверждения установлено, что адгезионная прочность образцов, отвержденных по разработанному ступенчатому режиму прессования (режим №2) на 23% выше (увеличение с 48 до 59 сН/Текс), чем отвержденных при 170°C в течение трех часов и на 11% выше, чем отвержденных по режиму №1. Это может свидетельствовать о более полном завершении процессов отверждения и ускорении релаксационных процессов. С ростом температуры отверждения до 200°C адгезионная прочность падает, что может быть связано с началом процессов деструкции в полимере. При медленном охлаждении адгезионная прочность на 24% выше, чем при резком охлаждении. В данном случае существенное влияние, видимо, оказывают остаточные напряжения. Данные факты подкрепляют правильность выбора режима отверждения.

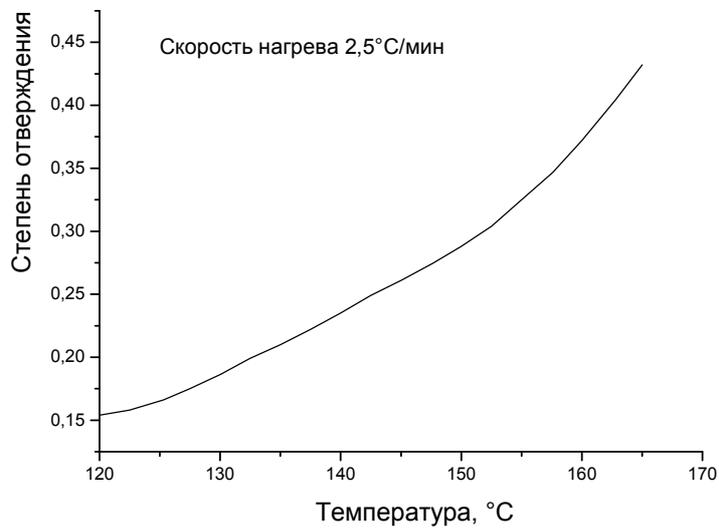
Полнота процесса отверждения является важным фактором, влияющим на прочностные и эксплуатационные характеристики материала. Изменение степени превращения в ходе процесса отверждения по режиму №2 изучалось методом ДСК (рис. 73, 74). Установлено, что реакция превращения по данному режиму протекает полностью, а максимальное давление будет прикладываться в пределах точки гелеобразования системы OLDEN (при  $T=160^{\circ}\text{C}$ ), что способствует образованию упорядоченной пространственной структуры и снижению внутренних напряжений.



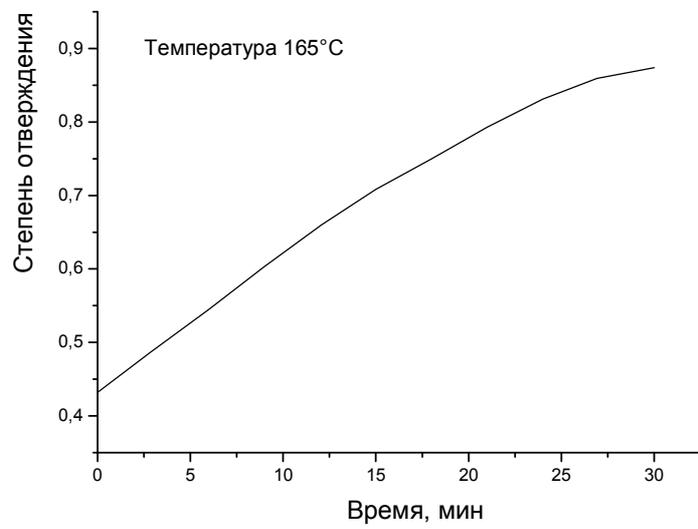
а)



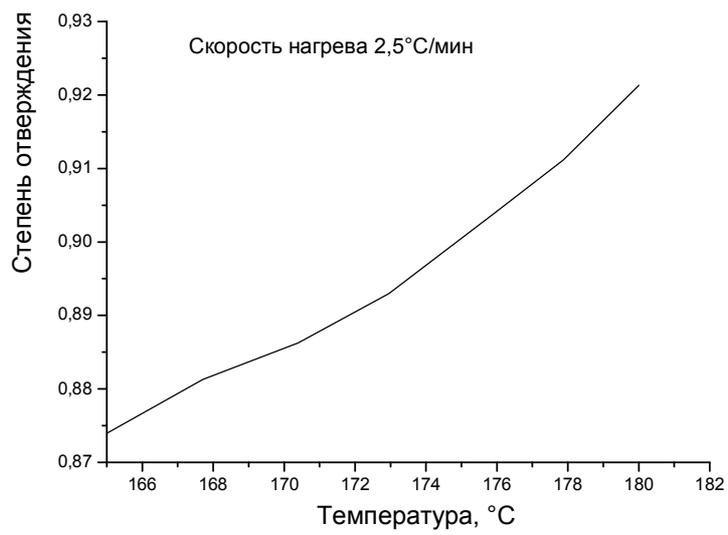
б)



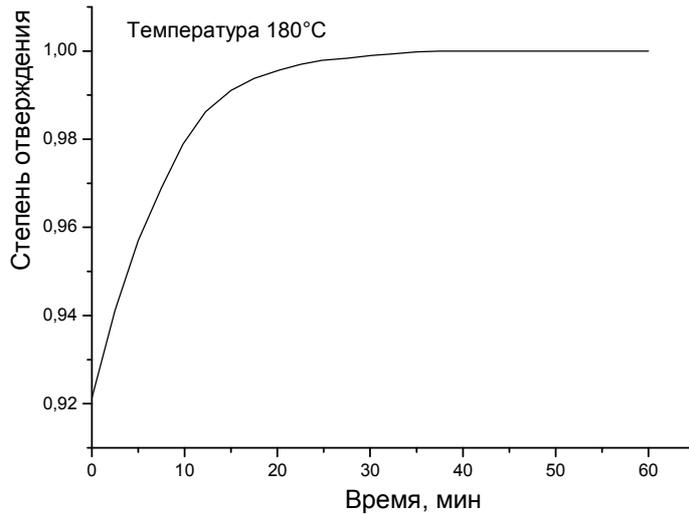
в)



Г)

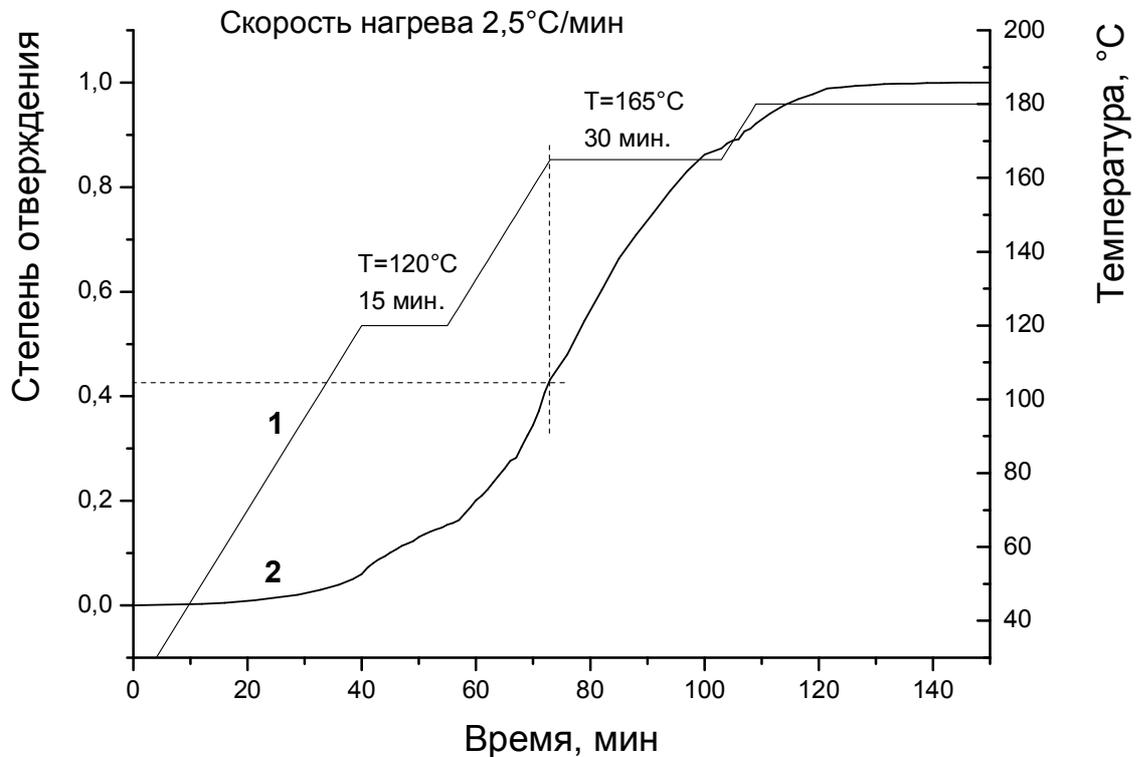


Д)



е)

**Рис. 73.** Изменение степени превращения для препрега на основе OLDEN в процессе отверждения: а) как функции от температуры (20-120°C); б) как функции от времени (изотермическая выдержка при 120°C); в) как функции от температуры (120-165°C); г) как функции от времени (изотермическая выдержка при 165°C); д) как функции от температуры (165-180°C); е) как функции от времени (изотермическая выдержка при 180°C)



**Рис. 74.** Изменение степени отверждения препрега OLDEN во время цикла отверждения: 1 – температура; 2 – степень отверждения.

Методом экстракции определяли степень отверждения полученных образцов. Содержание нерастворимой фракции составило 98-99%, что является абсолютно приемлемым. Таким образом, разработанный режим удовлетворяет необходимым условиям оптимального протекания процесса. Стоит отметить необходимость корректировки выбранного режима прессования по основным параметрам в зависимости от типа применяемого модификатора в виду иных кинетических параметров процесса отверждения.

Как известно, физико-механические свойства композита существенно зависят от относительного содержания компонентов. При отработке технологии изготовления углепластиков были использованы специальные технологические приемы для получения экспериментальных образцов с разбросом по содержанию связующего путем изменения наноса полимера при изготовлении препрега с целью выявления оптимального соотношения армирующего наполнителя и полимерной матрицы и влияния данной величины на прочностные характеристики. Известно, что недостаток или избыток полимера в композите влияет на прочностные свойства системы. Максимальной прочности композита соответствует определенная толщина полимерной матрицы вокруг элементарного волокна. Усредненные результаты испытаний образцов углепластиков (не менее 5 образцов на фиксированное содержание смолы) приведены в табл. 30.

Таким образом, показано, что оптимальное соотношение полимерной матрицы и волокна лежит в пределах 32-38%. Вероятно, такое соотношение компонентов соответствует оптимальной плотности упаковки волокон.

В целях оценки влияния формующего инструмента на характеристики конечного изделия были изготовлены и опробованы полузакрытые пресс-формы. Они также позволили уменьшить возможное изменение ориентации волокон в пространстве во время процесса прессования (за счет перемещения связующего при наложении давления или его вытекания в процессе отверждения).

Формы состояли из матрицы и пуансона, которые совмещались вдоль длины волокна. Открытыми являлись стороны, перпендикулярные направлению

волокна, через которые удалялся излишек связующего. Ширина углублений матрицы соответствовала различным стандартам образцов (ASTM, ГОСТ).

Таблица 30

Влияние содержания смолы в композите на его прочность для системы OLDEN

Содержание смолы, %	Прочность при растяжении, МПа
26	1420-1530
28	1510-1570
30	1600-1660
32	1700-1740
34	1680-1730
36	1700-1750
38	1690-1730
40	1590-1650
42	1550-1650
44	1490-1560
46	1460-1530
48	1420-1500
50	1380-1450

В результате проведенных испытаний установлено повышение прочности образцов углепластиков при растяжении в результате использования данных форм. Увеличение прочности углепластиков на основе связующего OLDEN составило 10% (с 1730 до 1910 МПа). Улучшился внешний вид образцов, уменьшилась величина разнотолщинности и исчезла необходимость резки образцов для проведения испытаний. Вероятно, увеличение прочности связано как с отсутствием негативно влияющего нарушения ориентации волокон, так и с возможной ориентацией молекул полимера при истекании связующего через открытые края формы.

Комплексное проведение физико-механических испытаний позволило определить ряд эксплуатационных и прочностных характеристик УП и установить влияние на них вводимых модифицирующих добавок. Важными характеристиками являются: напряжение отслоения, работа разрушения, ударная вязкость, остаточная прочность (по методу САИ), сдвиговая прочность, температура стеклования, пористость и влагопоглощение.

Температура стеклования является характеристикой теплостойкости отвержденной системы и непосредственно связана со степенью отверждения (плотностью сшивки) конечного композиционного материала[360].

В данной работе температуру стеклования исследуемых связующих определяли различными методами:

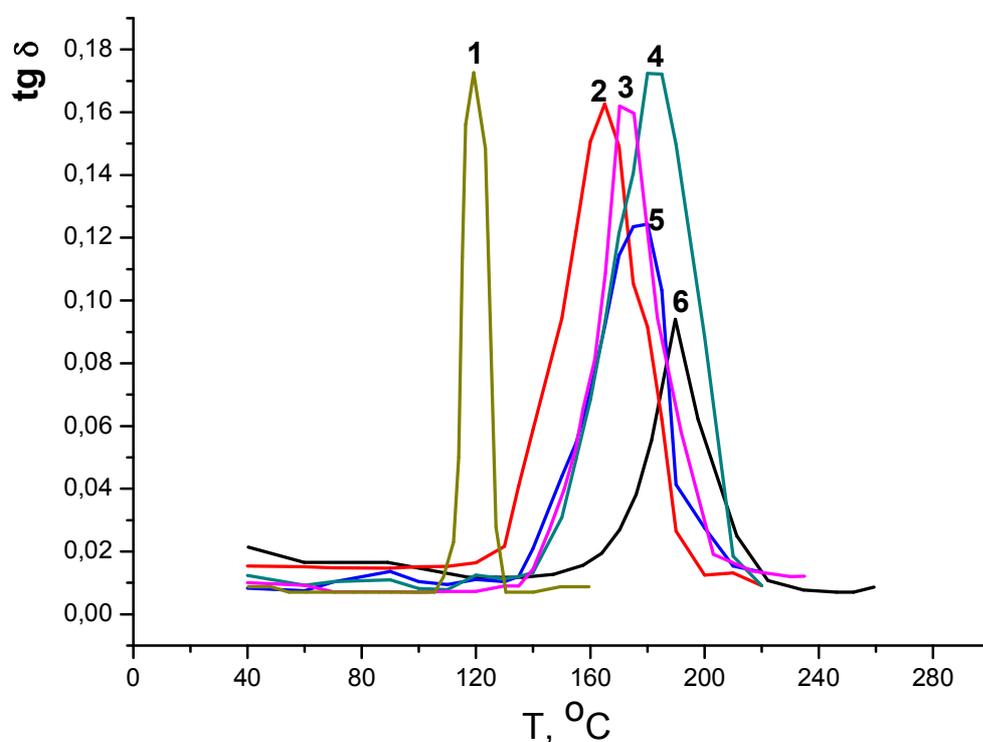
- 1) термомеханическим методом на консистометре Хепплера (рис. 76):
- 2) методом динамического механического анализа (ДМА) по максимуму тангенса угла механических потерь отвержденных композиций.

**Таблица 31**

Время стеклования исследуемых систем полученные методами ТМА и ДМА

Система	Температура стеклования, $T_{ст}$	
	ТМА	ДМА
OL	127	120
OLDEN	167	163
OLDEN+M3	175	171
OLDEN+M2	185	182
OLDEN+ОБ	180	177
OLDEN+M1	200	190
OLDEN+M2 +ОБ	185	183
OLDEN+M1 +УНТ	194	188

Полученные данные представлены в табл. 31. Как видно из приведенных данных, значения температуры стеклования, полученные разными методами, хорошо согласуются друг с другом в рамках специфики использованных методик. К примеру, температуры стеклования, определенные методом ТМА на консистомере Хепплера, несколько завышены вследствие релаксации напряжений и низкой чувствительности индентора. Как и следовало ожидать, добавление эпоксиноволачного олигомера приводит к увеличению температуры стеклования в сравнении с исходным составом. Олигомер с большей функциональностью способствует образованию более густой и жесткой сетки.



**Рис. 75.** Зависимость тангенса угла механических потерь от температуры: 1 – OL, 2 – OLDEN, 3 – OLDEN+M3, 4 - OLDEN+M2, 5 - OLDEN+OБ, 6 - OLDEN+M1

Установлено, что введение модификаторов положительно сказывается на изменении температуры стеклования.

Отмечено, что введение в состав связующего M3 не приводит к снижению температуры стеклования, как в случае введения эластомеров, а, напротив, увеличивает ее. Пролонгированный процесс отверждения в присутствии M3,

очевидно, способствует более глубокому протеканию процессов структурирования, способствуя образованию менее дефектной и напряженной структуры.

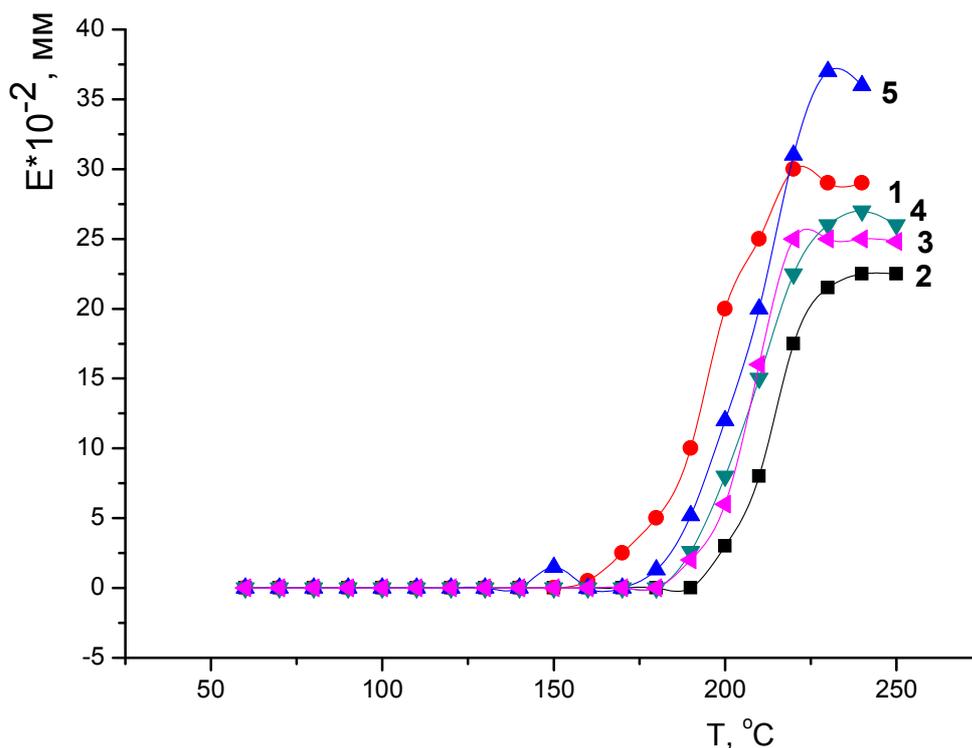
Как известно [357], введение наночастиц способствует повышению температуры стеклования эпоксисодержащих систем, что и наблюдается в данной работе.

Увеличение температуры стеклования при модификации циклокарбонатом (M1) может быть связано с образованием дополнительной пространственной структуры в результате химического взаимодействия с компонентами связующего (пример - раскрытие карбонатного цикла с образованием изоцианатных связей).

Системе OLDEN+M1 соответствует наименьшее значение относительной деформации в сравнении с другими составами при проведении ТМА, что свидетельствует о высокой степени сшивки в данном полимере и, соответственно, низкой подвижности кинетических единиц структуры, что объясняет повышение температуры стеклования.

Значительное влияние на свойства сшитых полимеров оказывают параметры структурной сетки. Однако прямой расчет параметров пространственной сетки, на основании данных термомеханического анализа, невозможен ввиду использования наполненных образцов. Однако полученные данные могут носить сравнительный характер и хорошо согласуются с результатами, полученными методом ДМА. Методом экстракции определено, что степень отверждения всех образцов лежит в пределах 98-99%.

При сравнении величин деформации исследуемых образцов, можно заключить, что введение ЭНО приводит к изменению степени сшивки и величины молекулярной массы отрезков цепи между сшивками, а введение модификаторов неоднозначно сказывается на структурных параметрах полимера. В случае ЭНО это связано с большей функциональностью и количеством ароматических ядер в молекуле.

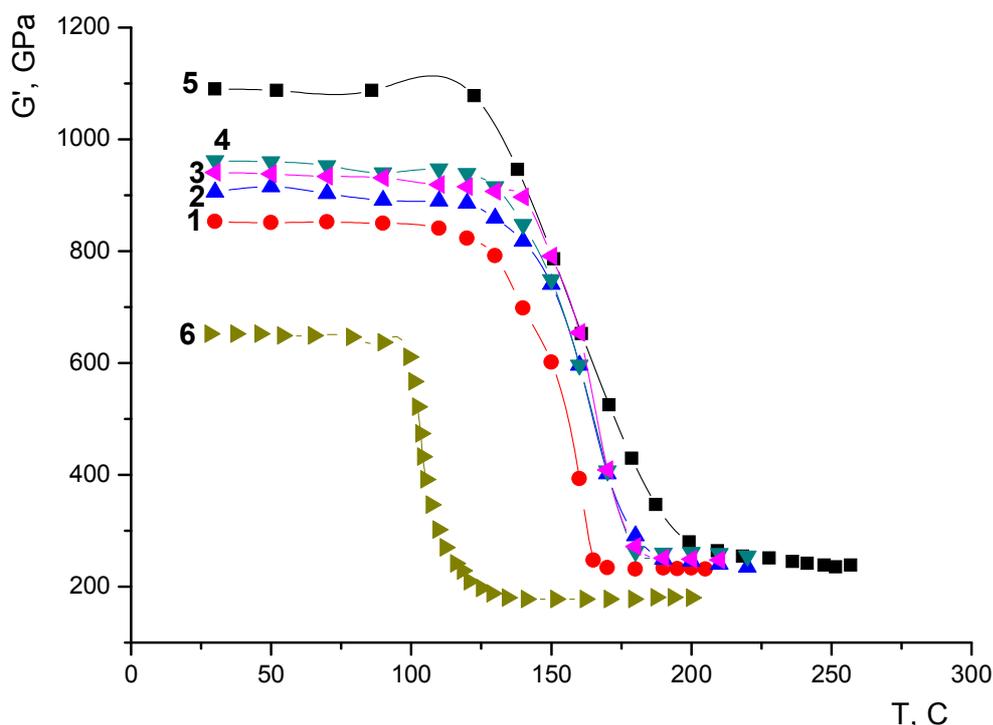


**Рис. 76.** Термомеханические кривые для модифицированных систем на основе OLDEN: 1 – без модификатора, 2 – М1, 3 – ОБ, 4 – М2, 5 – М3.

Как видно из рис.76, модификация путем добавления в систему М3 способствует образованию более редкой сетки, в то время как остальные модификаторы приводят к образованию более густой пространственной структуры.

Установлена прямая зависимость между модулем высокоэластичности и температурой стеклования исследуемых систем, что свидетельствует об изменении степени сшивки и структурных параметров сетки при введении модификаторов.

Метод ДМА при исследовании отвержденных образцов позволяет косвенно определить жесткость системы исходя из величины равновесного модуля упругости в высокоэластическом состоянии. Установлено, что наличие в составе связующего эпоксиноволачного олигомера способствует повышению модуля упругости на четверть, а модификация связующего позволяет изменять его в широких пределах (рис. 77).



**Рис. 77.** Зависимость модуля упругости от температуры для связующих: 1- OLDEN, 2 - OLDEN+M2, 3 - OLDEN+M3, 4 – OLDEN+ОБ, 5 – OLDEN+M1.

Увеличение температуры достижения максимальной деформации связано, как видно, с более глубоким протеканием процессов структурирования полимера в присутствии модификатора.

Из рисунка 77 видно, что полимеры, содержащие модификаторы, характеризуются более высокой температурой резкого снижения модуля упругости и меньшим его изменением по величине, а также смещением максимума его изменения в область более высоких температур.

Смещение максимума изменения значения модуля упругости в область более высоких температур для модифицированных систем по сравнению с исходным составом связано, по-видимому, с тем, что при отверждении систем, содержащих модификаторы, процессы структурирования завершаются более полно, при одновременном формировании менее дефектной структуры. Поскольку формирование менее дефектной структуры полимера с большей степенью сшивки

уменьшает подвижность кинетических единиц структуры, то для их активации потребуется более высокая температура. Таким образом, возможно применение модифицированных систем для изготовления композиционных материалов, предназначенных для эксплуатации при повышенных температурах.

Анализируя полученные методом ТМА и ДМА данные можно заключить, что использованные модификаторы позволяют регулировать параметры структурной сетки в широких пределах.

В целях установления возможных различий в структуре отвержденных полимеров проводили исследования поверхности образцов методом атомно-силовой микроскопии с использованием полуконтактного метода рассогласования, позволяющего уточнять мельчайший рельеф поверхности, для образцов размером 8,8x8,8 мкм. Процесс отверждения образцов проводили в рамках разработанного температурно-временного режима.

Исследования показали существенные различия в структуре отвержденных композиций. Установлено, что в присутствии модификаторов образуется более равномерная и упорядоченная структура: отмечено существенное уменьшение размера агломератов и общее выравнивание поверхности полимера (табл. 32, рис. 78-80 ).

Статистические параметры рельефа поверхности отвержденных образцов связующего.

Параметр	O L	OL DEN	OLD EN +M3	OLD EN +M2	OLDEN +M1
Максимальная высота, нм	870,355	621,354	510,639	501,855	270,098
Минимальная высота, нм	0	0	0	0	0
Размах высот (ISO 4287/1), нм	870,355	621,354	510,639	501,855	270,098
Десять точек по высоте <sup>1</sup> , нм	438,993	210,873	181,551	164,874	134,961
Средняя высота, нм	318,125	242,625	220,187	198,342	161,750
Средняя арифметическая шероховатость (ISO 4287/1), нм	73,255	59,316	56,181	49,401	42,004
Средняя квадратичная шероховатость (ISO 4287/1), нм	107,572	78,221	72,236	61,108	51,8467

<sup>1</sup> Параметр выражает шероховатость поверхности по выбранным пяти максимальным высотам и впадинам.

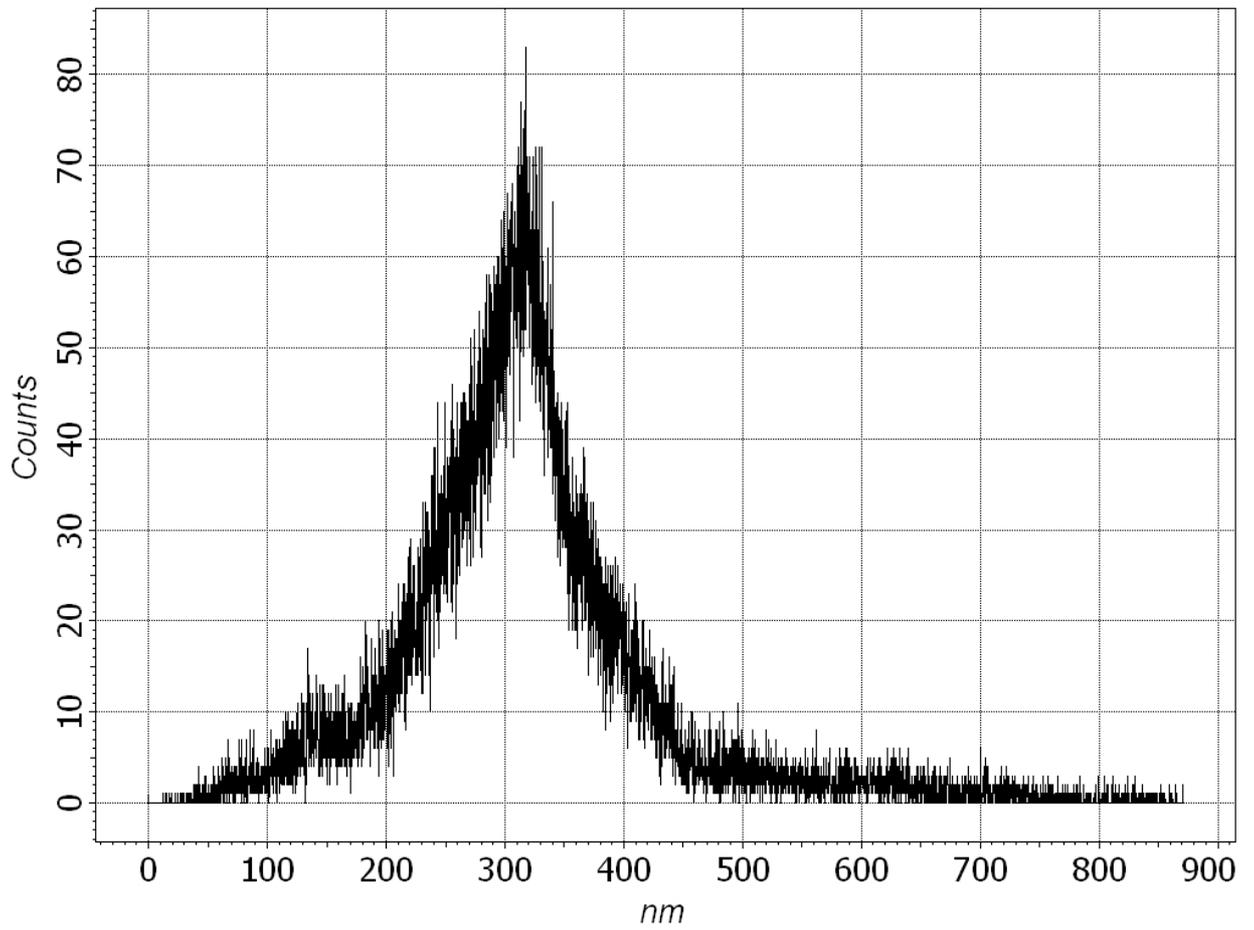


Рис. 78. Гистограмма шероховатостей поверхности для системы OLDEN

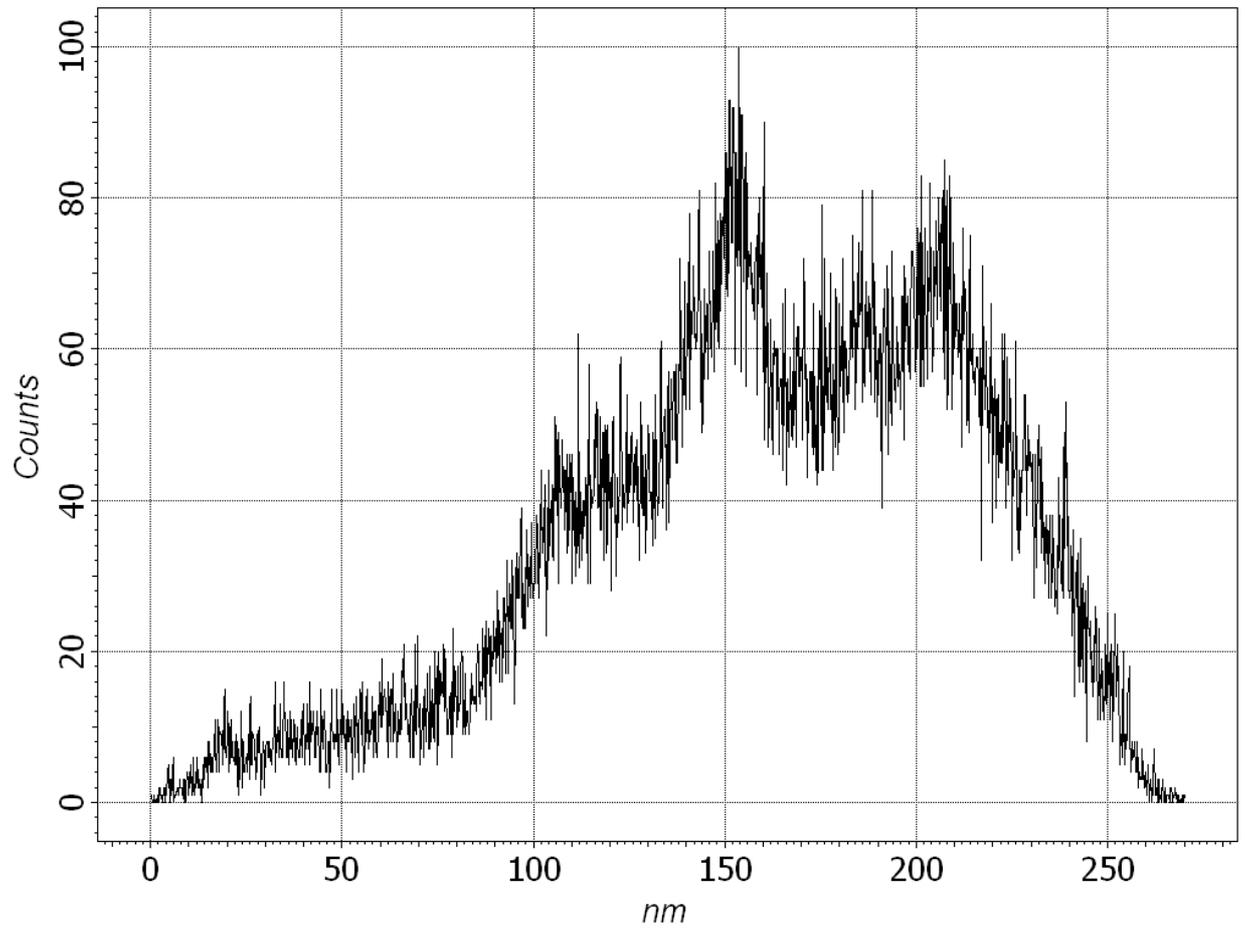
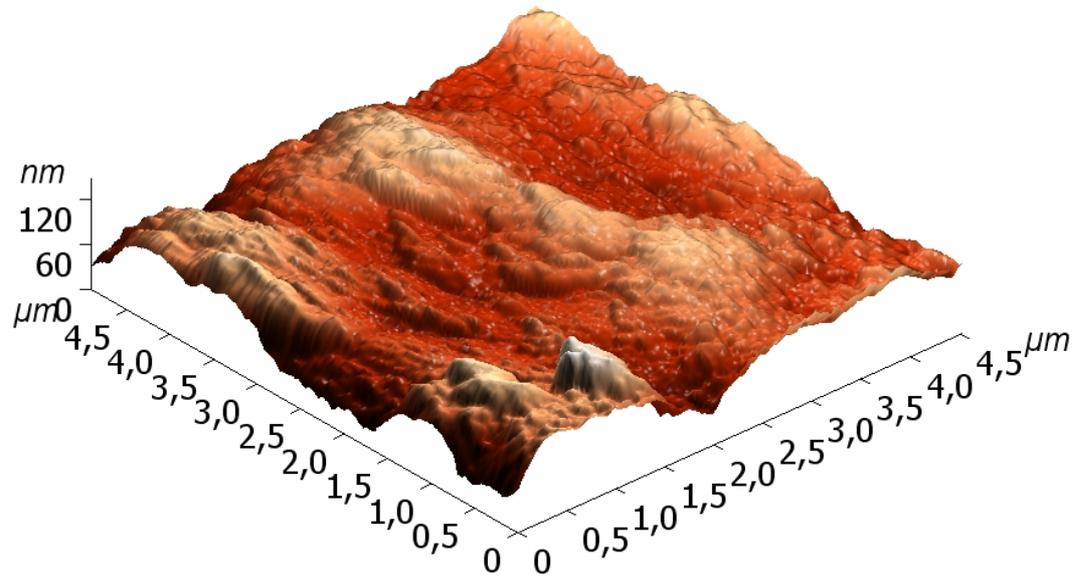


Рис. 79. Гистограмма шероховатости поверхности для системы OLDEN+M1



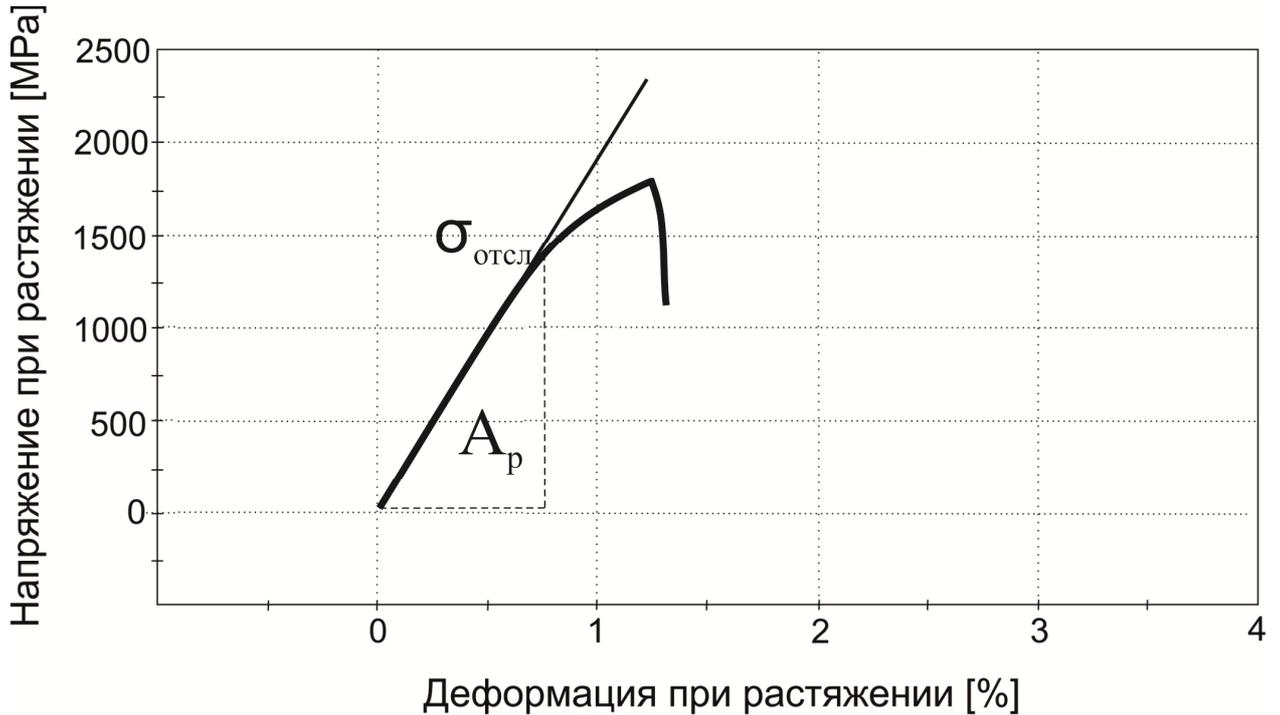
**Рис. 80.** Трехмерное изображение поверхности отвержденной системы OLDEN+M1

Для разработанных образцов УП был проведен комплекс прочностных испытаний, в результате которых определены величины разрушающего напряжения при растяжении, относительное удлинение, модуль Юнга, ударная вязкость. По данным зависимости  $\sigma$ - $\varepsilon$  были рассчитаны напряжение отслоения полимерной матрицы от армирующего наполнителя ( $\sigma_{\text{отсл}}$ ) и работа разрушения ( $A_p$ ). Напряжение отслоения  $\sigma_{\text{отсл}}$  определяли по отклонению кривой на зависимости  $\sigma$ - $\varepsilon$  от линейности,  $A_p$  - как площадь под кривой.

На рис.81 приведена зависимость деформации от напряжения для системы OLDEN, на которой можно выделить два участка: линейный, характеризующий упругие деформации, и нелинейный (высокоэластические).

Напряжение отслоения полимерной матрицы от армирующего волокна  $\sigma_{\text{отсл}}$  является косвенной характеристикой адгезионной прочности связующего. Предполагается, что при данном напряжении происходит отслоение полимерной

матрицы от волокна, хотя на практике это может быть и не так. Однако данная характеристика достаточно показательна.



**Рис. 81.** Диаграмма зависимости напряжения от деформации при растяжении для OLDEN.

Поскольку адсорбционно-адгезионное взаимодействие определяет прочностные показатели композиционного материала, представляет интерес оценка его корреляции с прочностными характеристиками УП. Показано, что улучшение адсорбции и смачивания, повышение адгезионных характеристик полимера приводят к увеличению напряжения отслоения и прочности КМ в целом (табл. 33). При этом имеет место симбатная зависимость, т.е. материал с высокими адгезионно-адсорбционными характеристиками обладает наибольшей прочностью.

Одним из основных недостатков полимерных матриц на основе эпоксидных олигомеров является их низкая ударная вязкость, поэтому в работе исследовали влияние модифицирующих добавок на стойкость к удару. В таблице 33 представлены усредненные данные испытаний образцов УП на растяжение и ударную вязкость.

На примере ОБ и УНТ было показано, что нанонаполнители повышают ударную вязкость и модуль упругости, что, вероятно, связано с формированием жестких граничных слоев.

Нами было показано, что применение МЗ является эффективным способом увеличения ударной вязкости и относительного удлинения при растяжении без понижения температуры стеклования и существенных изменений модуля упругости.

Вместе с тем было обнаружено, что введение М1 существенно повышает прочность системы при растяжении, системе OLDEN+М1 соответствует максимальное напряжение отслоения и температура стеклования. Совместное применение модификаторов и нанонаполнителей не привело к существенному росту прочности при растяжении относительно мономодифицированных систем, однако способствовало повышению ударной прочности и модуля без негативного влияния на величину относительного удлинения.

Таким образом, полученные результаты испытаний образцов УП на основе исследуемых систем хорошо коррелируют с температурной зависимостью модуля упругости : более глубокой степени структурирования соответствуют повышенные значения модуля упругости и прочности.

По совокупности прочностных характеристик совместное введение М1а и многослойных нанотрубок способствует максимальной реализации прочности углеродного волокна.

Для ряда систем были проведены дополнительные испытания на межслоевой сдвиг, растяжение под углом  $90^\circ$  к волокну, сжатие после удара.

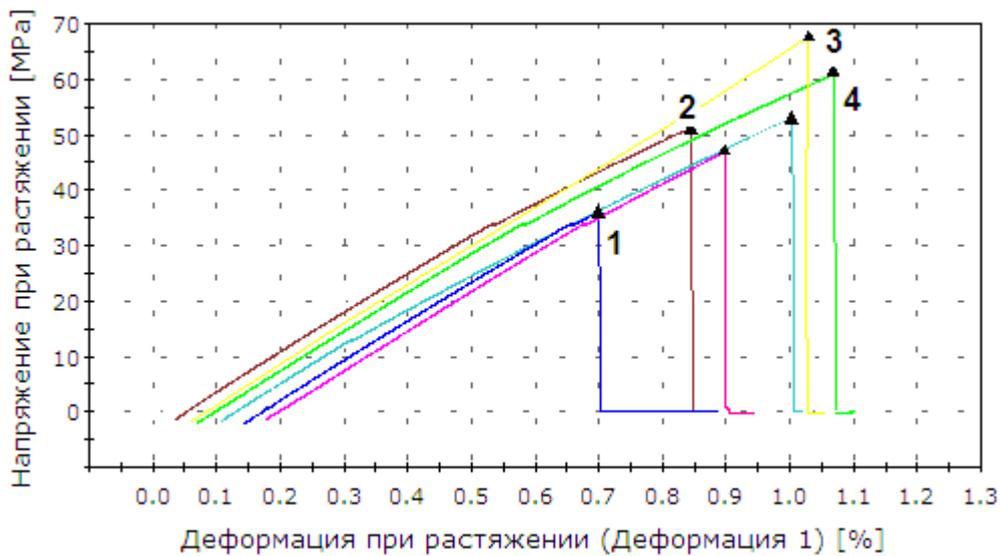
Стоит отметить, что испытания на растяжение образцов с укладкой  $90^\circ$ , позволяющие оценить прочность полимерной матрицы при минимальном влиянии волокна, показали рост прочности модифицированных систем OLDEN до 86% в сравнении с OL (рис. 82).

Таблица 33

## Физико-механические характеристики углепластиков

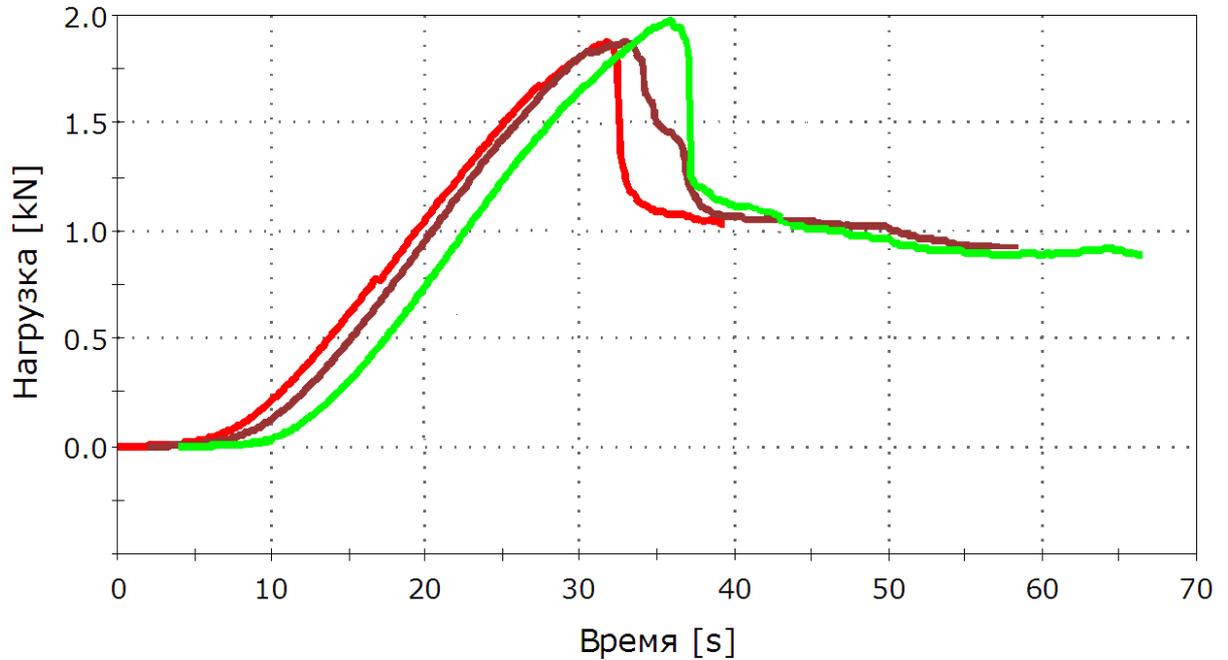
Связующее	$\sigma_p$ , МПа	$\epsilon$ , %	E, ГПа	$A_p$ , кДж/м <sup>2</sup>	$\sigma_{отсл}$ , МПа	A, кДж/м <sup>2</sup>
OL	1530	1,02	110	780	1160	174
OLDEN	1790	1,22	120	1050	1420	213
OLDEN+M1	2260	1,28	130	1260	1710	257
OLDEN+ОБ	1930	1,24	150	1010	1330	269
OLDEN+M3	1860	1,35	110	1135	1440	264
OLDEN+M2	1920	1,25	130	1130	1520	253
OLDEN+M2+ОБ	1930	1,26	140	1175	1490	273
OLDEN+M1+УН	2210	1,27	148	1200	1690	280

T

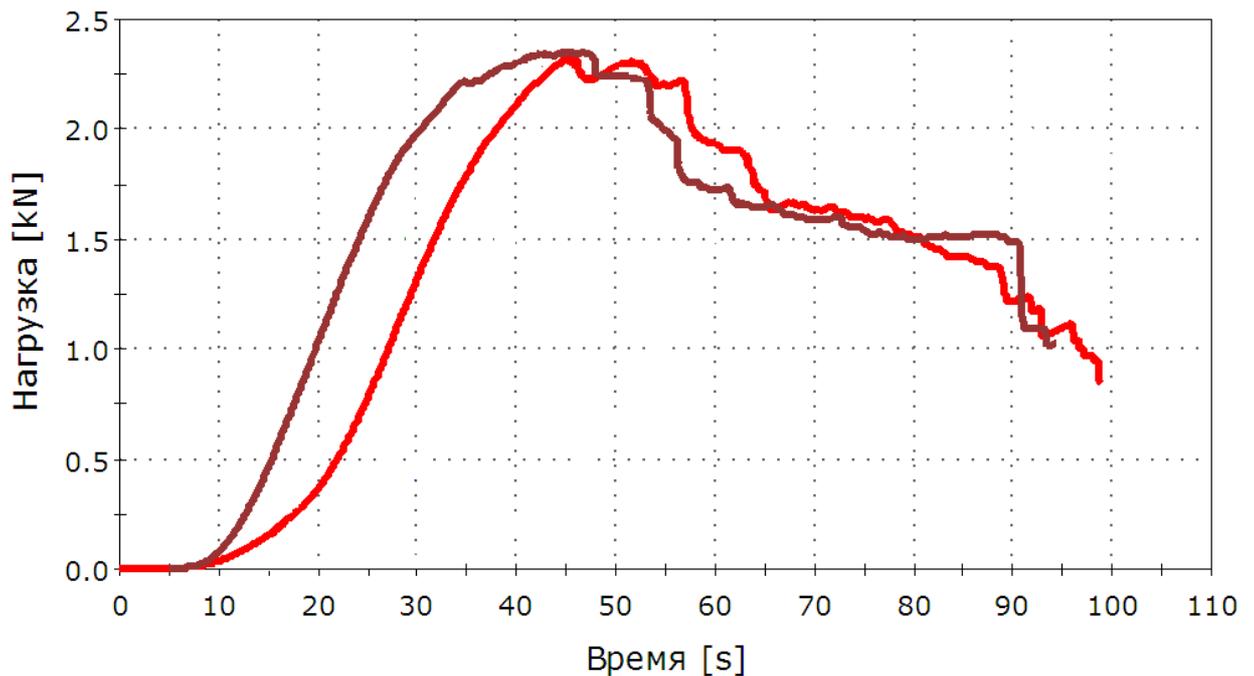


**Рис. 82.** Диграмма зависимости напряжения от деформации при растяжении в направлении 90° относительно волокна для систем: 1 – OL, 2 – OLDEN, 3 – OLDEN+M1, 4 – OLDEN+ОБ

Испытания на межслоевой сдвиг (ILSS) методом короткой балки показали увеличение напряжения сдвига при модификации M1 на 20% (до 80 МПа) относительно немодифицированного OLDEN, что согласуется с установленной адгезионной прочностью для этих систем (рис. 83, 84).

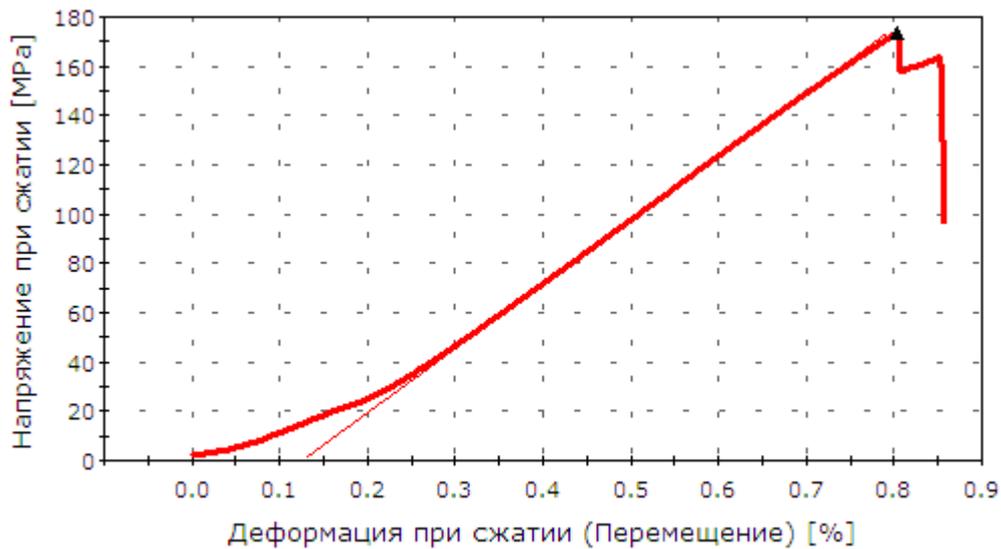


**Рис. 83.** Диаграмма зависимости нагрузки от времени при испытании на межслоевой сдвиг системы OLDEN.



**Рис. 84.** Диаграмма зависимости нагрузки от времени при испытании на межслоевой сдвиг системы OLDEN+M1.

Методом сжатия после удара (CAI) определено, что введение M1a повышает остаточную прочность OLDEN со 170 до 200 МПа при энергии удара в 30 Дж (рис. 85).



**Рис. 85.** Диаграмма зависимости напряжения от деформации при сжатии после удара для системы OLDEN.

В работе проводилось исследование пористости и водопоглощения полученных композиционных материалов (табл. 34). Изучено влияние модифицирующих добавок на прочность при растяжении после воздействия УФ-излучения (табл. 35). Для моделирования солнечной радиации использовали флюоросцентное излучение.

На примере ОБ и УНТ было показано, что нанонаполнители существенно уменьшают пористость и водопоглощение композитов, возможно, за счет менее дефектной и более плотной структуры полимера.

В результате модификации связующего уменьшается пористость конечных УП, снижается водопоглощение, что может объясняться более плотной пространственной структурой, повышается стойкость к УФ-излучению (табл. 35).

Влияние модификаторов на пористость и водопоглощение углепластиков.

Связующее	Пористость, %	Влагопоглощение, %
OL	1,34	0,19
OLDEN	1,11	0,13
OLDEN+M3	1,10	0,13
OLDEN+M2	1,06	0,11
OLDEN+ОБ	0,95	0,05
OLDEN+M2+ОБ	0,96	0,05
OLDEN+M1	1,01	0,09
OLDEN+M1+УНТ	0,95	0,07

Влияние УФ-излучения на свойства углепластиков

Связующее	$\sigma_r$ , МПа (до УФ-облучения)	$\sigma_r$ , МПа (после УФ- облучения)	Сохранение свойств, %
OL	1530	1220	80
OLDEN	1790	1575	88
OLDEN+M3	1860	1655	89
OLDEN+M2	1920	1785	93
OLDEN+ОБ	1930	1815	94
OLDEN+M2+ОБ	1930	1815	94
OLDEN+M1	2260	2080	92
OLDEN+M1+УН	2210	2055	93
Т			

Полученные нами данные свидетельствуют о том, что малые добавки веществ различной природы являются эффективным способом модификации физической структуры отвержденных полимеров и приводят к значительным изменениям физико-механических и эксплуатационных свойств разработанных УП. Возможным является регулирование и прогнозирование прочностных характеристик изделий на основе комплекса предложенных методов оценки межфазных явлений.

На основании проведенных исследований разработан ряд материалов, которые прошли успешные испытания в ООО «Маруся Моторс» и могут быть рекомендованы в качестве конструкционных материалов функционального назначения.

## ВЫВОДЫ

1. Разработаны связующие для углепластиков на основе смеси эпоксидных олигомеров и модифицирующих добавок различной природы, в том числе монтмориллонита и УНТ, с повышенными прочностью при растяжении и деформацией при разрушении, ударной вязкостью, модулем упругости, улучшенными межфазными характеристиками.
2. Установлено, что применение в качестве модифицирующих добавок пропиленкарбоната и олигофенилсилоксана позволяет в широких пределах регулировать скорость процесса отверждения и свойства пространственно сшитых полимеров.
3. Исследование межфазного взаимодействия на границе раздела модифицированной смеси эпоксидных олигомеров с углеродным волокном показало возрастание адгезионно-адсорбционных характеристик и улучшение технологических свойств системы в процессе переработки.
4. Показано, что совместное использование эпоксиноволачного и эпоксидианового олигомеров в присутствии модифицирующих систем способствует образованию регулярных пространственных структур в

процессе отверждения и получению углепластиков с повышенными прочностными характеристиками.

5. Исследование физико-химических и реологических свойств исходных и модифицированных смесей эпоксидианового и эпоксиноволачного олигомеров позволило определить оптимальные условия процесса отверждения и взаимосвязь структурных параметров отвержденных полимеров с физико-механическими характеристиками связующих и композиционных материалов на их основе.
6. Разработана технология получения препрегов и технологические параметры процесса формования углепластиков с использованием модифицированной смеси эпоксидных олигомеров. Установлено, что термообработку препрегов необходимо проводить до степени отверждения 10-15%, при этом обеспечивается необходимая жизнеспособность и липкость. Углепластики, полученные по разработанной технологии, характеризуются улучшенными прочностными и эксплуатационными свойствами.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Михайлин Ю. А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. – СПб.: Научные основы и технологии, 2008. – 822.
2. D. V. Rosato, D. V. Rosato Reinforced Plastics Handbook (Third Edition), Elsevier, 2004, 1082 p.
3. Зеленский Э. С., Куперман А. М., Горбаткина Ю. А., Иванова-Мумжиева В. Г., Берлин А. А. Армированные пластики – современные конструкционные материалы. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева), 2001, т. XLV, № 2. С. 56-74.
4. Перепелкин К. Е. Армирующие волокна и волокнистые полимерные композиты. – СПб.: Научные основы и технологии, 2009. 380 с.
5. Структура, свойства и технология получения углеродных волокон : сб. науч. ст. / Федер. агентство по образованию, Челяб. гос. ун-т ; авт.-сост., пер. С. А. Подкопаев. - Челябинск : ЧелГУ, 2006. 217 с.
6. Молчанов Б.И. и др. Композиционные материалы на основе углеродных волокон и полимерной матрицы: Обзор инф.-М.:НИИТЭХИМ, 1979.-55 с.- (Промышленность химических волокон).
7. Ли Г., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам. М., Энергия, 1973. 416 с.
8. Чернин И.З., Смехов Ф.М., Жердев Ю.В. Эпоксидные полимеры и композиции.— М., Химия, 1982. 232 с.
9. [www.dow.com](http://www.dow.com)
10. [www.hexion.com](http://www.hexion.com)
11. Кочнова З. А., Жаворонюк Е. С., Чалых А. Е. Эпоксидные смолы и отвердители: промышленные продукты. М.: ООО «Пэйнт-Медия». 2006. 200 с.
12. Алентьев А. Ю., Яблокова М.Ю. Связующие для полимерных композиционных материалов, Учебное пособие, Москва: МГУ. 2010. 70 с.

- 
13. Бобылев В. А. Отвердители эпоксидных смол. Композитный мир. 2006. № 4. С. 20-24.
  14. Курбатов В. Г., Ильин А. А., Индийкин Е. А. Модификация эпоксидных материалов полианилином различной морфологии. Лакокрасочная промышленность. 2013. № 3. С.158-165.
  15. Лапицкий В. А. Физико-механические свойства эпоксидных полимеров и стеклопластиков. М. Химия. 1986. 87с.
  16. J. L. Kardos, *Chem Tech.*, 431, July 1984.
  17. R. V. Subramanian and J. J. Jukubowski. *Polym. Erg.*
  18. L-M. Zou. Caroline Baillie, and Yiu-Wing Mai, J. Mater.3a. B. Z. Jang. *Advanced Polymer Composites, Principles and Applications*, p. 37, ASM International, Materials Park, Ohio (1994).
  19. F. Hoecker and J. Karger-Kocsis, *J. Appl. Polym. Sci.*, 59,139 (1996).
  20. Поверхность раздела в полимерных композитах. Композиционные материалы. Под ред. Плюдельмана. – М.: Мир, 1978, Т.6. 294с.
  21. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. – М.: Химия, 1977. 304 с.
  22. Липатов Ю.С. Межфазные явления в полимерах. – Киев: Наукова думка, 1980. 206 с.
  23. Берлин А.А., Басин В.Е. Основы адгезии полимеров. – М.: Химия, 1974. 392 с.
  24. Басин В.Е. Адгезионная прочность. – М.: Химия, 1981. 208 с.
  25. Кинлок Э. Адгезия и адгезивы, наука и технология. – Перевод с англ. – М.: Мир, 1991. – 484 с.
  26. Калинин М.М. Адгезионное взаимодействие полимеров со сталью. – Рига.: Знание, 1990. 345 с.
  27. Поциус А. Клеи, адгезия, технология склеивания. СПб.: Профессия, 2007. 378 с.
  28. Егоренков Н.И., Тишков Н.И. Исследование адгезии полиэтиленовых покрытий, полученных в вакууме //Механика полимеров. 1977. № 5. С. 933–935.

- 
29. Чалых А.Е., Вишневецкая Л.П., Рогов В.М. К вопросу о механизме адгезии полимеров к пористым субстратам //Высокомолек. Соед. Сер. А, 1967, Т9, № 12. – С. 2604–2608.
  30. Гуль В.Е. Структура и прочность полимеров. – М.: Химия, 1978. 328 с.
  31. Гуль В.Е., Генель С.В., Фомина Л.А. О влиянии микрореологических процессов на адгезию комбинированных пленочных материалов. //Механика полимеров. 1970. № 2. С. 203 – 208.
  32. Packham D.E. //In: Developments in Adhesives – 2. Ed. A.J. Kinloch. – London: Applied Science Pub. 1981. P. 315 – 332.
  33. Hine P.J. Muddarris S. El, Packham D.E. //J. Adhesion. 1984. V7. P. 207 – 210.
  34. Яковлев А.Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий. – Л.: Химия, 1989. 384 с.
  35. Усков И.А., Тарасенко Ю.Г., Галинская В.И., Соломко В.П. О взаимодействии полимеров с поверхностью частиц наполнителя. В кн.: Макромолекулы на границе раздела фаз. Киев, 1971. С.217-222.
  36. Сенкин И.П., Полонский Г.М. Влияние молекулярного веса на адсорбцию полимеров из разбавленных растворов. В кн.: Макромолекулы на границе раздела фаз. Киев, 1971, С.57-62.
  37. Полонский Г.М., Закордонский В.П., Солтас М.Я. О влиянии температуры на адсорбцию макромолекул из разбавленных растворов. Киев, 1971, С.62-69.
  38. Варшавский В.Я., Галашкова Т.А., Гогольва Л.Л., и др. Получения и свойства углеродных волокон на основе различных видов сырья. – М.: НИИТЭХИМ, 1978. 28 с.
  39. Harford J.R., White E.F. Fibre-matrix adhesion in reinforced thermoplastics. – Plast. Polym., 1969, 37, N 127. p.53-56.
  40. Артеменко С.Е., Луговец Н.В., Горбаткина Ю.В., Копятин В.С. Смачивание химических волокон различными олигомерами// Пластмассы, 1981, № 6. С.28-29.

- 
41. Зарин А.В., Андреев А.С., Перепелкин К.Е. и др. Взаимодействие армирующих волокон со связующим при получении композиционно-волоконистых материалов. – М.: НИИТЭХИМ, 1978. 35 с.
  42. L-M. Zhou, J-K. Kim, and Y-W. Mai, *J. Mater. Scf.*, 27. 3155, 1992.
  43. E. Lara-Curzio and M. K. Ferber, *J. Mater. Sci.*, 29,6152, 1994.
  44. J-K. Kim and Y-W. Mai. *Compos. Sci. Technol.*, 41. 333,1991.
  45. J. L. Kardos, F. S. Cheng, and T. L. Tolbert, *Polym. Eng. Sci.*, 13, 455, 1973.
  46. Kunststofftechnik, *Processing and Uses of Carbon Fiber Reinforced Plastics*, p. 45, VDI-Verlag GmbH, Germany, 1981.
  47. J-B. Donnet and R. C. Bansal, *Carbon Fiber*, p. 109, Marcel Dekker, Inc.. New York, 1984.
  48. I. N. Ermolenko, I. P. Lyublner, and N. V. Gulko, *Chemically Modified Carbon Fibers and Their Application*, p, 155, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Germany, 1990.
  49. L. B. Adams and E. A. Boucher, *Carbon*, 16.75, 1978.
  50. N. H. Turner and V. R. Dietz, *Carbon*, 11, 256, 1973.
  51. C. S. Brooks, G. S. Golden, and D. A. Scola, *Carbon*, 12,
  52. N. L. Weinberg and T. B. Reddy, *J. Appl. Electrochem.*, 3.
  53. E. M. Liston, *J. Adhesion*, 30. 199, 1989.
  54. W. D. Bascom and W. J. Chen, *J. Adhesion*, 34, 1999
  55. H. T. Chiu and J. S. Lin, *J. Mater. Sci.*, 27. 319, 1992.
  56. R. V. Subramanian, *Pure Appl. Chem.*, 52, 1929, 1980.
  57. D. E. Cagliostro, *Polym. Eng. Sci.*, 28, 562, 1988.
  58. J. Schultz. *J. Adhesion*, 37, 73, 1992.
  59. J. E. Glass, *WaterSoluble Polymers: Beauty With Perjormance*, p. 425, American Chemical Society, Washington, D.C., 1986.
  60. Chwastiak S., Bacon R. Carbon fiber for advanced composites. – Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 1981, 22, N 2, p.8-13

- 
61. Deng S., Ye L. Influence of fiber-matrix adhesion on mechanical properties of graphite/epoxy composites: 1. Tensile, flexure and fatigue properties // *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. V. 18. № 11. 1999. p-p 1021-1040.
62. Lee J., Drzal L.T. Surface characterization and adhesion of carbon fibers to epoxy and polycarbonate // *International Journal of Adhesion & Adhesives*. 2005. V.25. p. 269-275.
63. Kim M. H., Rhee K. Y., Kim H. J., Jung D. H. Surface modification of carbon/epoxy prepreg using oxygen plasma and its effect on the delamination resistance behavior of carbon/epoxy composites. *Mater. Sci. and Eng. A*. 2007. 448, N 1-2. C. 269-274.
64. Патент WO/2003/021000
65. Ruowen Fu, Ling Liu, Wenqiang Huang, Pingchun Sun. Studies on the Structure of Activated Carbon Fibers Activated by Phosphoric Acid.
66. WANG XI ZHANG, YAN ZHI WANG. Manufacture of Carbon Fibers from Polyacrylonitrile Precursors Treated with CoSO<sub>4</sub>.
67. J. Li, X.H. Cheng. Friction and wear properties of surface-treated carbon fiber-reinforced thermoplastic polyimide composites under oil-lubricated condition. *Materials Chemistry and Physics* 108 (2008).P. 67–72.
68. Kepple K. L., Sanborn G. P., Lacasse P. A., Gruenberg K. M., Ready W. J. Improved fracture toughness of carbon fiber composite functionalized with multi walled carbon nanotubes. *Carbon*. 2008. 46, N 15. C. 2026-2033.
69. Kamae Toshiya, Drzal Lawrence T. Carbon fiber/epoxy composite property enhancement through incorporation of carbon nanotubes at the fiber-matrix interphase. Pt I. The development of carbon nanotube coated carbon fibers and the evaluation of their adhesion. *Composites. A*. 2012. 43, N 9, C. 1569-1577.
70. Гуняев Г.М., Ильченко С.И., Комарова О.А., Деев И.С., Алексашин В.М. Технология и эффективность модифицирования углепластиков углеродными наночастицами. *Конструкции из композиц. матер.*, 2004, №4. С. 77-79.

- 
71. Bekyarova E., Thostenson E. T., Yu A., Kim H., Gao J., Tang J., Hahn H. T., Chou T.-W., Itkis M. E., Haddon R. C. Multiscale carbon nanotube-carbon fiber reinforcement for advanced epoxy composites. *Langmuir*. 2007. 23, N 7, с. 3970-3974.
72. Fabrication of carbon nanotube reinforced epoxy polymer composites using functionalized carbon nanotubes, Patent WO/2005/028174
73. Gao Shang-Lin, Mader Edith, Zhandarov Serge F. Carbon fibers and composites with epoxy resins: topography, fractography and interphases. *Carbon*. 2004. 42, N 3. С. 515-529.
74. Куриленко А.И., Александрова Л.Б. Определение краевого угла смачивания волокон. – *Хим. волокна*, 1965, № 3. С.65-67
75. Пригородов В.И., Кобец Л.П., Лысенкова Т.И. Определение угла смачивания тонких волокон жидкостями. – *Хим. волокна*, 1976, № 5, с.71-72.
76. Addarwal R.K. Evaluation of relative wettability of carbon fibres. – *Carbon*, 1977, 15, N 2, p.291-293
77. Chwastiak S.A. Wicking method for measuring wetting properties of carbon yarns. – *J. coll. Int. Sci.*, 1973, 42, N 2, p.298-309.
78. Физикохимия многокомпонентных полимерных систем: В 2-х т./ Под общ. ред. Липатова Ю.С.– Киев: Наукова думка,1986 –Т1.Наполненные полимеры.– 376 с.
79. Липатов Ю.С., Фабуляк Ф.Г., Овчинникова Г.П. Исследование релаксационных процессов в системе эпоксидная смола–пластификатор. – *Механика полимеров*, 1973. №2. С.374.
80. Абибов А.Л., Молодцов Г.А., в сб. Физико-химия и механика ориентированных стеклопластиков. М., Наука, 1967. С.182.
81. Пери Г., Склеивание армированных пластиков, Л., Судпрогиз, 1962.
82. Шрейнер С.А., Зубов П.И., *Коллоид. ж.*, 22, 97, 1960
83. Шрейнер С.А., Зубов П.И., *ДАН СССР*, 124, 1102, 1959.
84. Шрейнер С.А., Зубов П.И., *Коллоид. ж.*, 23, 334, 1961
85. Зубов П.И., Лепилкина Л.И., *Коллоид. ж.* 23, 418, 1961.

- 
86. Зубов П.И. и др., Коллоид. ж. 23, 563, 1961.
87. Зубов П.И., Лепилкина Л.И., Гильман Г.П., Коллоид. ж., 24, 174, 1962.
88. Дучк В., Писанова Е., Жандаров С., Лауке Б. Адгезия и адгезионная прочность в полимерных волокнистых композитах. //Механика композитных материалов. 1998. Т.34. №4. С.431–446.
89. Good R. J., Chauldhary M.K., van Oss C.J. Theory of adhesive forces across interfaces.2. Interfacial hydrogen bonds as acid base phenomena and as factors enhancing adhesion // Fundamental of adhesion/ Ed. by L–H. Lee .–New York: Plenum Press, 1991–p.153–172.
90. Акутин М.С., Миллер В.К., Кербер М.Л., Способ определения адгезии термопластичных полимерных материалов к стекловолокну// Пластмассы, 1968, № 9. С.63-64.
91. Санжаровский А.Г. Методы определения механических и адгезионных свойств полимерных покрытий. – М.: Химия, 1970. С.100-101.
92. Дучк В., Писанова Е., Жандаров С., Лауке Б. Адгезия и адгезионная прочность в полимерных волокнистых композитах. //Механика композитных материалов. 1998. Т.34. №5.С.431–446.
93. Горбаткина Ю.А. Адгезионная прочность в системах полимер–волокно. – М.: Химия, 1987. 192 с.
94. Ширяева Г.В., Андреевская Г.Д. Метод определения адгезии смол к поверхности стеклянных волокон//Пластмассы, 1962, № 4. С.42-43.
95. А.с. 575548 (СССР). Образец для измерения адгезии связующих к волокнам. Черкашин А.Ф., Комаров В.Г. – Оpubл. В Б.И. 1977, № 37.
96. Никонова С.Н. Новый метод определения адгезии связующего к волокнам// Пластмассы, 1966, № 11. С.55-56.
97. Новикова О.А., Сергеев В.П., Литвинов В.Д. и др. Влияние свойств поверхности углеродных волокон на физико-механические характеристики карбопластиков// Пластмассы, 1980, № 11. С.37-40.

- 
98. Калнин И.Л. Поверхность углеродных волокон, ее модифицирование и влияние на разрушение высокомодульных углепластиков. – Мех.композиционных материалов, 1981, № 2. С.209-212.
99. Щуль Г.С., Горбаткина Ю.А., Иванова-Мумжиева В.Г, и др. Влияние природы связующего на адгезионную прочность системы полимер-углеродное волокно// Мех. Композитов, 1981, № 2. С.207-209
100. Андреевская Г.Д., Горбаткина Ю.А., Иванова-Мумжиева В.Г. и др. Исследование адгезионной прочности эпоксидного полимера к углеродным, стеклянным и стальным волокнам// Мех. Полимеров, 1974, № 1. С.37-42.
101. Ю.Г. Богданова. Адгезия и ее роль в обеспечении прочности полимерных композитов. Учебное пособие. МГУ им. М.В. Ломоносова. М. 2010.
102. Ю.А. Горбаткина. Связь прочности пластиков, армированных волокнами, с адгезионной прочностью соединений волокно–матрица // Механика композиционных материалов. – 2000. – Т.36, №3. – С. 291–304.
103. Yu Z., Ait–Kadi A., Brisson J. Nylon/Kevlar composites // Polym. Eng. Sci. 1991. – vol.31, №16. С.1222–1232.
104. Малкин А.Я., Куличихин С.Г. Реокинетика – новое направление в физико–химии и технологии полимеров // Пластмассы. – 1993. – №2. С. 11–13.
105. Спектроскопия полимеров. Учебное пособие / П.М. Пахомов. Тверь: Тверской государственный университет, 1997. 142 с.
106. Dobas I., Eichler J., Klaban J. // Coll.Czech.Chem.Comm. – 1975. – vol. 8, №10. – P. 2989.
107. Балашов И.Н. Связующие холодного отверждения на основе фенолформальдегидного олигомера и полиизоцианата : дисс. канд. техн. наук : 05.17.06 / Балашов Илья Николаевич – М., 2000. – 158 с.
108. Шустов М.В. Связующие для композиционных материалов на основе эпоксидных олигомеров, модифицированных термопластами : дисс. канд. техн. наук : 05.17.06 / Шустов Михаил Владимирович – М., 2005. – 175 с.

- 
109. Roller M. B. Rheology of Curing Thermosets: A Review. // *Polym. Eng. Sci.*, 1986, v. 26, No 6, pp. 432 – 440.
110. Mussatti F.G., Macosko C.W. Rheology of network forming systems. // *Polym. Eng. Sci.*, 1973, v.13, No3, p. 236 – 240.
111. Горбунова И.Ю., Куличихин С.Г., Кербер М.Л., Шабдаш А.Н. Отверждение наполненной модифицированной клеевой композиции на основе ЭД-20 // *Пластмассы*, 1990, № 5. С. 42–44.
112. Liska V. Chemorheological method for the characterization of epoxy resins.// *Crosslinked Epoxies: Proc. 9th Discuss. Conf., Prague, July 14–17, 1986.* Berlin, New York, 1987. pp. 479–486.
113. Коган Е.Г., Куцеба С.А., Куличихин В.Г. Влияние природы наполнителя на реологические и реокинетические свойства композиций на основе эпоксидных смол // *Хим. Волокна*. 1988. №3. С. 36–37.
114. Roller M. B. Characterization of the Time–Temperature–Viscosity Behavior of Curing B–Staged Epoxy Resin. // *Polym. Eng. Sci.*, 1975 v. 15, No 6, pp. 406–414.
115. Ryan M. E., Dutta A. Kinetics of epoxy cure: a rapid technique for kinetic parameter estimation. // *Polymer*, 1979, No 1, pp. 203 – 206.
116. Пономарев И.Н., Балашов И.Н., Осипчик В.С., Горбунова И.Ю., Кербер М.Л. Реокинетика отверждения фенольно–уретановой композиции.// 6–ая Межд. Конф. по Химии и Физикохимии Олигомеров «Олигомеры–97». Тез. докл. 1997. – Т.1. – С. 142.
117. Куличихин С.Г. Реокинетика процессов отверждения эпоксидных олигомеров. // *Проблемы тепло– и массопереноса в топочных устройствах, газогенераторах и химических реакторах.* Минск, 1983. с. 88–98.
118. Serrano D., Peurelasse J., Boned C., Harran D., Monge P. Gelation of an Epoxy Resin and Percolation Theory.// *Macromol. Chem., Macromol. Symp.* 1989. v. 25. pp. 55 – 61.

- 
119. Serrano D., Peurelasse J., Boned C., Harran D., Monge P. Application of the Percolation Model to Gelation of an Epoxy Resin. // *J. Applied of Polym. Science.*—1990. v. 39. pp. 679 – 693.
120. Gonzalez–Romero V. M., Macosko C.W. Viscosity Rise During Free Radical Crosslinking Polymerization with Inhibition. // *J. Rheology*, 1985, V. 29, No 3, pp. 259 – 272.
121. Richter E. B., Macosko C.W. Viscosity Changes During Isothermal and Adiabatic Urethane Network Polymerization. // *Polym. Eng. Sci.*, 1980, v. 20, No 14, pp. 921–924.
122. Lee D. S., Han C. D. A Chemorheological Model for the Cure of Unsaturated Polyester Resin. // *Polym. Eng. Sci.*, 1987, v. 27, No 13. pp.955 – 963.
123. Malkin A.Ya.,Kulichikhin S.G. Rheokinetics of curing.// *Polym. Compos. Stab. / Curing.* – Berlin etc., 1991. pp. 218 – 256.
124. Tajima Y. A., Crozier D. Chemorheology of an Epoxy Resin for Pultrusion. // *Polym. Eng. Sci.*, 1988, v. 28, No 7. pp. 491 – 495
125. Tajima A., Crozier D. G. Chemorheology of an Amine–Cured Resin. // *Polym. Eng. Sci.*, 1986, v. 26, No 6.pp. 427 – 431.
126. Han S., Wang K. K–., Hieber C. A. Characterization of the Rheological Properties of Fast–Curing Epoxy–Molding Compound // *J. Rheol.*, 1997, V. 41, No 2 pp. 177 – 195.
127. Lipshitz S. D., Macosko C.W. Rheological Changes During a Urethane Network Polymerization // *Polym. Eng. Sci.*, 1976, v. 16, No 12. pp. 803–809.
128. Valles E.M., Macosko C.W. Structure and Viscosity of Polydimethyl–siloxanes with Random Branches // *Macromolecules*, 1979, v.12, No 3. p.521 – 526.
129. Macosko C.W. Rheological changes during crosslinking // *Br. Polym. J.*, 1985, v. 17, No 2. pp. 239 – 245.
130. Куличихин С.Г., Чернов Ю.П., Кожина В.А., Реутов А.С., Мирошникова И.И., Малкин А.Я. Изменение вязкости олигомера при приближении к гель–точке // *Механика композиционных материалов.* 1988.№ 2. С.350.

- 
131. Mijovic J., Lee C.H. Modelling of Chemorheology of Thermoset Cure by Modified WLF Equation. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1989 a. 37. 889.
132. Тараненко Е.В., Кандырин Л.Б. Реологические свойства и реокинетика отверждения модифицированных терморепактивных олигомеров. // *Вестник МИТХТ*. 2008. Т. 3. № 1. С. 79–85.
133. Малкин А.Я., Куличихин С.Г. Реология в процессах образования и превращения полимеров. М, Химия, 1985. 240 с.
134. Тараненко Е.В. Диссертация на соискание ученой степени к.х.н. Полимерные композиционные материалы на основе терморепактивных олигомеров, модифицированных кремнийорганическими эфирами. – МИТХТ им. М.В. Ломоносова, М – 2008.
135. Головки Л.И., Румянцев Л.Ю. Влияние наполнения на реокинетическое образование полиуретана // *Высокомолекулярное Соединение*. Б. – 1996 – т.38, №7 – с. 1258–1261.
136. Flory P. J.. Principles of polymer chemistry. Ithaca, New York: Cornell University Press. 1953, 672 p.
137. Stockmayer W. H. Theory of Molecular Size Distribution and Gel Formation in Branched Polymers. II. General Cross Linking // *J. Chem. Phys.*, 1944, v.12, No 4, p. 125–131.
138. Stockmayer W. H. Theory of Molecular Size Distribution and Gel Formation in Branched–Chain Polymers // *J. Chem. Phys.*, 1943, v.11, No 2. p. 45 – 55.
139. Miller D. R., Macosko C. W. A New Derivation of Post Gel Properties of Network Polymers. // *Macromolecules*, 1976, v. 9, No 2. p. 206 –211.
140. Miller D. R., Macosko C. W. Average Property Relations for Nonlinear Polymerization with Unequal Reactivity. // *Macromolecules*, 1978, v. 11, No 4. p. 656–662.
141. Miller D. R., Macosko C. W. Substitution Effects in Property Relations for Stepwise Polyfunctional Polymerization. // *Macromolecules*, 1980, v. 13, p. 1063–1069.
142. Hale A., Macosko C. W. Viscosity Modeling in Novolac–Cured Epoxies. // *Polym. Mat. Sci. Eng.*, 1988, V. 59 pp. 1196 – 1201.

- 
143. Wang K. J., Huang Y. J., Lee L. J. Reaction Injection Molding of Polyureas. II: Rheo-Kinetic Changes and Model Simulation. // *Polym. Eng. Sci.*, 1990, v. 30, No 11. p. 654–664.
144. Graessley W.W. Entangled Linear, Branched and Network Polymer System. Molecular Theories // *Adv. Polym. Sci.*, 1982, v. 47. pp. 67–117.
145. Stauffer D., Coniglio A., Adam M. Curing of Unsaturated Polyester Resins: Viscosity Studies and Simulation in Pre-gel State. // *Adv. Polym. Sci.* 1982. v.44. p.103.
146. Adam M., Delsanti M., Durand D., Hild G., Munch J.P. Characterization of the Rheological Properties of Fast-Curing Epoxy-Molding Compound. // *Pure Appl. Chem.* 1981. – v.53. – p.1489.
147. Malkin A.Ya., Kulichikhin S.G. Chemical transformation and phase transitions in polymer rheology and technology.// *Macromol. Chem., Macromol. Symp.* 1993. V.68. pp. 301–322.
148. Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С., Сетчатые полимеры: синтез, структура и свойства. М.: Наука. 1979, 248 с.
149. Dusek K. Chemorheology of Thermosetting Resin.// *J. Polym. Sci.* 1967. C .16. 1289.
150. Dusek K. The Chemorheology and Curing kinetics of Unsaturated Polyester Resin. // *Brit. Polym. J.* 1985. v. 17 .№ 2. pp. 185.
151. Липатова Т.Э. Каталитическая полимеризация олигомеров и формирование полимерных сеток. Киев: Наукова думка.1973. с.39–49.
152. Калинин А.С., Герасимов И.Г., Нечитайло Л.Г. Особенности кинетики гелеобразования при отверждении эпоксидных олигомеров ароматическими аминами.// 6 Всес. Конф. Мол. Ученых и специалистов по физ. Химии «Физхимия–90». Тез. Докл. – 1990.. – Т.1 – М, С.95–96.
153. Dusek K., Plestil J., Lednicky F., Lunak S. Rheological Study of Sol-Gel Transition in Aqueous Dispersions of Industrially Important Polymers and Colloids. // *Polymer.* 1978. 19. 393.

- 
154. Куличихин С.Г., Нечитайло Л.Г., Герасимов И.Г., Кожина В.А., Зайцев Ю.С., Яровая Е.П. Реокинетика гелеобразования при взаимодействии эпоксидиановых олигомеров с ароматическим диамином. // Высокомол. соед. Сер. А. 1989. Т.31. №12. С. 2538–2543.
155. Малкин А. Я., Куличихин С. Г., Кожина В. А., Абенова З. Д., Башта Н. И., Кузьмина Л. А., Блинкова О. П., Брысина Ю. П., Романов Н.М., Матвелашвили Г. С. Изменение вязкости олигомера при приближении к гель–точке. // Высокомолек. соед., 1989, т. 31А, №8. С. 1716–1720.
156. Candau S.J., Ankrim M., Munch J.P., Hild G. Gelation Kinetics in Elastomer/Thermoset Polymer Blends. // J. Brit. Polym. – v.17. №2 – p.215. – 1985.
157. Stauffer D., Coniglio A., Adam M. Gelation and critical phenomena Adv. Polymer Sci., 44, 103 (1982)
158. Begishev V.P., Malkin A.Ya. Reactive processing of polymers. // Canada, ChemTec Publishing, 1999. 253 с.
159. Малкин А.Я., Исаев А.И. Реология: концепции, методы, приложения. // СПб, Профессия, 2007 – 557 с.
160. Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1990. 81 с.
161. Куличихин С.Г., Горбунова И.Ю., Кербер М.Л., Самардуков Е.В. Реокинетика отверждения эпоксиаминной системы в области стеклования // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1995. – Т.37, №3. – С. 533–536.
162. Малкин А.Я., Куличихин С.Г., Батизат В.П., Чернов Ю.П., Климова И.В., Москалева Т. А. Реология и макрокинетика отверждения эпоксидного олигомера дициандиамином // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 1984. Т.26, № 10. С. 2149 – 2154.
163. И.Ю. Горбунова, М.В. Шустов, М.Л. Кербер. Влияние термопластичных модификаторов на свойства и процесс отверждения эпоксидных полимеров // Инженерно–физический журнал. 2003. Т.76, №3. С. 84–87.

- 
164. Khorey K. A new approach to modeling the cure kinetics of epoxy-amine thermosetting resins // *Polym. Eng. Sci.* – 2, 56, 1970.
165. Hsieh T.H., Su A.C. Cure kinetics of an epoxy-novolac molding compound.// *Journal of appl. P.Sci.* – 1990. – Т.41. – С.1271–1280.
166. Montserrat S. Vitrification and further structural relaxation in the isothermal curing of an epoxy resin.// *J. Appl. Polym. Sci.*– 1992. – Т.44, №3. – С. 545–554.
167. Kamal M.R., Sourour S. Kinetics and thermal characterization of thermoset cure *Polym. Eng. Sci.* 13, 59, 1973.
168. Deng J.S., Isayev A.I. Injection molding of rubber compounds: experimentation and simulation *Rubber Chem. Technol.*, 64, 296 (1991).
169. Куличихин С. Г., Абенова З. Д., Башта Н. И., Кожина В. А., Блинкова О. П., Романов Н. М., Матвелашвили Г. С., Малкин А.Я. Реологические характеристики отверждающихся меламино-формальдегидных смол. // *Высокомолек. соед.*, 1989, т. 31 А, № 11, С. 2372–2377.
170. Малкин А. Я., Аскадский А. А., Коврига В. В. Методы измерения механических свойств полимеров. М.: Химия, 1978, С. 100.
171. Трелоар Л. Физика упругости каучука. – М.: Иностранная литература. 1953. – 126 с.
172. Tsuneo K. Dielectric relaxation during isothermal curing of epoxy resin with an aromatic amine.// *J. Appl. Polym. Sci.* – 1992. – Т.44, №4. – С.679–690.
173. Куличихин С.Г., Астахов П.А., Чернов Ю.П., Кожина В.А., Парамонов Ю.М., Голубенкова Л.И., Малкин А.Я. Кинетика сшивания эпоксисиликоновой композиции. *Высокомолек. Соед. Сер. А. Т. 27, №12, С.2150–2156.* – 1985.
174. Babayevsky P.G., Gillham J.K. Epoxy Thermosetting Systems: Dynamic Mechanical Analysis of the Reactions of Aromatic Diamines with the Diglycidyl Ether of Bisphenol A– *J. Appl. Polym. Sci.*, 1973, vol. 17, №7, С.2067–2076.
175. Bair H.E. Curing behaviour of an epoxy resin above and below glass temperature.// *Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr.* – 1985. – Т.26, №1. – С.321–325.

- 
176. Winter H.H. Can the gel point of a crosslinking polymer be detected by the  $G'$ – $G''$  crossover.// *Polym. Eng. And Sci.* – 1987. – Т.27, №22. – С.1698–1702.
177. Полушкина О. М. Реокинетика образования линейных и трехмерных полимеров на примере свободно–радикальной полимеризации акриламида и структурирования полиуретанов.// Диссертация на соиск. уч. ст. к.х.н. М., 1999
178. Winter HH Evolution of rheology during chemical gelation// *Progr.Colloid.Polym. Sci* 1987 v 75 p104–110
179. Stauffer D. Introduction to Percolation Theory 1985. London [ets]: Taylor&Francis, 124 p
180. R.J. Varley, J.H. Hodgkin, D.G. Hawthorne, G.P. Simon. Toughening of a trifunctional epoxy system. IV. Dynamic Mechanical Relaxation Studi of the Thermioplactic –Modified Cure Process // *J.Polym. Sci.* – 1997. – Vol. 35. – P.153–163.
181. Gupta S., Agrawal B.D., Kumar A. Semianalitical Solutions for Epoxy – Amine Curing in the Presence of Nonisothermal Effects.// *Polym. Eng. and Sci.* – 1994. – v.34. №5. – pp. 405–413.
182. Wang X., Gillham J.K. Analysis of Crosslinking in Amine–Cured Epoxy Systems: The One–to–One Relationship Between Tg and Conversion.// *J. of Appl. Polym. Sci.* – 1992. – v.46. – pp. 2127–2143.
183. Wisantrakkit G., Gillham J.K. The Glass Transition Temperature (Tg) as an Index of Chemical Conversion for a High–Tg Amine/Epoxy System: Chemical and Diffusion Controlled Reaction Kinetics.// *J. of Coatings Technology.* – 1990. – v.62. №783. – pp.35–50.
184. Wisanrakkit G., Gillham J.K. Continous Heatihg Transformation (CHT) Cure Diagram of an Aromatic Amine/Epoxy System at Constant Heating Rates.// *Polym. Prep./Amer. Chem. Soc.* – 1990. – v.31., №1. – pp.293–295.
185. Chang S.–S. Effect of curing history on ultimate glass transition temperature and network structure of crosslinking polymers.// *Polymer.* – 1992. Т.33№22. – С.4768–4778.

- 
186. Wisanrakkit G., Gillham J.K., Enns J.B. The glass transition temperature as a parameter for monitoring the cure of an amine/epoxy system at a constant heating rates.// J. Appl. Polym. Sci. – 1990. – Т.41, №7–8. – С.1895–1912.
187. Montserrat S. Vitrification and physical ageing on isothermal curing of an epoxy resin.// J. of thermal analysis. – 1991. – Т.37. – С. 1751–1758.
188. Chang S.–S. Ultimate glass transition temperature of thermoset resins and curing history.// 37th Int. SAMPE Symp. And Exhib. “Mater. Work. For you 21st Cent.”, Anaheim, Calif., March 9–12, 1992. – Covina (Calif.), 1992. – С.358–368.
189. Горбунова И.Ю. Модифицированные клеи холодного отверждения на основе эпоксидных олигомеров, работоспособные в широком диапазоне температур // Диссертация на соискание ученой степени к.х.н. М.: МХТИ, 1989.
190. Бабаевский П.Г., Кулик С.Г. Трещиностойкость отвержденных полимерных композиций.- М.:Химия, 1991. -230с.
191. Тростянская Е.Б., Михайлин Ю.А. и др. Связующие на основе эпоксидных смол / учебное пособие. –М.: МАТИ, 1993. -101с.
192. Рогинская Г. Ф., Волков В. П., Чалых А. Е. Влияние химической природы олигомерных каучуков на фазовое равновесие в эпоксикаучуковых системах. Высокомолекуляр. соединения. Сер. А-1979.-21, № 9. С. 2111-2119.
193. Рогинская Г. Ф., Волков В. П., Розенберг Б. А. Механизм формирования фазовой структуры эпоксидно-каучуковых систем. Высокомолекуляр. соединения. Сер. А-1983.-25, № 9. С. 1979-1986.
194. Bucknall C. V., Yosii T. Relationship between structure and mechanical properties in rubber-toughened epoxy resins. Brit. polym. J., 1978.-10, № 3, p. 53-59.
195. Бабаевский П. Г, Тростянская Е. Б. Поверхностная энергия разрушения отвержденных эпоксидных смол. Высокомолекуляр. соединения. Сер. А-1975.-17, № 4. С. 906-912.

- 
196. Чалых А. Е., Волков В. П., Рогинская Г. Ф. Структура и свойства эпоксидно-каучуковых композиций// Пласт массы. 1981. № 4. С. 25-27.
197. Manzione L. T., Gillham J. K. Rubber-modified epoxide: Transition and morphology. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1981. -26, № 3, p. 889-905.
198. Manzione L. T., Gillham J. K. Rubber-modified epoxide: Transition and morphology. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1981. -26, № 3, p. 889-905.
199. Ньюмен С. Модификация пластмасс каучуками // Полимерные смеси. Под ред. Пола Д., Ньюмена С. М. Мир, 1981, Т.2.
200. Tokato T.. Endo in expanding monomers. Boca raton, FL; CRC Press. 1992, p.142
201. Bailey W.J., Sun R.L.. *Polym. Prepar. ACS Div. Polym. Chem.* 1972. N 13. p.281.
202. Rockiki G. Aliphatic cyclic carbonates and spiroorthocarbonates as monomers, *Prog. Polym. Sci.* – 2000. N 25 – P.250-342.
203. Циклокарбонаты и их применение для синтеза полимеров. М.: НИИТЭХИМ, 1984. 78с.
204. Rockiki G., Leandowski M.. *Angew Makromol Chem.* 1987. N148, p.53.
205. Rockiki G., Nguen T.X.. *Polym.* 1996. N 4, p.45.
206. Figovsky O., Shapovalov L.. *Double Liaison.* 2002. N 158. p.60-64.
207. В.В. Викулин, И.Л. Шкарупа. Применение нанотехнологий в авиационно-космической отрасли. – *Наноиндустрия*, декабрь 2009.
208. Gunjaev G.M. Some principles for creating fibrous composites with a polymeric matrix. In: *Polymer matrix composites* (edited by R.E. Shalin). London: Chapman & Hall, 1995, p. 92-129.
209. Хвостов С.А. Принципы модификации углеродными наночастицами эпоксидных связующих и технология получения композитов на их основе : дисс. канд. техн. наук : 05.17.06 / Хвостов Станислав Александрович – Барнаул, 2007. – 119 с.
210. J. Sandler, M.S. Shaffer, T. Prasse, W. Bauhofer, K. Schule, A.H. Windle. *Polymer* 1999, 40, 5967

- 
211. H. Miyagawa, R.J. Jurek, A.K. Mohanty, M. Misra, L.T. Drzal. Biobased epoxy/clay nanocomposites as a new matrix for CFRP, *Composites. A.* 2006. 37, N 1, с. 54-62.
212. X. Gong, J. Liu, S. Baskaran, R.D. Voise, J.S. Young. *Chem. Mater.* 2000, 12, 1049.
213. S. Splinder-Ranta, C.E. Bakis. SAMPE 2002 Symposium Exhibition, 2002.
214. Method and system for making high performance epoxies, and gigh performance epoxies obtained therewith, Patent WO/2005/061620
215. Zhou Gang, Movva Siva, Lee L. James. Nanoclay and long-fiber-reinforced composites based on epoxy and phenolic resins *J. Appl. Polym. Sci.*. 2008. 108, N 6, с. 3720-3726
216. R.A. Vaia, H. Ishii, E.P. Giannelis, *Chrm. Mater.* 5, 1694 (1993).
217. Гуняев Г.М., Каблов Е.Н., и др. Наномодифицированные углепластики с повышенной вязкостью разрушения. <http://www.nanotech.ru/pub/articles/coal/a5.html>
218. T. Xinhe, H.Ernst, T. Ka Chun, T. Ben Znong. Kleber oder Bondmaterial AG. N 102005063403.6, 2007.
219. M. Okamoto, *Polymer/Clay Nanocomposites, Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, V.8, 2004, p. 791-843.
220. Optimazing nano-filler performance in polymers, Patent WO/2001/034685
221. Composite compositions, Patent WO/2003/014216
222. M.S.P. Shaffer, X. Fan, A.H. Windle. *Carbon*, 1998, 36 (11), 1603
223. Fabrication of carbon nanotube reinforced epoxy polymer composites using functionalized carbon nanotubes, Patent WO/2005/028174
224. Kim J.A., Seong D.G., Kang T.J., Youn J.R.. Effects of surface modification on reological and mechanical properties of CNT/epoxy composites, *Carbon*. 2006. 44, N 10, с. 1898-1905.
225. Fu Ji-W., Huang D-H. *Polym Mater. Sci. Technol. Eng.*. 2008. 24, N 11, с. 176-179, 183.

- 
226. Gojny F.H., Nastalczyk J., Roslaniec Z., Schulte K., Surface modified multi-walled carbon nanotubes in CNT/epoxy-composites, *Chem. Phys. Lett.*. 2003. 370, N 5-6, с. 820-824.
227. Abdalla M., Dean D., Adiebempe D., Nyairo E., Robinson P., Thompson G., The effect of interfacial chemistry on molecular mobility and morphology of multiwalled carbon nanotubes epoxy composites, *Polymer*. 48, N 19, 2007, с. 5662-5670.
228. Zhu J., Kim J.-D., Peng H., Margave J.L., Khabashesku V.N., Barrera E.V.. *Nano Lett.* 2003, 3(8), 1107-1113.
229. P. Cortes, I. Sevostianov, D.J. Valles-Rosales. Mechanical properties of carbon nanotubes reinforced composites: Experiment and Analytical modeling, *International Journal of Fracture*, V. 161, N 2, 213-220 (2010).
230. A. Di Gianni, E. Amerio, O. Monticelli, R. Bongiovanni, Preparation of polymer/clay mineral nanocomposites via dispersion of silylated montmorillonite in a UV curable epoxy matrix, *Applied Clay Science*, V 42, Iss1-2, 116-124 (2008).
231. Тренисова А.Л., Аношкин И.В., Крючков С.А., Горбунова И.Ю., Кербер М.Л., Раков Э.Г., Плотникова Е.П. Изучения влияния различных наполнителей на вязкость эпоксидного полимера// *Пластмассы №3*. 2008. С. 33-36.
232. S.McIntyre, I.Kaltzakorta, J.J.Liggat, R.A.Pethrick, Rhoney. Influence of the epoxy structure on the physical properties of epoxy resin nanocomposites. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005, 44, 8573-8579.
233. Becker, O., Simon, G.P., Varley, R.J., Halley, P.J. Layered silicate nanocomposites based on various high-functionality epoxy resins: the influence of an organoclay on resin cure / *Polymer Engineering and Science*. – 2003. – Vol. 43, №4. – p. 850-862.
234. Chen, D.Z., He, P.S., Pan, L.J. Cure kinetics of epoxy-based nanocomposites analyzed by Avrami theory of phase change / *Polymer Testing*. – 2003. - №22. – p. 689-697.
235. Xu, W.B., Zhou, Z.F., He, P.S., Pan, W.-P. Cure behavior of epoxy resin/MMT/DETA nanocomposite / *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2004. – Vol. 78. – p. 113-124.

- 
236. Marouf, B.T., Bagheri, R., Pearson, R.A. Mechanical and thermal properties of montmorillonite-epoxy nanocomposite / *International Journal of Modern Physics B.* – Vol. 22, Nos. 18&19. – 2008. – p. 3247-3253.
237. Roman, F., Montserrat, S., Hutchinson, J.M. On the effect of montmorillonite in the curing reaction of epoxy nanocomposites / *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.* – 2007. – Vol.87, №1. – p. 113-118.
238. R.Peila, J.C.Seferis, T. Karaki and G.Parker Effects of nanoclay on the thermal and rheological properties of a vartm (vacuum assisted resin transfer molding) epoxy resin, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, V.96, N2, 2009.
239. Yuan Z.-R. Xie H.-F., Liu B.-H., Jin B., Shen J.-Y., Cheng R.-S. *Polym Mater. Sci. Technol. Eng.*. 2005. 21, N 5, C. 235-238
240. Wang A.-Z., Chen L., Hou W., Lzn Y.-X., Lu M.-G.. *Polym Mater. Sci. Technol. Eng.*. 2007. 23, N 2, P. 157-160.
241. Xie H., Liu Ch., Yuan Z., Yang H., Wang Zh., Cheng R. *Acta polym. sin.*. 2008, N 4, P. 332-336.
242. Tao K., Yang Sh., Grunlan J.C., Kim Y.-S., Dang B., CBg Y., Thomas R.L., Wilson B.L., Wei X. Effects of carbon nanotube fillers on the curing processes of epoxy resin-based composites *J. Appl. Polym. Sci.*. 2006. 102, N 6, P. 5248-5254.
243. Fu-Hua Zhang, Rong-Guo Wang, Xiao-Dong He, Chao Wang, Li-Ning Ren J. Interfacial shearing strength and reinforcing mechanisms of an epoxy composite reinforced using a carbon nanotube/carbon fiber hybrid. *Mater Sci* (2009) 44:3574–3577
244. Godara A., Mezzo L., Luizi F., Warriar A., Lomov S. V., van Vuure A. W., Gorbatikh L., Moldenaers P., Verpoest I. Influence of carbon nanotube reinforcement on the processing and the mechanical behaviour of carbon fiber/epoxy composites. *Carbon*. 2009. 47, N 12, c. 2914-2923.

- 
245. Yokozeki Tomohiro, Iwahori Yutaka, Ishiwata Shin. Matrix cracking behaviors in carbon fiber/epoxy lminates filled with cup-stacked carbon nanotubes (CSCNTs). *Composites. A.* 2007. 38, N 3, P. 917-924.
246. Cho J., Daniel I. M., Dikin D. A. Effects of block copolymer dispersant and nanotube length on reinforcement of carbon/epoxy composites. *Composites. A.* 2008. 39, N 12, P. 1844-1850.
247. Xu Yuan, Hoa Suong Van. Mechanical properties of carbon fiber reinforced epoxy/clay nanocomposites *Compos. Sci. and Technol.*. 2008. 68, N 3-4, c. 854-861
248. Khan Shafi Ullah, Munir Arshad, Hussain Rizwan, Kim Jang-Kyo. Fatigue damage behaviors of carbon fiber-reinforced epoxy composites containing nanoclay. *Compos. Sci. and Technol.*. 2010. 70, N 14, P. 2077-2085.
249. Khan Shafi Ullah, Iqbal Kosar, Munir Arshad, Kim Jang-Kyo. Quasi-static and impact fracture behaviors of CFRPs with nanoclay-filled epoxy matrix. *Composites. A.* 2011. 42, N 3, P. 253-264.
250. Becker, O., Varley, R.J., Simon, G.P. Use of layered silicates to supplementary toughen high performance epoxy-carbon fiber composites. – *Journal of Material Science Letters.* – 2003. – №22. – P. 1411-1414
251. Siddiqui Naveed A., Woo Ricky S. C., Kim Jang-Kyo, Leung Christopher C. K., Munir Arshad. Mode I interlaminar fracture behavior and mechanical properties of CFRPs with nanoclayfilled epoxy matrix *Composites. A.* 2007. 38, N 2, c. 449-460
252. Chowdhury, F.H., Hosur, M.V., Jeelani, S. Investigations on the thermal and flexural properties of plain weave carbon/epoxy-nanoclay composites by hand-layup technique / *J Mater Sci.* – 2007. - №42. – P. 2690-2700
253. Chowdhury, F.H., Hosur, M.V., Jeelani, S. Studies on the flexural and thermomechanical properties of woven carbon/nanoclay-epoxy laminates *Mater. Sci. and Eng. A.* 2006. 421, N 1-2, P. 298-306
254. Baochun Guo, Demin Jia, Changgeng Cai Effects of organo-montmorillonite disperion on the termal stabilityof epoxy resin nanocomposites, *European Polymer Journal*, 40, (2004). P. 1743-1748.

- 
255. Zhang Zhi-qian, Zhang Chun-hong, Cao Hai-lin, Bai Yong-ping Hangkong cailiao xuebao=J. Aeron. Mater.. 2005. 25, N 2, с. 44-48
256. Hsieh H., Kinloch J., Masania K., Lee Sohn J., Taylor C., Sprenger S. The toughness of epoxy polymers and fiber composites modified with rubber microparticles and silica nanoparticles J. Mater. Sci.. 2010. 45, N 5, P. 1193-1210
257. Ogasawara Toshio, Ishida Yuichi, Kasai Tetsuo. Mechanical properties of carbon fiber/fullerene-dispersed epoxy composites. Compos. Sci. and Technol.. 2009. 69, N 11-12, с. 2002-2007
258. Cho J., Chen J.Y., Daniel I.M.. Mechanical enhancement of carbon fiber/epoxy composites by graphite nanoplatelet reinforcement. Scr. Mater., 2007. 56, N 8, с. 685-688.
259. Гуняев Г. М., Каблов Е. Н., Ильченко С. И., Пономарев А. Н., Комарова О. А., Алексашин В. М. Структурная модификация полимерных и композиционных материалов углеродных наночастицами. Теория и практика технологий производства изделий из композиционных материалов и новых металлических сплавов (ТМ1ММ): Труды Международной конференции, Москва, 27-30 авг., 2003. М.: Знание. 2004. С. 82-89.
260. Ильченко С. И., Гуняев Г. М., Алексашин В. М., Комарова О. А., Деев И. С., Пономарев А. Н. Углеродные фуллероидные наночастицы: влияние на структуру и свойства эпоксиглепластиков. Нанотехника. 2005, N 3, С. 18-28.
261. Ананьева Е. С. Структурная модификация полимерных матриц наночастицами для повышения реализационной прочности углепластиков авиационного назначения Вестн. Томск. гос. ун-та. Бюл. опер. науч. инф.. 2006, N 65. С. 71-76
262. Хвостов С. А. Принципы модификации углеродными наночастицами эпоксидных связующих и технология получения композитов на их основе: Автореф. дис. на соиск. уч. степ. канд. техн. наук. Алт. гос. техн. ун-т, Барнаул, 2007, 19 с.

- 
263. Palmeri, M.J., Putz, K.W., Brinson, C. Sacrificial bonds in stacked-cup carbon nanofibers: biomimetic toughening mechanisms for composite systems. – 2010. – ACS Nano. - №4 (7). p. 4256-4264
264. Kim, H., Abdala, A.A., Macosko, C.W. Graphene/Polymer Nanocomposites. – Macromolecules. – 2010. - № 43 (16). p. 6515-6530.
265. Rafiee, M.A., Rafiee, J., Wang, Z., Song, H., Yu, Z. Z., Koratkar, N. Enhanced mechanical properties of nanocomposites at low graphene content. – ACS Nano. – 2009. - №3 (12), p. 3884–3890.
266. Торопцева А.И., Белгородская В.М., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. – Л.:Наука, 1972 .417с.
267. Осипов П.В. Разработка и регулирование свойств армированных материалов на основе эпоксидных олигомеров : дисс. канд. техн. наук : 05.17.06 / Осипов Павел Владимирович – М., 2011. – 158 с.
- 268 Акутин М.С., Кербер М.Л., Стальнова И.О. и др., Механика полим., 1972, №6, 1048
269. Липатов Ю.С., Филипович А.Ю. и др. – Докл. АН СССР, 1984, т.275, N1. – С.118.
270. Кочнова З.А., Жаворонок Е.С., Чалых А.Е. Эпоксидные смолы и отвердители: промышленные продукты. М, Пэйнт–Медиа. – 2006. – 199 с.
271. Слипченко Г.Ф., Глотова Н.А., Сквородина Л.П., Штром Н.П. О взаимосвязи глубины превращения и физико–механических свойств эпоксидных композиций. // Синтез, структура и свойства сетчатых полимеров: Тезисы докл. Всесоюзн. конф., Звенигород, 1–3 апреля 1988 г. – М, 1988 – С. 192.
272. Горбаткина Ю.А., Иванова–Мумжиева В.Г., Суляева З.П., Пучков Л.В. Механические свойства однонаправленных эпоксидных стеклопластиков, отвержденных при различных температурах. // Мех. и технол. композиц. матер.: Докл. 5 нац. Конф. Мех. и технол. композиц. матер., Варна, 29 сент, – 1 окт. 1988. – София, 1988. – С. 220–224.

- 
273. Олейник Э.Ф. Структура и свойства густосшитых полимеров в стеклообразном состоянии: Докт. Дис./ ИХФ АН СССР. – М, 1980.
274. Межиковский С.М. Кинетика и термодинамика процессов самоорганизации в олигомерных смесевых системах. – М, 1994. – 32 с.
275. Межиковский С.М., Котова А.В., Репина Т.Б., Цейтлин Г.М., Западинский Б.И. Инвариантность термодинамических параметров смещения в олигомерных смесевых системах.// ДАН. – 1993. – Т.333, №2. – С.197–199.
276. Кочергин Ю.С., Кулик Т.А. Ударопрочные эпоксидные клеи: свойства и области применения. – М, 1989. – 52 с. (Реакционноспособные олигомеры и полимерные материалы на их основе: Обзор. информ./ НИИТЭХИМ).
277. Епишева О.В., Петько И.П., Белая Э.С. Эпоксидные связующие «холодного» отверждения. – М, 1987 – 40 с. – (Реакционноспособные олигомеры и полимерные материалы на их основе: Обзор. информ./ НИИТЭХИМ).
278. Лапицкий В.А. и др. Пластмассы, 1973, № 3. С. 45.
279. Петько И.П. и др. Пластмассы, 1980, № 10, С. 45.
280. Петько И.П. и др. Пластмассы, 1983, № 5, С. 30
281. Бейда В.И. и др.// Пластмассы, № 7, 1980, С. 58.
282. Связующие для стеклопластиков / Под ред. Н.В. Королькова. – М.: Химия, 1975. 63 с.
283. Ткачук Б.М. Эпоксисоволачные смолы, получение и свойства отвержденных полимеров. – В кн.: Современное состояние и перспективы развития НИР и производства эпоксидных смол и материалов на их основе. – М.: НПО «Пластик», 1975. С.5–8.
284. Мошинский Л.Я., Зубкова З.А., Приз М.Н., Стецюк М.Ф. Исследование отвердителей для эпоксидных связующих. – В кн.: Новые связующие для армированных пластиков. – М.: ВНИИ стеклопластиков и стекловолокна, 1982. С.26–40.
285. Лапицкий В.А., Тесля В.Г., Крицук А.А. и др. Исследование свойств связующих на основе олигомеров с повышенной удельной функциональностью и

- 
- анилино–альдегидных конденсатов. – В кн.: Новые связующие для армированных пластиков. М.: ВНИИ стеклопластиков и стекловолокна, 1982. С.19–26.
286. Грицай В.А., Лапицкий В.А., Винокурова Г.П. Исследование зависимости прочностных свойств прессованных стеклопластиков от строения эпоксидных смол. – В кн.: Стекловолокно и стеклопластики. М.: НИИТЭХИМ, 1975. вып. 1, С. 40–45.
287. Unnikrishnan K.P., Thachil E.T. Blends of Epoxy and Epoxidized Novolac Resins. *J. of Elast. and Plast.*, Vol. 37, № 4, 2005, С.347–359.
288. Unnikrishnan, K. P., Thachil, E. T. Aging and Thermal Studies on Epoxy Resin Modified by Epoxidized Novolacs. [Polymer–Plastics Technology and Engineering](#), Vol. 45, № 4, 2006 , С. 469–474.
289. Unnikrishnan, K. P., Thachil E.T. Effect of Phenol/Formaldehyde Stoichiometry on the Modification of Epoxy Resin Using Epoxidized Novolacs. [Int. J. of Pol. Mat.](#), Vol. 55, № 6, 2006 , С. 385–398.
290. Дж. Х. Саундерс, К.К. Фриш. Химия полиуретанов. М.: Химия, 1968. 469 с.
291. Справочник под ред. А.А. Абрамзона, Г.М. Гаевого. ПАВ. Ленинград: Химия. 1979. 375 с.
292. Липатов Ю.С. Физико-химия наполненных полимеров, Киев, Наукова думка, 1967, с. 36.
293. Каргин В.А., Константинопольская М.Б., Берестенева З.Я., Высокомол. соед., 1, 1074, 1959.
294. Бокин М.Н., Цыплаков О.Г. К вопросу о теории пропитки стеклонаполнителя полимерным связующим. – Пласт. массы, 1966, № 2, с.30-32.
295. Воюцкий С.С. Физико-химические основы пропитывания и импрегнирования волокнистых материалов дисперсиями полимеров. Л.: Химия, 1969. – 336 с.
296. ГОСТ 14231–88 Смолы карбамидоформальдегидные. Технические условия.
297. ASTM D2471–71, "Gel Time and Peak Exothermic Temperature of Reaction Thermosetting Resins", 1971.

- 
298. Malkin A.Ya., Kulichikin S.G., Kerber M.L., Gorbunova I.Yu., Murashova E.A. Rheokinetics of Curing of Epoxy Resins Near the Glass Transition// 1997.– V. 37, №8. – P. 1322–1330.
299. Куличихин С. Г., Реутов А. С., Мирошникова И. И., Минакова В.Т., Малкин А.Я. Реологические закономерности гелеобразования кремний органических олигомеров. // Высокомолек. соед., краткие сообщения, 1992, т. 33, № 5, с. 57–63.
300. Куличихин С. Г., Шамбилова Г. К., Рыбина О. Е., Кожина В. А., Лазутина Т. П., Продувалова С. С., Малкин А. Я.. Реокинетика гелеобразования растворов связующих на основе карбамидо–формальдегидных смол. // Механика композит, материалов, 1990, № 3, с. 387 – 390.
301. Kulichikhin S. G., Voit V. B., Malkin A. Ya. Rheokinetics of urea–formaldehyde resins gelation. // Rheol. Acta, 1996, V. 35, No 1, pp. 95 –99.
302. Han C. D., Lem K. W. Chemorheology of Thermosetting Resin. I. The Chemorheology and Curing kinetics of Unsaturated Polyester Resin. // J. Appl. Polym. Sci., 1983, V. 28, pp. 3155 – 3183.
303. Малкин А. Я., Куличихин С. Г. Фазовые переходы в полимерных системах, вызванные действием механических полей. // Высокомолек. соед., сер. Б, 1996, Т.38, № 2, С. 362–374.
304. Gonzalez–Romero V. M., Macosko C.W. Viscosity Rise During Free Radical Crosslinking Polymerization with Inhibition. // J. Rheology, 1985, V. 29, No 3, pp. 259 – 272.
305. Lee D. S., Han C. D. Effect of the Chemical Structure of Low–Profile Additives on the Curing Behavior and Chemorheology of Unsaturated Polyester Resin. // Polym. Eng. Sci., 1987, V. 27, No 13, pp. 964 – 975.
306. Куличихин С. Г., Реутов А. С., Сурова М. С., Осипова Е. В., Малкин А. Я. Исследование начальных стадий отверждения ДИФА вискозиметрическим методом. // Пластмассы, 1988, № 5, с. 43–44.

- 
307. Куличихин С. Г., Реутов А. С., Мирошникова И. И., Минакова В.Т., Малкин А.Я. Реологические закономерности гелеобразования кремний органических олигомеров. // Высокомолек. соед., краткие сообщения, 1992, т. 33, № 5, с. 57–63.
308. Котон М.М., Френкель С.Я., Панов Ю.Н., Болотникова Л.С., Светличный В.М., Шибаетов Л.А., Куличихин С.Г., Крупнова Е.Е., Реутов А.С., Ушакова И.Л.// Высокомол. соед., Сер. А, 1988, Т. 30, № 11, С. 1982–1988.
309. Куличихин С.Г., Чернов Ю.П., Кожина В.А., Голубенкова Л.И., Малкин А.Я. Реокинетика структурирования эпоксикремнеорганического олигомера отвердителями различной функциональности. // Высокомол. соед., Сер. А, 1986 Т. 28, №10, С. 2115–2122.
310. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977, 438с
311. Unnikrishnan K.P., Thachil E.T. Blends of Epoxy and Epoxidized Novolac Resins. J. of Elast. and Plast., Vol. 37, № 4, 2005, С.347–359.
312. Малкин А. Я. Макро– и реокинетика отверждения полимеров. // Успехи химии, 1985, т. 54, № 3, с. 509 – 527.
313. Malkin A.Ya., Kulichikhin S.G.. Rheokinetics. Huthig und Wepf Verlag, Heidelberg, 1996, p. 326.
314. Смирнов Ю.Н., Джавадян Э.А., Голодкова Ф.М. Структурно–кинетический эффект сложноэфирного пластификатора при отверждении эпоксидных олигомеров ароматическими аминами// Высокомолек. Соединения.– 1998.– Т. 40 (Б), № 6. С. 1031–1034.
315. Núñez L., Fraga F., Núñez M.R., Villanueva M. Effects of Diffusion on the Kinetic Study and TTT Cure Diagram for an Epoxy/Diamine System// J. Appl. Polym. Sci.– 1998.– V. 70.– P. 1931–1938.
316. Sbirrazuoli N., Vyazovkin S. Learning about epoxy cure mechanism from isoconversional analysis of DSC data. Thermochimica Acta, Vol. 38, 2002. – С.289–298.

- 
317. Sbirrazuoli N., Vincent L., Mija A., Guigo N. Integral, differential and advanced isoconversional methods. Complex mechanisms and isothermal predicted conversion–time curves. *Chem. And Intell. Lab. Sys.* Vol. 16, 2009. – С. 112–120.
318. Sbirrazuoli N., Mititelu–Mija A., Vincent L., Alzina C. Isoconversional kinetic analysis of stoichiometric epoxy–amine cures. *Thermochimica Acta*, Vol. 447, 2006. – С.167–177.
319. Gillham J.K. *Encyclopedia of polymer science and engineering*, Vol. 4, Wiley, NY, 1989. – 519 С.
320. Prime R.B. *Thermal characterization of polymeric materials*, Academic Press, NY, 1997, С. 1380.
321. Gillham J.K. Automated Torsion Pendulum Analysis of the Formation and Properties of a Polyphthalocyanine. // *Polym. Eng. Sci.*, 1979, v.19, No 4, pp. 319–326.
322. Gillham J. K. Formation and Properties of Network Polymeric Materials. // *Polym. Eng. Sci.*, 1979, v.19, No 10, pp. 676 – 682.
323. Донской А. А., Куличихин С. Г., Шершнева В. А., В. Д. Юловская, Малкин А. Я. Реокинетические закономерности формирования полимерных сеток в эластомерных композициях. // *Высокомолек. соед., Сер. А*, 1992, т. 34, № 1, с. 60 – 68.
324. Войт В. Б., Куличихин С. Г. Изменение реологических свойств при отверждении карбаминоформальдегидной смолы в области стеклования. // *Высокомолек. соед.*, 1993, т. 35, № 6, с. 323 – 325.
- 325 Куличихин С. Г., Шувалова Г. И, Кожина В. А., Чернов Ю. П., Малкин А. Я. Кинетика и реология отверждения фенилметил–силоксановых олигомеров. // *Высокомолек. соед.*, 1986, т. 28А, № 3, с. 498 – 504.
- 326 Астахов П. А., Куличихин С. Г., Голубенкова Л. И., Кожина В. А., Чибисова Е. И., Чернов Ю. П., Малкин А. Я.. Изменение реологических свойств эпоксиэлементоорганического связующего в процессе гелеобразования и отверждения. // *Высокомолек. соед., краткие сообщения*, 1984, т. 26 Б, № 11, с. 864 – 867.

- 
327. Малкин А. Я., Куличихин С. Г., Астахов П. А., Чернов Ю. П., Кожина В. А., Голубенкова Л. И. Эффект автоторможения в процессах отверждения связующих композитных материалов. // Механика композ. материалов, 1985, № 5, с. 878 –883.
328. Kastanek A., Bohdenky M.// The Polymer Processing Society. Europe/Africa Region Meeting, Gotheborg, Sweden, Aug. 19–21, 1997; pp. 4 – 8.
329. Alan Baker, Stuart Dutton, Donald Kelly «Composite Materials for Aircraft Structures», 2004.
330. Душин М.И., Хрульков А.В., Раскутин А.Е.. К вопросу удаления излишков связующего при автоклавном формовании изделий из полимерных композиционных материалов // Труды ВИАМ. Электронный журнал. 2013. № 1.
331. Неханов С.А. Клеи. Герметики. Технологии. 2007 №4. с 2-5.
332. Ahn KJ, Seferis JC, Pelton T, Wilhelm M (1992). Analysis and characterization of prepreg tack. Polym Composite 13:197.
333. Дж. Любин. Справочник по композиционным материалам под редакцией Б.В Геллера с.104-106
334. Banks, R., et al., Development of a new structural prepreg: characterisation of handling, drape and tack properties. Composite Structures, 2004. 66(1-4): p.169-174.
335. Ondarcuhu T (1997). Tack of Polymer Melt: Adhesion Measurements and Fracture Profile Observations. J Phys II France 7:1893.
336. Патент СССР SU 1716398
337. В.И. Постнов, К.Е. Никитин, В.И. Петухов, О.Л. Бурхан, В.Г. Орзаев .Метод и устройство для определения липкости препрегов. Журнал «Авиационные материалы и технологии. №3. 2009
338. Cole KC, NoÄel D, Hechler JJ, Cielo P, Krapez JC, Chouliotis A, Overbury KC. Room-Temperature Aging of Narmco 5208 Carbon-Epoxy Prepreg: Part II | Physical, Mechanical, and Nondestructive Characterization. Polym Composite 12:203. 1991
339. Banks R, Mouritz AP, John S, Coman F, Paton R. Development of a new structural prepreg: characterisation of handling, drape and tack properties. Compos Struct 66:169. 2004.

- 
340. Creton C, Fabre P. Tack. *Adhes Sci Eng* 1:535. 2002
341. Shull KR, Creton C. Tack. *J Polym Sci B Polym Phys* 42:4023. 2004
342. Leger L, Creton C. Adhesion mechanisms at soft polymer interfaces. *Phil Trans Roy Soc London, Series A* 366:1425. 2008
343. Josse G, Creton C, Dorget M. Estimation des contributions de surface et de volume  $\mu$ a l'adhésion des adhésifs mous PSA. *Proceedings 11th Journées d'Etude sur l'adhésion (Luege-Cap Ferret, France, 2001*
344. Zosel A. Fracture Energy and Tack of Pressure Sensitive Adhesives. *Advances in Pressure Sensitive Adhesive Technology* 1:92. 1992.
345. Ahn KJ, Seferis JC, Pelton T, Wilhelm M. Deformation parameters influencing prepreg tack. *Sampe Quarterly* 23:54. 1992
346. Ahn KJ, Peterson L, Seferis JC, Nowacki D, Zachmann HG. Prepreg aging in relation to tack. *J Appl Polym Sci* 45:399. 1992
347. K. J. Ahn, J. C. Seferis, T. Pelton, M. Wilhelm. Analysis and characterization of prepreg tack. *Polymer Composites. Volume 13, Issue 3 1992.p 197–206*
348. Gillanders AM, Kerr M, Martin TJ. Determination of prepreg tack. *Int J Adhes Adhes* 1:125. 1981
349. Патент US5513537
350. Патент US4312212
351. R. J Crossley, P. J Schubel, N.A Warrior. The experimental determination of prepreg tack and dynamic stiffness. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. Vol. 43. Issue 3, March 2012, Pages 423–434*
352. O. Dubois, J.-B. Le Cam and A. Beakou. Experimental analysis of prepreg tack. *Laboratoire de Mécanique et Ingénieries (LaMI)UBP/IFMA Campus de Clermont-Ferrand / les Cezeaux B.P. 265 F-63175 Aubière cedex, France March 5, 2009*
353. В.И. Постнов, К.Е. Никитин, В.И. Петухов, О.Л. Бурхан, В.Г. Орзаев. Установка для измерения липкости препрегов. «Заводская лаборатория. Диагностика материалов». №12, 2007, Том 73, с.33-35.
354. Патент РФ 2010812

- 
355. Термостойкие герметичные стеклотекстолиты И. Ф. Давыдова, канд. техн. наук, Н. С. Кавун, канд. техн. наук. Все материалы. Энциклопедический справочник. №11. 2011
356. R. J. Crossley, P. J. Schubel, N. A. Warrior. THE EXPERIMENTAL CHARACTERISATION OF PREPREG TACK. Polymer Composites Group Division of Materials, Mechanics and Structures. Faculty of Engineering of The University of Nottingham. University Park, Nottingham, NG7 2RD, UK peter.schubel@nottingham.ac.uk
357. Потапов А. М.. Технология изготовления и переработки быстроотверждающихся с длительным сроком хранения препрегов на основе эпоксиднофенольных растворов. Дисс. канд. наук. Ленинград, 1986
358. Гриценко В.Ф. Интенсификация производства слоистых стеклопластиков электротехнического назначения на основе быстроотверждаемых эпоксидных связующих. Дисс. канд. наук. М., 1988.
359. Петрякова Т.Н. Стекловолокнистые препреги с регулируемыми свойствами на основе эпоксидных олигомеров и полифункциональных азотсодержащих отвердителей. Дисс. канд. наук. М., 1993.
360. Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С., Сетчатые полимеры: синтез, структура и свойства. М.: Наука. 1979, 248 с.