Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской академии наук
(ИФХЭ РАН)

На правах рукописи



ПЛЮСНИНА ИРИНА ОЛЕГОВНА

РЕГУЛИРОВАНИЕ ФАЗОВОЙ СТРУКТУРЫ В ОТВЕРЖДАЮЩИХСЯ АМОРФНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ

1.4.4 – Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
к.х.н. Шапагин Алексей Викторович.

Москва – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 15
1.1 Классификация композиционных материалов 15
1.2 Матрица в полимерных композиционных материалах 20
1.2.1 Термопластичная матрица в полимерных композиционных материалах 20
1.2.2 Реактопластичная матрица в полимерных композиционных материалах 25
1.3 Эпоксидная смола – матрица в полимерных композиционных материалах 31
1.4 Фазовые равновесия в реакто-термопластичных системах 33
1.4.1 Фазовые равновесия кристаллического типа в реакто-термопластичных системах 33
1.4.2 Фазовые равновесия аморфного расслоения в реакто-термопластичных системах 36
1.4.3 Фазовые равновесия смешанного типа в реакто-термопластичных системах 46
1.5 Влияние термопластичного модификатора на физико-механические свойства эпоксидных систем 49
1.6 Выводы по литературному обзору 56
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ 58
2.1 Материалы исследования 58
2.1.1 Подготовка образцов для исследований 61
2.2 Методы исследования 62
2.2.1 Оптическая интерферометрия 62
2.2.2 Рефрактометрия 66
2.2.3 Дифференциальная сканирующая калориметрия 67
2.2.4 Инфракрасная Фурье-спектроскопия 68
2.2.5 Сканирующая электронная микроскопия 69

2.2.6 Поляризационная оптическая микроскопия 70
2.2.7 Физико-механические испытания 71
ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ 76
3.1 Фазовые равновесия и взаимодиффузия в системах эпоксидный олигомер – аморфно-кристаллический термопласт 76
3.1.1 Исследования исходных компонентов смеси эпоксидный олигомер – аморфно-кристаллический термопласт 76
3.1.2 Взаимодиффузия в системе поликапролактон – эпоксидный олигомер 79
3.1.3 Взаимодиффузия в системе полилактид – эпоксидный олигомер 83
3.1.4 Фазовые равновесия в системе поликапролактон – эпоксидный олигомер 86
3.1.5 Фазовые равновесия в системе полилактид – эпоксидный олигомер 91
3.1.6 Выводы к разделу 3.1 96
3.2 Фазовые равновесия, взаимодиффузия и структурообразование в отверждающихся системах реактопласт–термопласт 97
3.2.1 Прогнозирование типа фазовой структуры в системе ПКЛ–ДГЭБА+ДДС 98
3.2.2 Эволюция фазовой морфологии в области обращения фаз системы ПКЛ–ДГЭБА+ДДС 112
3.2.3 Прогнозирование размеров фаз в системе ПКЛ–ДГЭБА+ДДС 119
3.2.4 Прогнозирование состава сосуществующих фаз в системе ПКЛ–ДГЭБА+ДДС 124
3.2.5 Прогнозирование типа фазовой структуры в системе ПЛА–ДГЭБА+ДДС 130
3.2.5 Выводы к разделу 3.2 139
3.3 Фазовая структура и физико-механические характеристики в системе эпоксидная смола–поликапролактон 141
3.3.1 Влияние кинетики отверждения на фазовую структуру 141
3.3.2 Влияние фазовой структуры на физико-механические свойства материала 148

3.3.3 Влияние постотверждения на температуру стеклования 155
3.3.4 Выводы к разделу 3.3 158
ЗАКЛЮЧЕНИЕ 159
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ 161
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 162

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности. Современные полимерные композиционные материалы (ПКМ) сочетают низкую плотность с высокими показателями удельной прочности и жесткости. Наряду с термической и химической стабильностью, ПКМ обладают высокой технологичностью, что обеспечивает их востребованность в авиастроении, автомобильной промышленности, строительстве, медицине и в других наукоемких секторах.

В качестве основного компонента связующего в большинстве высокоэффективных ПКМ широко применяются эпоксидные смолы. Однако для эпоксидных конструкционных полимеров, обладающих плотной сетчатой структурой макромолекулярных цепей, характерна повышенная хрупкость, что ограничивает их эксплуатационные возможности. Одним из наиболее перспективных материаловедческих подходов к повышению трещиностойкости и ударной вязкости эпоксидных матриц является их физическая модификация компонентами, не участвующими в формировании химической структуры эпоксидного полимера. Для решения данной задачи применяют как нерастворимые гетерогенные наполнители, так и термопласты, способные к полному или частичному растворению в олигомере и обеспечивающие в отвержденной системе эффективную диссипацию энергии за счет пластической деформации.

Вопросы модификации эпоксидных матриц упрочняющими компонентами и изучения их фазовой структуры остаются в центре внимания материаловедческого научного сообщества. Значительный вклад в фундаментальное понимание и технологическое развитие данного направления внесли работы признанных отечественных и зарубежных ученых: Розенберга Б.А., Каргина В.А., Папкова С.П., Чалых А.Е., Берлина А.А., Межиковского С.М., Кулезнева В.Н., Иржака В.И., Липатова Ю.С., Flory P., Huggins M., Williams J.G., Pearson R.A., Poel S., Wool R.P.

Модификация эпоксидных смол термопластами позволяет получать гибридные материалы, свойства которых определяются не только природой компонентов, но и их фазовой архитектурой. В научной литературе подчеркивается, что именно морфология системы является определяющим фактором формирования комплекса физико-механических и термических характеристик композитов. При этом эволюция фазовой структуры представляет собой многофакторный процесс, протекающий в условиях конкуренции между кинетикой отверждения, термодинамической совместимостью компонентов и диффузионными процессами формирования фаз. При использовании кристаллизующихся полимеров структурообразование осложняется процессами кристаллизации, что позволит применять получаемые фундаментальные закономерности для полимерных систем в различном фазовом состоянии. Выбор в качестве кристаллизующихся полимерных модификаторов поликапролактона и полилактида также продиктован современным трендом на «зеленую химию». Исследование того, как биоразлагаемые полиэфиры встраиваются в жесткую сетку эпоксидного олигомера, позволяет создавать частично биодеградируемые материалы либо материалы с регулируемым жизненным циклом, что имеет важное значение для решения проблемы утилизации полимерных отходов.

Несмотря на значительный объем работ по термодинамике и кинетике фазового разделения в системах эпоксидная смола – термопласт, вопросы взаимосвязи диффузии, фазового равновесия и кристаллизации изучены недостаточно. Как правило, указанные процессы рассматриваются изолированно, что ограничивает понимание их синергетического влияния на формирование структуры. Вследствие отсутствия систематизированных подходов к управлению фазовой морфологией, выбор состава и режимов получения ПКМ до сих пор носит преимущественно эмпирический характер, что затрудняет прогнозирование технологических и эксплуатационных свойств материалов.

Актуальность задачи, решаемой в диссертации, лежит в области получения материалов с заданным комплексом свойств, и обусловлена необходимостью изучения возможностей регулирования фазовой архитектуры системы, индуцированной химической реакцией отверждения в кристаллизующихся эпокси-термопластичных смесях. Использование именно аморфно-кристаллизующихся модификаторов создает уникальную ситуацию – на морфологию системы влияет не только термодинамическая несовместимость компонентов, но и конкуренция между процессами фазового разделения и кристаллизации фазы, обогащенной термопластичным компонентом. Это открывает новые пути получения структур типа «взаимопроникающие фазы» или «матрица–дисперсия» с заданными составом и размером фазовых структур, определяющими эксплуатационные свойства материала.

Цель работы заключается в установлении закономерностей формирования фазовой структуры в эпокси-термопластичных системах при реакционно-индуцированном фазовом разделении, осложненном процессами кристаллизации, для разработки способов регулирования морфологии полимерных систем и комплекса свойств.

Для достижения поставленной цели в работе решаются следующие **задачи**:

- Изучение фазовых равновесий и построение диаграмм фазовых состояний в исходных системах и в процессе химического отверждения;
- Исследование кинетики отверждения, фазового разделения и кристаллизации, а также их влияния на формирование фазовой структуры в реакто-термопластичных системах;
- Анализ эволюции фазовой структуры при отверждении, включая особенности структурообразования в области обращения фаз;
- Разработка подходов к прогнозированию параметров фазовой структуры (типа морфологии, размеров и состава фаз) в отверждающихся системах;

- Исследование влияния фазовой структуры на деформационно-прочностные характеристики в отвержденных реакто-термопластичных материалах.

Научная новизна работы:

- В результате изучения диффузионных зон в процессе отверждения бикомпонентных реакто-термопластичных систем предложена и апробирована методика прогнозирования конечного типа фазовой структуры, отвержденной при заданной температуре и концентрационном соотношении компонентов системы. Методика определяет концентрационные диапазоны для заданной реакто-термопластичной системы, соответствующие различным типам фазовых структур.
- Установлены основные закономерности регулирования типа фазовой морфологии и размера дисперсных структур реакто-термопластичных систем разного состава путем направленного варьирования параметрами и кинетикой процесса отверждения, что имеет принципиальное значение для технологии получения полимерных смесевых материалов с требуемыми свойствами.
- Впервые изучена фазовая структура полимер-полимерных систем в концентрационном диапазоне, соответствующем области обращения фаз диаграммы фазовых состояний, показаны структуры на ее границе. Для системы ПКЛ– ДГЭБА+ДДС определен размер данной области.
- В системах, характеризующихся кристаллическим равновесием, показано влияние индуцированного химической реакцией отверждения аморфного расслоения с верхней и нижней критическими температурами смешения на формирование фазовой архитектуры и морфологии материала.
- Установлены количественные взаимосвязи между составом смеси, условиями отверждения и формирующейся фазовой морфологией, что позволило перейти от эмпирического подбора рецептур к научно обоснованному прогнозированию фазовой морфологии для реализации

подхода «структура – свойства», востребованного при разработке материалов на основе смесей полимеров.

- Получены новые данные о влиянии фазовой структуры на физико-механические свойства эпоксидно-термопластичных материалов, включая их трещиностойкость и деформационное поведение. Показано, что увеличение размеров дисперсной фазы, обогащенной термопластичным компонентом, сопровождается повышением энергии растрескивания.

Теоретическая значимость работы заключается в развитии фундаментальных представлений о механизмах фазового разделения и структурообразования в многокомпонентных полимерных системах при их отверждении. Предложенный комплексный подход к анализу фазовых диаграмм, диффузионных констант, фазовой структуры, термофизических и деформационно-прочностных свойств эпоксидных систем, модифицированных термопластами, позволил сформировать обладающий высокой достоверностью массив экспериментальных данных, который может быть использован в качестве фундаментальной базы при проектировании новых функциональных полимерных композитов.

Практическая значимость работы состоит в создании инструментария для управления фазовой структурой многокомпонентных полимерных матриц композитов. Установленные связи «состав – технология – структура – свойства» обеспечивают переход от эмпирического поиска рецептур к научно обоснованному проектированию полимерных смесевых материалов с заданной структурой и комплексом физико-механических характеристик.

Методология диссертационного исследования опирается на базовые закономерности в области фундаментальных положений физико-химии полимеров, термодинамики фазовых переходов, кинетики химических реакций и методы исследования структуры.

Методы исследования. Основная часть экспериментальных исследований в диссертационной работе проводилась с применением метода оптической интерферометрии, позволившего количественно описать фазовые

равновесия и взаимодиффузию в исходных и отверждающихся реакто-термопластичных системах на основе эпоксидных олигомеров, модифицированных аморфно-кристаллическими термопластами. Совместно с методом оптической интерферометрии применен комплекс широко используемых физико-химических методов исследования: дифференциальная сканирующая калориметрия, инфракрасная Фурье спектроскопия, поляризационная оптическая микроскопия, сканирующая электронная микроскопия, энерго-дисперсионная спектроскопия, рефрактометрия и методы определения деформационно-прочностных характеристик.

Положения, выносимые на защиту:

- Температурные и концентрационные зависимости коэффициентов взаимодиффузии в исходных системах эпоксид–аморфно-кристаллический термопласт, определяющие кинетику массопереноса и особенности формирования фазовой структуры в бинарной системе.
- Фазовые диаграммы аморфно-кристаллического равновесия исходных систем и в процессе химической реакции формирования пространственно-сшитых структур.
- Методики прогнозирования параметров фазовой структуры (типа морфологии, размеров и составов фаз) в отверждающихся реактопласт–термопласт системах на основе данных оптической интерферометрии и анализа морфологии отвержденных систем.
- Структурно-морфологические данные систем, полученных в широком концентрационном и температурном диапазонах, подтверждающие разработанные методики и определяющие количественные параметры структурных элементов.
- Закономерности влияния типа фазовой структуры на комплекс физико-механических характеристик, отвержденных систем реактопласт–термопласт, определяющие возможность управления эксплуатационными свойствами материалов.

Достоверность научных достижений подтверждена использованием

стандартизированных методов, современного оборудования и высокой воспроизводимостью данных. Основные положения апробированы на Всероссийских и Международных научных конференциях и опубликованы в высокорейтинговых рецензируемых журналах.

Апробация результатов работы. Результаты диссертации опубликованы в 16 работах, из них 5 статей в зарубежных рецензируемых научных журналах и 11 тезисов докладов.

Материалы диссертации доложены автором на российских и международных конференциях:

1. **Плюснина И. О.**, Шапагин А. В. Технология получения взаимопроникающих фазовых структур реактопластичных систем, модифицированных биоразлагаемыми термопластами // V Международная научная конференция «Новые материалы и технологии для устойчивого развития». – Москва: Российский экономический университет им. Г. В. Плеханова, 19–20 мая 2026 г. (устный доклад).
2. **Плюснина И. О.**, Шапагин А. В. Совместимость исходных компонентов как определяющий фактор структуры реакционных смесей // I Всероссийская конференция «Полимеры и композиты на их основе: прикладные и экологические решения». – Казань: Федеральный исследовательский центр Казанского научного центра РАН, 21–24 апреля 2025 г. (устный доклад).
3. **Плюснина И. О.** Процесс фазового распада в системе полилактид – эпоксидный полимер // 51-я Международная молодёжная научная конференция «Гагаринские чтения». – Москва: Московский авиационный институт, 14–18 апреля 2025 г. (устный доклад).
4. **Плюснина И. О.**, Шапагин А. В. Эволюция фазовых равновесий в отверждающейся кристаллизующейся системе полилактид – эпоксидный олигомер // XIX Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «Физикохимия – 2025». – Москва: Институт физической химии и

электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, 17–21 февраля 2025 г. (устный доклад). (Диплом III степени).

5. **Плюснина И. О.**, Хасбиуллин Р. Р., Шапагин А. В. Фазовая структура в системе полилактид–эпоксидный полимер // IV Всероссийская научная конференция с международным участием преподавателей и студентов вузов «Актуальные проблемы науки о полимерах». – Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 23–26 сентября 2024 г. (устный доклад). (Диплом I степени).

6. **Плюснина И. О.**, Шапагин А. В. Изучение формирования фаз в отверждающейся системе полилактид – эпоксидный олигомер // IX Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры – 2024». – Москва: Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет, 1–3 июля 2024 г. (стендовый доклад).

7. **Плюснина И. О.**, Шапагин А. В. Прогнозирование фазовой структуры в эпоксиполикапролактонной смеси // XVIII Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «Физикохимия – 2023». – Москва: Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, 4–8 декабря 2023 г. (устный доклад). (Диплом II степени).

8. **Плюснина И. О**., Никулова У. В., Хасбиуллин Р. Р., Шапагин А. В. Регулирование фазовой структуры в кристаллизующейся, реакционноспособной системе поликапролактон–эпоксидный олигомер (ПКЛ–ЭО) // Всероссийская конференция с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах». – Санкт-Петербург, 13–17 ноября 2023 г. (устный доклад).

9. **Плюснина И. О.** Регулирование фазовой структуры в отверждающейся системе ПКЛ–ЭД-20 // Международная молодёжная научная конференция «Гагаринские чтения – 2023». – Москва: Московский авиационный институт, 11–14 апреля 2023 г. (устный доклад).

10. **Плюснина И. О.**, Будылин Н. Ю., Шапагин А. В. Структурообразование в конструкционных биоразлагаемых материалах //

XVII Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «Физикохимия – 2022». – Москва: ИФХЭ РАН, 5–9 декабря 2022 г. (устный доклад). (Диплом II степени).

11. **Плюснина И. О.**, Будылин Н. Ю., Шапагин А. В. Фазовые равновесия и взаимодиффузия в эпоксиполикапролактоновой системе // Международная конференция по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры-2022». – Суздаль, 19–24 сентября 2022 г. (стендовый доклад).

Статьи в рецензируемых журналах.

1. Ponomarenko A.D., **Plyusnina I.O.**, Nikulova U.V., Shapagin A.V. Phase Equilibria and Morphology of the TPU–Tactix–DGEBA Ternary System: Interference Approach and SEM Analysis // Polymers. – 2026. – Vol. 18. – Article No. 2605. DOI: 10.3390/polym18202605. *Q1 (WoS).*

2. Shapiro I.D., **Plyusnina I.O.**, Budylin N.Yu., Nikulova U.V., Shapagin A.V. Photopolymerization-Induced Phase Separation in a Polypropylene Glycol-Modified Dimethacrylate System // Polymers. – 2026. – Vol. 18. – Article No. 2251. DOI: 10.3390/polym18182251. *Q1 (WoS).*

3. **Plyusnina I.O.,** Nikulova U.V., Shapagin A.V. Phase equilibria, diffusion and structure in the initial and cured polylactide–epoxy resin system // Polymer. – 2025. – Article No. 128866. DOI: 10.1016/j.polymer.2025.128866. *Q1 (WoS).*

4. **Plyusnina I.O.,** Nikulova U.V., Khasbiullin R.R., Shapagin A.V. Regulation of the Phase Structure in the Crystallizing Curing System PCL–DGEBA // Polymers. – 2024. – Article No. 2695. DOI: 10.3390/polym16192695. *Q1 (WoS).*

5. **Plyusnina I.O.,** Budylin N.Yu., Shapagin A.V. Phase Equilibria, Diffusion and Structure in the Epoxypolycaprolactone System // Polymers. – 2022. – Article No. 117. DOI: 10.3390/polym15010117. *Q1 (WoS).*

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения, списка принятых обозначений и сокращений, списка литературы из 133 наименований. Общий объем составляет 172 страницы печатного текста, включая 86 рисунков и 17 таблиц.

Благодарности. Автор выражает искреннюю благодарность д.х.н. Чалых Анатолию Евгеньевичу – Учителю и выдающемуся ученому за привитый интерес к фундаментальным исследованиям и переданные уникальные знания в области фазовых равновесий полимерных систем. Память о нем сохраняется с глубокой признательностью и неизменным уважением к его личности и труду.

Особую признательность автор выражает научному руководителю к.х.н. Шапагину Алексею Викторовичу за постоянное внимание к работе, поддержку на всех этапах исследования, ценные советы, конструктивные обсуждения и помощь в интерпретации полученных результатов.

Отдельные слова благодарности автор адресует коллективу лаборатории структурно-морфологических исследований за помощь в проведении экспериментов и искреннюю веру в успешное завершение работы.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Цель обзора научной литературы заключается в выявлении пробелов в области фундаментальных подходов к получению полимерных композиционных материалов с требуемой структурой и заданными свойствами. В ходе анализа литературы отмечен ряд преимуществ реактопластичных матриц, в особенности эпоксидных, модифицированных термопластом. Основное внимание уделяется фазовым равновесиям в реакто-термопластичных системах и физико-механическим свойствам отвержденного материала, которые, в свою очередь, определяются типом формирующейся фазовой структуры и размерами ее структурных элементов.

1.1 Классификация композиционных материалов

При разработке новых перспективных полимерных материалов все чаще используются композиционные материалы (КМ). Композиционные материалы – это многокомпонентные материалы, полученные искусственным соединением двух и более разнородных компонентов, причем свойства конечного материала превосходят свойства каждого из компонентов в отдельности. Компонент, обеспечивающий основу, называется матрицей или связующим, а компонент, связанный матрицей, – армирующим материалом. Матрица и армирование могут быть металлическими, керамическими или пластиковыми, что обеспечивает множество возможных комбинаций. В общем случае КМ состоит из одной или нескольких прерывистых фаз, распределенных в непрерывной фазе. В случае нескольких прерывистых фаз различной природы композит называется гибридным (ГКМ). Классификация КМ по типу матрицы, либо по армированному материалу представлена на рисунке 1.1.

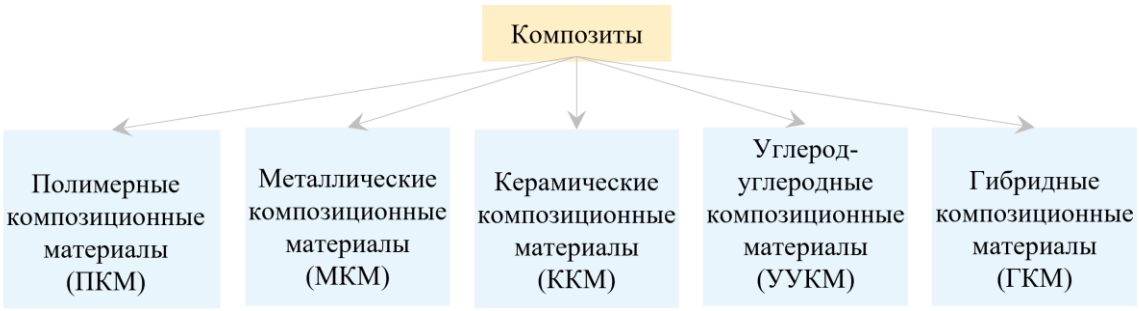


Рисунок 1.1 – Классификация композиционных материалов по типу матрицы или армированному материалу

В последние годы особую роль среди этой классификации занимают полимерные композиционные материалы (ПКМ). Механические свойства ПКМ – анизотропные, в связи с этим эксплуатационные характеристики ПКМ определяются направлением приложенной нагрузки и должны учитываться на стадии проектирования. Преимуществом таких композитов в сравнении, например с металлическими композиционными материалами (МКМ), будет производственный процесс, который позволяет изготавливать детали сложной формы и меньшей плотности, но при этом большей прочности, что отражено на рисунке 1.2, на котором представлена диаграмма сравнения ПКМ со сталью и алюминием [1].

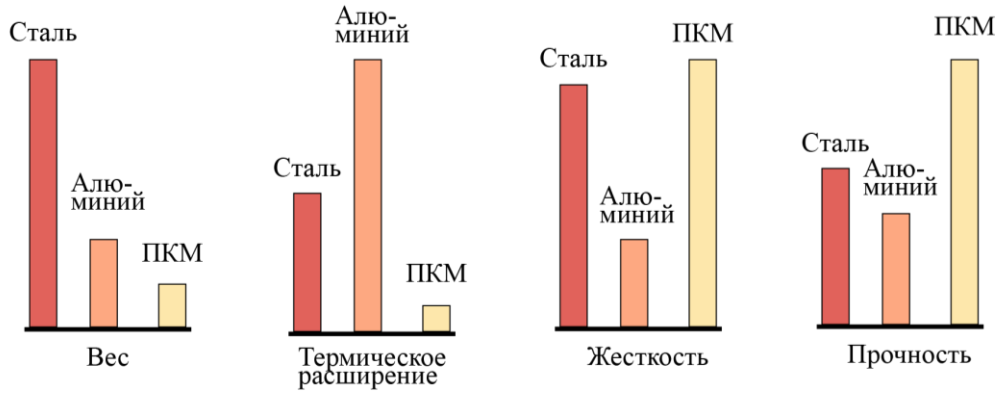
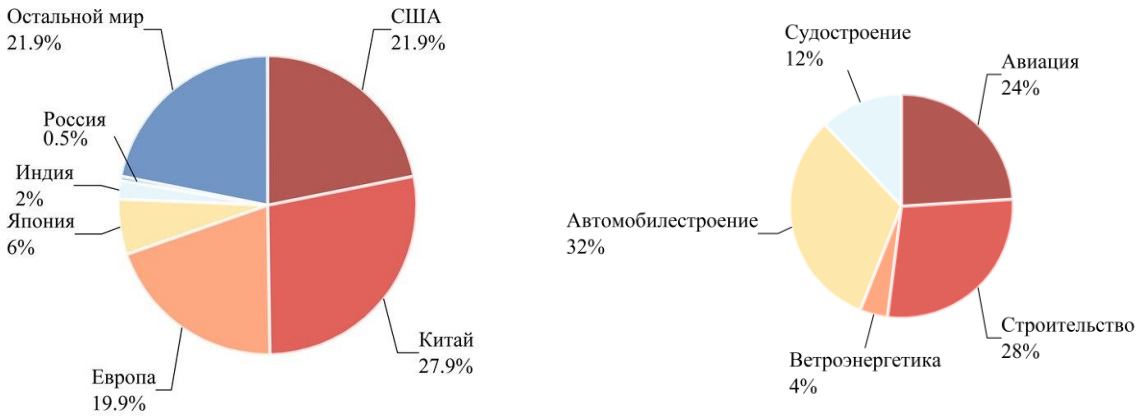


Рисунок 1.2 – Сравнение ПКМ со сталью и алюминием [1]

Такие преимущества позволяют применять материалы в разных областях: аэрокосмической промышленности, авиации, автомобилестроении, легких конструкциях, спорте, медицине, упаковке, вследствие их легкости и, в некоторых случаях улучшенными механическими свойствами в сравнении с

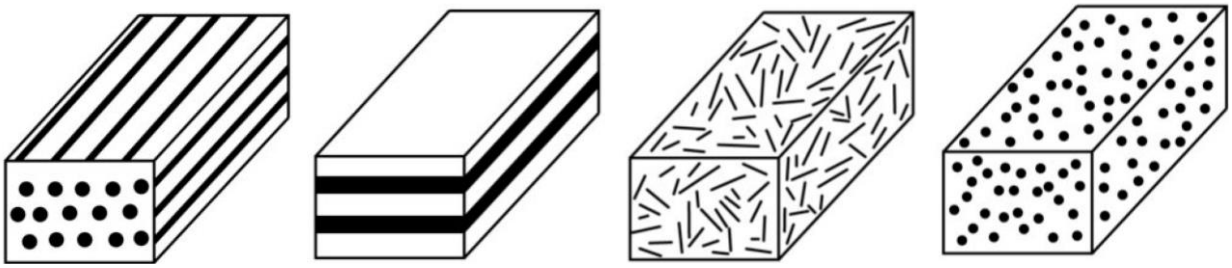
другими КМ. Доля стран на рынке ПКМ и области применения показаны на диаграммах (рисунок 1.3) [2]. Видно, что Россия не занимает лидирующую позицию, но за последние годы старательно наращивает свой потенциал.



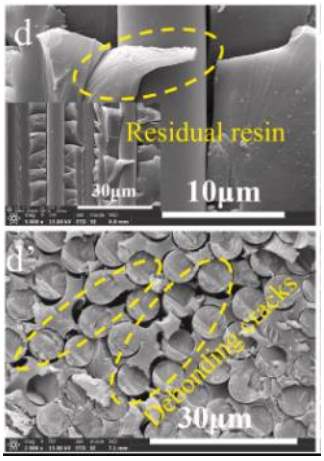
а б

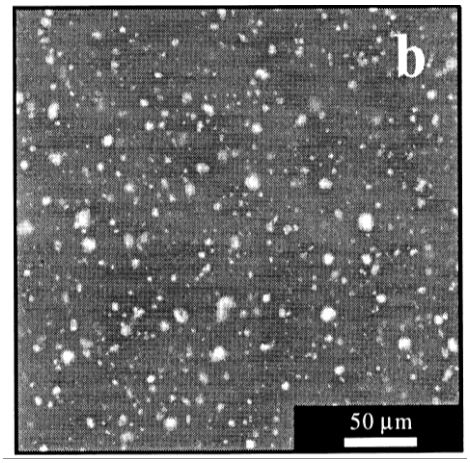
Рисунок 1.3 – Диаграмма: (а) доля стран на рынке ПКМ; (б) области применения ПКМ [2]

Основными компонентами рецептуры ПКМ являются матрица, волокна или дисперсные наполнители, а также функциональные добавки. На рисунке 1.4 показано несколько типов композитов с различной формой дисперсной фазы [3], а также, в качестве примера, СЭМ-микрофотографии, где в качестве армирующего материала используется углеродное волокно или наноглина.



а б в г





д е

Рисунок 1.4 – КМ с несколькими типами армирования [3]: (а) длинноволокнистый; (б) слоистый; (в) коротковолокнистый; (г) дисперснонаполненный. СЭМ- изображения матрицы, наполненной: (д) углеродным волокном [4]; (е) наноглиной [5]

В случае, если армирующий компонент – волокно, стойкость КМ к разрушению описывается двумя взаимодополняющими характеристиками: пределом прочности волокон при растяжении и вязкостью разрушения матрицы. Разрушение возможно когезионное по армирующему компоненту, когезионное по слою матрицы и адгезионное по границе раздела матрица – армирующий компонент. Условием применения волокнистого наполнителя (тканого, непрерывного или рубленого волокна) в качестве армирующего компонента является высокая адгезия на границе волокно – матрица [6]. Поскольку адгезия необходима для передачи нагрузок от матрицы к волокну, в случае ее отсутствия принцип армирования не будет работать. Таким образом, волокно несет нагрузку, а матрица распределяет ее и передает от одного волокна к другому.

В литературе описаны исследования по повышению адгезионной прочности между волокном и матрицей. Черевинский А.П. и др. [7] проанализировали прочность на границе раздела моноволокно – матрица и пришли к выводу, что плазменная обработка моноволокна увеличивает адгезионные свойства до 145 МПа, в то время как без обработки – не выше

73,5 МПа. Авторы связывают такой эффект с увеличением энергетических характеристик за счет травления аппрета углеродного волокна, выявления фибриллярной структуры и активации поверхности моноволокна кислородсодержащими группами.

В случае армирования дисперсными наполнителями выделяют два вида взаимодействий: взаимодействие частица – частица и взаимодействие матрица – частица. Взаимодействие частица – частица приводит к агрегации наполнителя, вследствие этого большинство исследований в данной области связаны с модификацией поверхности дисперсных частиц, поскольку адгезия между матрицей и наполнителем определяет механические и эксплуатационные характеристики материала. Так, авторы работы [8] исследовали влияние модификации поверхности наполнителя не только на агрегацию, но и на взаимодействие матрица – наполнитель, в результате чего подтвердили, что адгезия между немодифицированным наполнителем SiO_2 – матрица в разы меньше, чем с модифицированным SiO_2, так как в этом случае сродство материалов увеличивается, что отражается на межфазной границе.

Соотношение поверхностной энергии армируемого наполнителя и полимерной матрицы вносит существенный вклад в прочностные свойства ПКМ, поскольку, чем ближе значения поверхностной энергии компонентов, тем эффективнее смачивается поверхность армируемого наполнителя матрицей, тем прочнее формируется межфазное взаимодействие.

Таким образом, несмотря на высокие прочностные характеристики ПКМ и ключевую роль армирующего наполнителя в восприятии нагрузки, именно свойства полимерной матрицы во многом определяют эффективность межфазного взаимодействия и реализацию потенциальных преимуществ ПКМ. Вследствие этого, модификация полимерной матрицы, приводящая к изменению ее поверхностной энергии, является эффективным инструментом управления адгезией в системе армируемый наполнитель – матрица.

В связи с этим диссертационная работа в большей степени посвящена модификации матрицы ПКМ, что является эффективным инструментом управления адгезией в системе армирующий наполнитель – матрица.

1.2 Матрица в полимерных композиционных материалах

Как было отмечено выше, матрица обеспечивает сцепление и ориентацию наполнителя и, как правило, непрерывна. Кроме того, она позволяет передавать напряжения, которым подвергается композит. Также роль матрицы в ПКМ заключается в обеспечении требуемых механических характеристик, химической стойкости и придании желаемой формы конечному изделию. В сегодняшних реалиях различные требования, которые предъявляют к матрицам в ПКМ, противоречат друг другу. В одном случае это необходимость придать материалу пластичность, увеличить вязкость разрушения и ударную вязкость, а во втором случае – сочетать теплостойкость, жесткость и прочность; кроме того, матрица должна быть перерабатываемой и технологичной. Поэтому главной задачей исследователя, конструирующего КМ, является оптимизация выбора связующего для необходимых свойств изделия. Известно [9], что матрица в ПКМ может быть как термореактивной, так и термопластичной, и, в зависимости от выбранного основного компонента, можно регулировать ее свойства, необходимые для конечного материала.

1.2.1 Термопластичная матрица в полимерных композиционных материалах

Термопласты (термопластичные материалы) – класс полимеров, характеризующийся способностью обратимо изменять физическое (реологическое) состояние в зависимости от температуры без изменения химического состава. В большинстве производственных процессов термопластичные матрицы нагреваются, затем формуются литьем под давлением, экструзией, прессованием или вакуумным формованием с

последующим охлаждением, чтобы готовое изделие сохраняло свою форму. Существует множество типов термопластов с широким спектром свойств и различной термостойкостью; основные из них представлены на рисунке 1.5, где слева от центра указаны аморфные, а справа – полукристаллические полимеры. Также указаны термопласты стандартного, инженерного (конструкционного) и высокотемпературного применения.

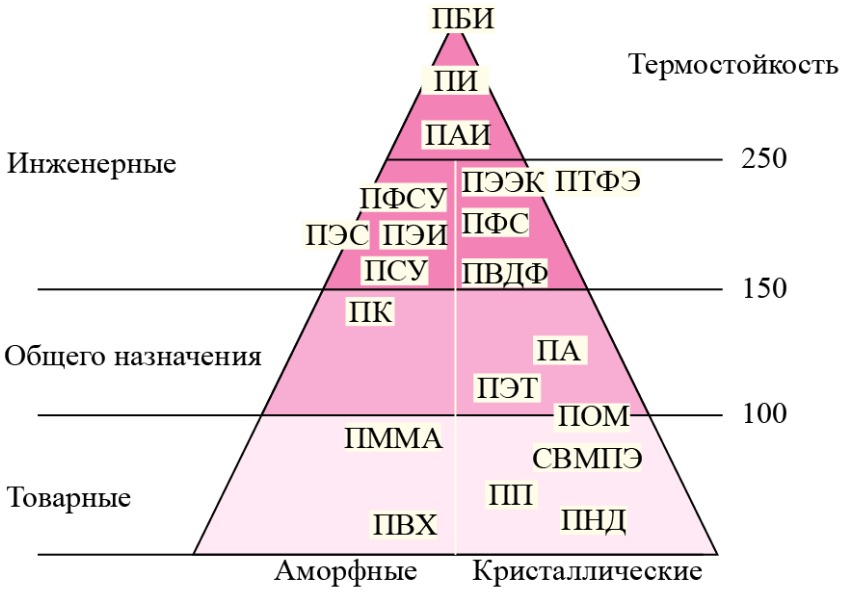


Рисунок 1.5 – Классификация основных термопластичных связующих* по температуре, кристалличности и области применения

*ПБИ – полибензимидазол, ПИ – полиимид, ПАИ – полиамидимид, ПЭЭК – полиэфирэфиркетон, ПТФЭ – политетрафторэтилен, ПФС – полифениленсульфид, ПВДФ – поливинилиденфторид, ПФСУ – полифенилсульфон, ПЭС – полиэфирсульфон, ПК – поликарбонат, ПА – полиамид, ПЭТ – полиэтилентерефталат, ПОМ – полиоксиметилен, СВМПЭ – сверхвысокомолекулярный полиэтилен, ПП – полипропилен, ПНД – полиэтилен низкого давления, ПММА – полиметилметакрилат, ПВХ – поливинилхлорид.

Термопласты, в качестве матрицы, такие как полиэфирэфиркетон (ПЭЭК), полифениленсульфид (ПФС), полиэфиримид (ПЭИ), все чаще применяются в авиакосмической промышленности; можно выделить ряд их преимуществ: высокая ударная вязкость и трещиностойкость, бесконечная

жизнеспособность препрегов и, кроме того, возможность вторичной переработки, а также отсутствие растворителей при приготовлении препрегов [10]. Основные свойства некоторых термопластичных полимерных матриц приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Типичные свойства полимерных термопластичных матриц [11]

Матрица	ρ, г/см^3	$\sigma_р$, МПа	E, ГПа	ε, %	$\sigma_{удар}$, Дж/см	Теплопроводность, Вт/(м*К)	$T_{размягч}$, °С
ПЭЭК	1,32	70-106	2,0	50	83	0,25	140
ПЭС	1,37	55-90	2,6	60	110	–	203
ПЭИ	1,27	100	3,0	60	50	0,22	200
ПАИ	1,42	–	–	76	–	0,26	276

Однако некоторые затруднения в технологических задачах связаны с высокой температурой и давлением переработки из-за большой вязкости расплава полимера, что, например, усложняет пропитку армирующего волокнистого наполнителя; также к их недостаткам можно отнести низкую усталостную прочность и термостойкость [12]. Недостатком является и низкий модуль упругости термопластов, что может приводить к локальной пластической деформации матрицы и пенетрации внешних воздействующих тел в матричный материал. В результате ухудшается целостность межфазного слоя и возрастает вероятность накопления повреждений, что снижает несущую способность и долговечность ПКМ. Кроме того, существенным недостатком термопласта в качестве матрицы в ПКМ является его ограниченная возможность к модификации. Высокая молекулярная масса термопластов препятствует получению истинных растворов; в связи с этим модификация осуществляется в виде механической смеси, что не обеспечивает равномерного распределения модифицирующих компонентов на молекулярном уровне. В результате этого прочностные свойства и эксплуатационные характеристики в таких смесях снижены, так как в такой системе межфазная адгезия слабая.

Необходимо отметить, что за последнее время такие термопласты находят свое применение во многих отраслях; так, например, авторы обзора [1] отмечают, что ПЭЭК применяют в качестве матрицы совместно с силикатом кальция для получения медицинских ортопедических имплантов, с графеном – клея и как композит с высокой электропроводностью.

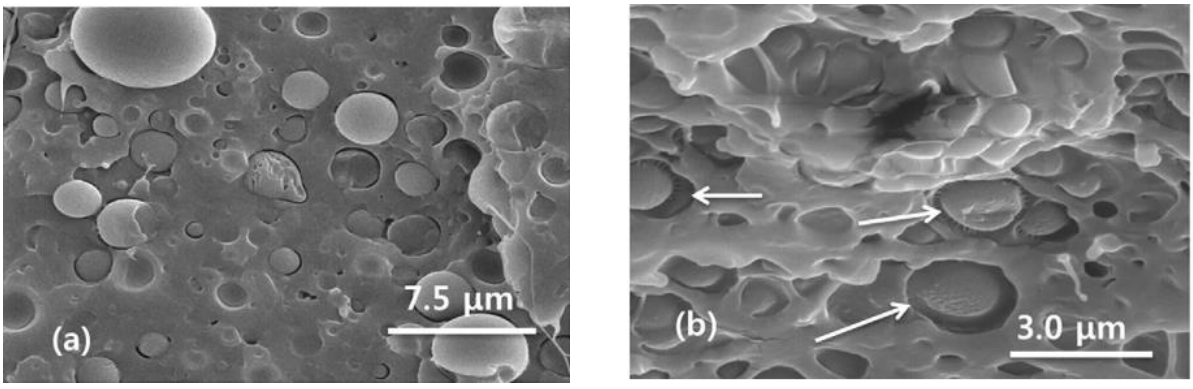
Также использование термопласта в качестве матрицы сварных соединений (методом плавления) является одним из интенсивно развивающихся направлений. Области применения включают соединения в пластиковых трубах, медицинских приборах, лопастях ветряных турбин, а также в конструкциях самолетов и лодок. В отличие от механического крепления, соединение сплавлением не вызывает концентрации напряжений и разрыва волокон, вызванных операциями сверления, а также не требует подготовки поверхности и длительных циклов отверждения, как при склеивании. Методы соединения, применимые к композитам на основе термопластов, и их потенциальным применениям для использования в качестве процедур ремонта в элементах конструкций подробно рассмотрены в недавнем обзоре португальских ученых [13].

Применение в конструкционных материалах крупнотоннажных пластиков, например полипропилена (ПП), в качестве матрицы для армирования ограничены их недостаточно хорошим эксплуатационным комплексом свойств, но такие материалы могут найти свое применение в других областях.

Для улучшения свойств Цзя-Хорнг Линь и др. [14] отмечают, что внедрение полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) в размере 20 масс. % в матрицу ПП улучшает ударную вязкость с 38 до 56 Дж/м, поскольку механическая смесь компонентов приводит к двухфазной структуре матрица–дисперсия. Авторы объясняют это тем, что дисперсии ПЭВП являются концентраторами напряжений, но также проявляют пластическую деформацию для рассеивания удара. Для таких смесей кристаллизация, фазовая морфология и технология обработки имеют решающее значение для

структуры и свойств. Другие экспериментальные результаты испытаний таких смесей подробно рассмотрены исследователями в работе [15].

Также актуальны смеси биоразлагаемых полимеров для применения в медицинских целях, например, в тканевой инженерии, или устройствах для фиксации костей. Недавний обзор Фортельного И. и др. [16] детально рассматривает фазовую структуру и прочность механических смесей полилактида (ПЛА) модифицированного поликапролактоном (ПКЛ). Упрочнение ПЛА достигается при содержании ПКЛ в 20 масс. % со структурой матрица–дисперсия в этом случае матрица сохраняет свою жесткость, а концентрация дисперсной фазы достаточна для высокой прочности. Однако для такой механической смеси ПЛА–ПКЛ характерна плохая межфазная адгезия (рисунок 1.6а), улучшение которой зачастую достигается посредством использования компатибилизаторов. Как показано в работе [17] на системе ПЛА–ПКЛ (80/20), локализованный на границе раздела фаз ПЛА и ПКЛ добавленный компатибилизатор глицидилметакрилат (ГМА) с последующим применением электронно-лучевого излучения приводит к улучшению межфазной адгезии, за счет перекрестной сополимеризации, инициируемой электронно-лучевым излучением, со средой компатибилизирующего агента, помещенного на границе раздела (рисунок 1.6б).



а б

Рисунок 1.6 – СЭМ-микрофотографии [17], демонстрирующие морфологию смесей ПЛА–ПКЛ (80/20) с ГМА (3 м.ч.), облученных при: (а) 0; (б) 10 кГр

Таким образом, в случае механических смесей формируются преимущественно гетерогенные системы, характеризующиеся фазовым разделением с плохой межфазной адгезией, что не обеспечивает эффективной передачи напряжений между фазами. Для повышения межфазной адгезии существуют общепринятые стратегии, такие как добавление полимерных компатибилизаторов [18, 19], что способно повышать прочностные свойства. Для получения требуемых свойств необходимо подбирать компатибилизатор, который будет эффективен для исследуемой системы. В результате модификация термопластов остается технологически затрудненной, что подчеркивает фундаментальные ограничения механических смесей в практике.

1.2.2 Реактопластичная матрица в полимерных композиционных материалах

Реактопласты – вязкотекучие или стеклообразные при комнатной температуре материалы, характеризующиеся температурой стеклования ($Т_{ст}$). Благодаря наличию в их структуре функциональных групп, в результате химической реакции при наличии отвердителя образуют трехмерную сетчатую структуру. Отвердители – это вещества, которые реагируют с функциональными группами реактопласта и соединяют молекулы отвердителя и олигомера между собой, в результате чего происходит удлинение и разветвление цепи с образование узлов пространственной сетки химических связей. (рисунок 1.7) [20].

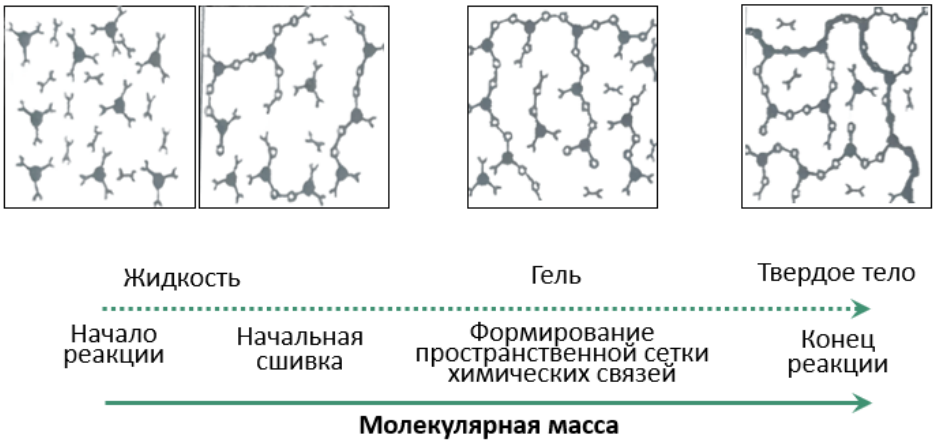


Рисунок 1.7 – Схематическое представление процесса отверждения эпоксидной смолы

Вязкость, плотность и другие физические свойства непрерывно изменяются с ходом реакции отверждения, и можно выделить три стадии отверждения независимо от механизма:

1. Индукционный период – это начальная стадия химической реакции отверждения. В этот период происходит активация молекул отвердителя, формирование активных центров реакции и начальное взаимодействие с образованием микрогелей;

2. Интенсивный рост вязкости в результате нарастания молекулярной массы (ММ) олигомера, система достигает точки гелеобразования – конверсия, при которой происходит переход из жидкого растворимого состояния в сшитое неплавкое и нерастворимое. Гелеобразование соответствует началу формирования молекулярной структуры бесконечной сети сшитых полимерных молекул. Степень конверсии, соответствующая гелеобразованию, является точкой геля ($\alpha_{геля}$), а время реакции – временем гелеобразования ($t_{геля}$). Данный период является важным для технологов, поскольку определяет время жизни связующего для формования изделия. Возникновение геля зависит от функциональности эпоксидной смолы и стехиометрии компонентов.

Одним из методов определения приблизительного $t_{геля}$ является измерение вязкости постоянного сдвига отверждающегося образца. Вязкость

системы увеличивается экспоненциально из-за резкого изменения ММ в точке геля [21]. Некоторые вискозиметрические исследования подробно представлены в диссертации Сопотова Р.И. [22]. Более традиционным методом считается динамический механический анализатор (ДМА).

В литературе [23–25] отмечено, что для частного случая ДГЭБА (функциональностью f = 2) с диамином (функциональность g = 4) идеальная степень конверсии в точке геля составляет 0,577 (уравнение 1.1).

$$\alpha_{\text{геля}} = [(f-1)(g-1)]^{-\frac{1}{2}} \qquad (1.1)$$

Термин «идеальная» относится к 1) равной реакционной способности функциональных групп одного типа; 2) отсутствию эффектов замещения (функциональные группы, остающиеся в частично прореагировавшей ДГЭБА, сохраняют свою первоначальную реакционную способность). Экспериментальные значения $\alpha_{\text{геля}}$ в диапазоне от 0,58 до 0,60 являются типичными для стехиометрических составов ДГЭБА с диаминами [23].

Стеклование – это физический переход полимера из вязкопластичного состояния в стеклообразное и характеризуется температурой стеклования, которая пропорциональна увеличению эффективной ММ. Остекловывание может происходить на любом этапе реакции, когда температура стеклования смеси близка к температуре отверждения. Остекловывание не указывает на завершение реакции, но оно значительно уменьшает движение молекул, а следовательно и скорость реакции, останавливая достижения им максимальной температуры стеклования [26]. В таком случае необходимо повысить температуру отверждения ($T_{отв}$) таким образом, чтобы она была выше температуры стеклования, что отражено на температурно-временной диаграмме (рисунок 1.8) предложенной Бабаевским П.Г и Гиллхэмом Дж.К. [27]. Диаграмма отверждения описывает превращения (гелеобразование и остекловывание) в зависимости от времени отверждения и температуры отверждения. На диаграмме показаны соответствующие состояния отверждаемого материала [28]. $T_{ст}^{0}$ – это температура, ниже которой

существенная реакция эпоксидной смолы с отвердителем не происходит. Она рассматривается как температура хранения неотвержденной смоляной смеси. $T_{ст}^{гель}$ – это температура, при которой гелеобразование и остекловывание могут происходить одновременно в идеальной системе. $T_{ст}^{\infty}$ – это температура стеклования полностью прореагировавшего материала, при которой степень превращения (α) достигает максимального значения (теоретически α = 1).

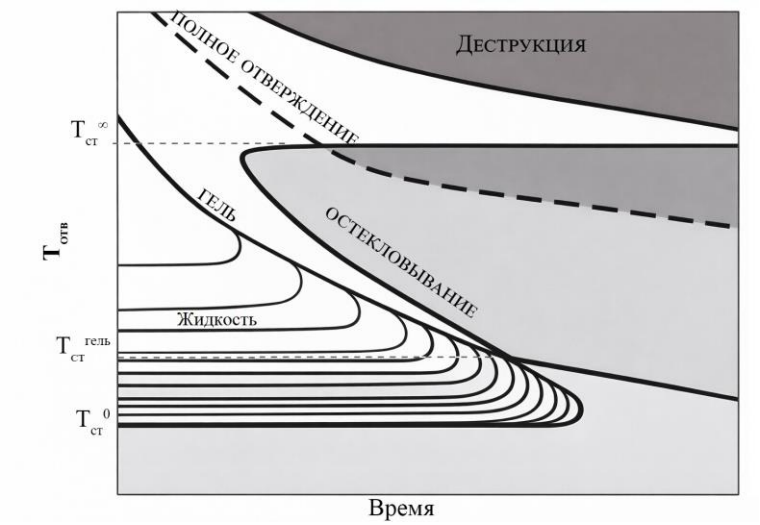


Рисунок 1.8 – Диаграмма зависимости времени от температуры отверждения, показывающая различные состояния полимера при определенных температурах в течение различных периодов времени [28]

3. Окончательное отверждение, то есть достижение полной степени конверсии для исследуемой системы. Степень отверждения зачастую оценивается методом ДСК [29].

Процесс отверждения необратим и полученный сетчатый полимер, в отличие от линейных и разветвленных полимеров, не способен к обратимым изменениям физического состояния под действием повышенной температуры, механических напряжений и растворителей. В случае использования сшитого полимера в пределах выше эксплуатационной устойчивости начинается термодеструкция материала.

Сетчатые полимеры к настоящему моменту остаются наиболее распространенным классом матриц для КМ. К их преимуществам можно

отнести хорошие технологичные свойства: низкая вязкость исходного сырья, хорошая адгезия к наполнителям, стойкость в различных средах, а также возможность варьирования свойств конечного материала в широких пределах в процессе отверждения (выбор температуры отверждения и отвердителя, использование катализаторов, ускорителей, разбавителей). Также существенным преимуществом использования в качестве матрицы реактопластов является их способность к модификации. Благодаря их исходной относительно низкой ММ они способны образовывать с модификатором истинный раствор, что при последующем отверждении позволяет формировать гетерогенную структуру с улучшенной межфазной адгезией. К их недостаткам можно отнести хрупкость, низкую трещиностойкость, плохую перерабатываемость и применение растворителей при приготовлении препрегов с помощью растворного метода.

Типичные свойства основных полимерных термореактивных матриц представлены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Типичные свойства основных полимерных термореактивных матриц [11] и структура производства композитных материалов по типу связующего, на 2019 г.

Матрица	$\sigma_р$, МПа	E, ГПа	ε, %	$\sigma_{удар}$, Дж/см	$T_{размягч}$, °C	
Полиэфиры	55-96	2,1	5-300	2,72	50-67	
Эпоксиды	28-90	0,69-3,45	3-50	1,09-5,44	40-260	
Фенолформ-альдегиды	34,5-48,3	6,9-9,7	–	1,63-199	130-195	

Устранение недостатков, влияющих на физико-механические характеристики материала будут рассмотрены ниже. Действительно, существует очень ограниченное количество коммерческих операций по переработке КМ на основе реактопластичной матрицы в связи с

технологическими и экономическими ограничениями, что является важной экологической проблемой. Для таких материалов предложен и разработан ряд технологий переработки такие как, механическая, химическая переработка, термическая обработка, которые обобщены в некоторых литературных обзорах [30–32].

Так как большинство конструкционных материалов не превышают температуру эксплуатации 130 °С, то распространенными связующими в этой области являются полиэфирные (68 %) и эпоксидные смолы (22 %), поскольку их $T_{ст}$ в отвержденном состоянии достигают 180 °С.

Эти две смолы на сегодняшний день являются конкурирующими на рынке, поскольку полиэфирные смолы имеют низкую стоимость и более легкую переработку. В литературе нередко сравнивают прочностные свойства наполненных полиэфирной и эпоксидной смолы, так Гопинатан А. и др. [33] оценили прочностные характеристики смол при наполнении их джутовым волокном (18 масс. %), Роэн Л.А. и др. [34] – конопляным (0, 10, 20, 30 масс. %). В том и другом случае авторами отмечается достижение прочности на разрыв наполненного эпоксидного связующего более высоких значений, чем в случае полиэфирных. В случае значений модуля упругости полиэфирные смолы достигают значений в два раза выше. Это показывает, что полиэфирные композиты обладают большей жесткостью по сравнению с соответствующими эпоксидными композитами, армированными волокнами конопли. Структура образцов после испытаний не проанализирована исследователями данной работы.

Для наполненных джутом эпоксидных связующих предел прочности при растяжении составил 12,46 МПа, а для полиэфирных – 9,23 МПа. Модуль упругости при растяжении в этом случае составил для эпоксидного – 1,046 ГПа, полиэфирного – 0,811 ГПа. Композиты, модифицированные джутом, после испытаний проанализированы с помощью СЭМ. Авторы отмечают в обоих случаях наличие воздушных зазоров, агломерацию волокон и плохую

адгезию между волокном и матрицей – все это факторы, влияющие на снижение прочности армированного волокнами композита.

Как правило полиэфирная матрица предпочтительна для крупносерийного производства недорогих изделий с умеренными требованиями к прочности и термостойкости (например, стеклопластиковые лодки, автомобильные бамперы). В то время как эпоксидная матрица выбирается для высоконагруженных и высокотехнологичных применений, где важны прочность, долговечность и стабильность в экстремальных условиях (авиация, космос, спортивные товары), благодаря хорошей механической и термической стойкости, превосходящей полиэфирные смолы, возможности применения без растворителя, хорошей устойчивости к химическим агентам, очень низкому поглощению влаги при погружении и превосходной адгезии к волокнам и металлам [35].

1.3 Эпоксидная смола – матрица в полимерных композиционных материалах

Эпоксидные смолы – реакционноспособные олигомеры. Типы эпоксидных олигомеров (ЭО) и их отвердителей подробно рассмотрены в известных монографиях Иржака В.И. [36] и Мошинского Л.Я. [37]. Физикохимия реакционноспособных олигомеров, а именно термодинамика и кинетика, рассмотрена в монографии Межиковского С.М. [38].

Необходимо отметить, что основными российскими производителями эпоксидных смол на 2025 г. являются: ФКП «Завод имени Я.М. Свердлова» (Нижегородская область, г. Дзержинск); АО «ХИМЭКС Лимитед» (г. Санкт-Петербург); ХК «Пигмент» (г. Санкт-Петербург); ОАО «НИИХИМПОЛИМЕР» и АО «Институт пластмасс им Г.С. Петрова» (г. Москва); АО «ЭНПЦ Эпитал» (г. Москва); ООО «НПП «Макромер» им В.С.Лебедева» (г. Владимир) [39].

Несмотря на отмеченные ранее преимущества и разносторонние свойства эпоксидов, они имеют ограничения в применении, связанные с таким

недостатком, как хрупкость и плохое сопротивление ударам, а также низкая трещиностойкость [40, 41].

Одной из ключевых стратегий улучшения деформационно-прочностных свойств и термостойкости реактопластичных материалов является их модификация. Так, в недавней работе Шенао С. и др. [42] представлен краткий обзор методов и механизмов синхронного армирования и упрочнения широко используемых реактопластов, включая добавление модификаторов второй фазы, таких как термопласты, блок-сополимеры, жидкокристаллические полимеры, силоксаны, наночастицы, а также изменение структуры сетки путем введения гиперразветвленных полимеров, построения топологических сетчатых структур. Модификация реактопластов, например, каучуками или термопластами, приводит к структуре, которая запускает различные механизмы поглощения энергии разрушения [43].

При использовании бутадиенакрилонитрильного эластомера с концевыми карбоксильными группами в качестве упрочняющего агента для эпоксидных смол энергия разрушения может увеличиться в 15–20 раз по сравнению с немодифицированной эпоксидной смолой [44]. Как отмечено в исследовании Йи и Пирсон [45], эффективность упрочнения матрицы с использованием резиновых частиц зависит от четырех ключевых параметров: размер частиц, жесткость частиц, адгезия частиц к матрице и равномерное распределение. Хотя каучуки работают как подходящие упрочнители, их включение в эпоксидный полимер сопровождается нежелательными изменениями механических (снижение жесткости и прочности) и термических свойств (снижение $T_{ст}$).

С 1980-х годов использование термопластов для повышения прочности эпоксидных смол стало новым направлением исследований. В отличие от модификаторов на основе каучука, термопласты сохраняют прочность и модуль упругости смолы при относительно низких нагрузках [46]. Также в последние годы большинство работ посвящено модификации эпоксидов

жесткоцепными термопластами, что объясняется их более высокими теплофизическими свойствами [47–49].

1.4 Фазовые равновесия в реакто-термопластичных системах

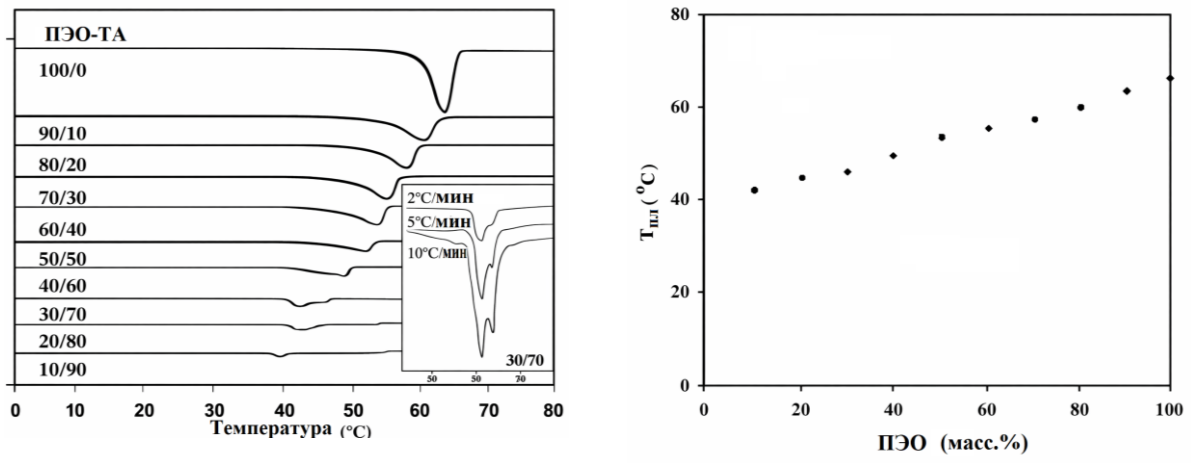
Концепция соединения двух и более компонентов дает возможность получения нового КМ с синергетическим набором свойств. При совмещении двух компонентов, которые исходно несовместимы, формируется гетерогенная структура со слабой межфазной адгезией, что зачастую приводит к ухудшению прочностных характеристик. В то же время, когда компоненты смеси совместимы на стадии смешения, то есть образуют гомогенную смесь, в процессе отверждения возможно фазовое разделение с формированием гетерогенной структуры. В таком случае образуется прочная межфазная адгезия, обеспечивающая повышение механических свойств.

Для детального анализа этих процессов необходимо рассмотреть фазовые равновесия как в неотвержденном, так и отвержденном состоянии. Система реактопласт–термопласт представляет собой бинарную полимерную смесь, фазовые равновесия в такой системе изучаются в контексте исходной совместимости компонентов, их растворимости и взаимодиффузии. В бинарных полимерных системах различают четыре типа фазового равновесия: кристаллическое, аморфное расслоение, сочетание аморфного и кристаллического равновесия, жидкокристаллическое. В данном разделе будут рассмотрены первые три.

1.4.1 Фазовые равновесия кристаллического типа в реакто-термопластичных системах

Кристаллизация – это фазовый переход с образованием упорядоченной структуры (кристалла), который происходит при температурах ниже равновесной температуры плавления и выше температуры стеклования. При температуре ниже $T_{ст}$ подвижность полимерных цепей снижается, в то время как при температуре, близкой к $T_{пл}$, образование кристаллов замедляется.

Фазовые равновесия в системе реактопласт – термопласт в неотвержденном состоянии зависят от типа термопласта (аморфный или кристаллический). В отличие от аморфного расслоения кристаллический тип подразумевает равновесие между аморфно-кристаллическими фазами, обогащенными термопластом и реактопластом. Рассматривая кристаллизацию растворов полимеров, а именно реактопласт – аморфно-кристаллический термопласт, для полноты понимания исследуемых систем строят соответствующие диаграммы фазовых состояний (ДФС) с кристаллическим равновесием, на которых линии ликвидус (кривая плавления) и солидус (кривая кристаллизации) отражают равновесие кристалл – раствор при нагревании смеси и ее охлаждении соответственно (рисунок 1.11). Зачастую исследователями для построения ДФС кристаллического типа проводится анализ температур плавления и кристаллизации в системах раствор – расплав с шагом по концентрации с помощью метода ДСК, как, например, для системы ПЭО– триметилолпропантриакрилат (ТА) в работе [50] (рисунок 1.9).



а б

Рисунок 1.9 – (а) ДСК кривые и (б) ДФС кристаллического типа для системы ПЭО–ТА [50]

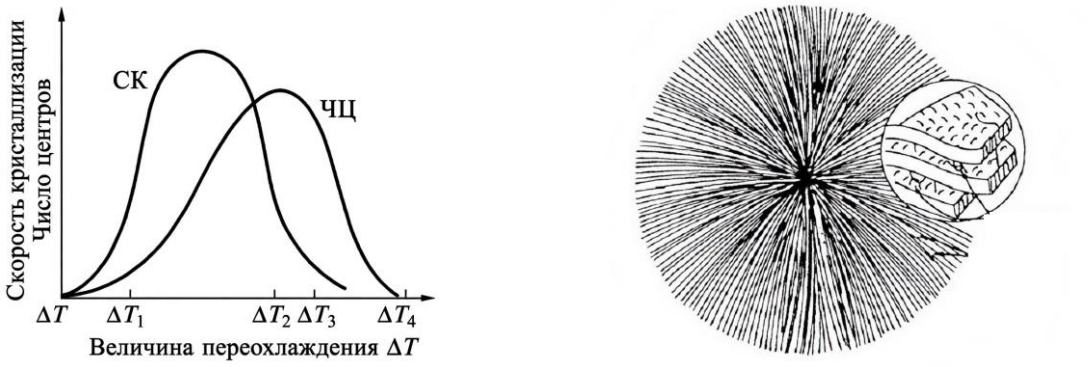
Выше $T_{пл}$ для данной концентрации термопласта в смеси: полная смешиваемость (гомогенная жидкая фаза). Ниже $T_{пл}$: гетерогенная область с сосуществующими фазами – насыщенный раствор термопласта в реактопласте

(аморфная фаза) и кристаллическая фаза термопласта (сферолиты или кристаллы).

Кинетика и механизм кристаллизации в системе полимер – растворитель подробно рассмотрены в монографии Манделькерна Л. [51]. Как правило, выделяют три этапа кристаллизации:

– Зародышеобразование, первичная нуклеация. На данном этапе формируются центры кристаллизации.

– Рост кристаллов. Известно, что с уменьшением температуры скорость кристаллизации возрастает из-за увеличения термодинамической составляющей до максимума при определенной температуре, дальнейшее охлаждение ведет к уменьшению подвижности сегментов полимерных цепей, в результате скорость кристаллизации уменьшается. Число центров кристаллизации и скорость кристаллизации напрямую зависят от степени переохлаждения полимера, что отражено на рисунке 1.10а. В работе [52] отмечено, что добавление некристаллизующегося компонента в кристаллизующий снижает общую скорость кристаллизации, которая определяется как скоростью зародышеобразования, так и скоростью роста.



а б

Рисунок 1.10 – (а) Зависимость скорости кристаллизации и числа центров зародышеобразований от температуры переохлаждения; (б) Схематическое изображение сферолитической структуры полукристаллического полимера [53]

– Вторичная кристаллизация, при которой происходит совершенствование структуры кристаллов. Процесс может происходить параллельно с первичным ростом.

При кристаллизации из расплава большинство полимеров имеют сферолитическую структуру. В таком случае сферолиты состоят из пластинчатых слоев, состоящих из чередующихся кристаллических и аморфных слоев, расходящихся от центра (первичного ядра) (рисунок 1.10б) [53].

1.4.2 Фазовые равновесия аморфного расслоения в реакто-термопластичных системах

Аморфное расслоение – фазовое разделение в аморфных полимерных системах, при котором образуется несколько термодинамически устойчивых или метастабильных аморфных фаз с разным составом и структурой. При смешении компонентов реактопласт–термопласт в зависимости от температурно-концентрационного режима, возможно получение гомогенных ≡ однофазных–или ограниченно совместимых систем. В отдельных случаях возможно наблюдение полной несовместимости смешиваемых компонентов. Наиболее показательным графическим способом отображения фазовых состояний системы и условий установления фазового равновесия является диаграмма фазовых состояний (ДФС).

Основные типы ДФС полимерных систем с аморфным расслоением разделяют на диаграммы с верхней критической температурой смешения (ВКТС) и нижней критической температурой смешения (НКТС) (рисунок 1.11). У систем характеризующихся ВКТС взаимная растворимость компонентов улучшается с ростом температуры, и преобладающее число полимерных смесей относятся именно к этому типу. У систем с НКТС напротив улучшение растворимости компонентов друг в друге происходит при снижении температуры. Большинство исследователей связывают такое поведение систем характеризующихся НКТС, со специфическими

межмолекулярными взаимодействиями компонентов. На ДФС для нереакционноспособных компонентов показано две области, а именно область однофазного и двухфазного состояния, которая ограничена бинодальной кривой. В данном случае компоненты должны быть смешаны в концентрационных диапазонах, соответствующих гомогенной области, а изменение температуры может привести к формированию гетерогенной фазовой структуры.

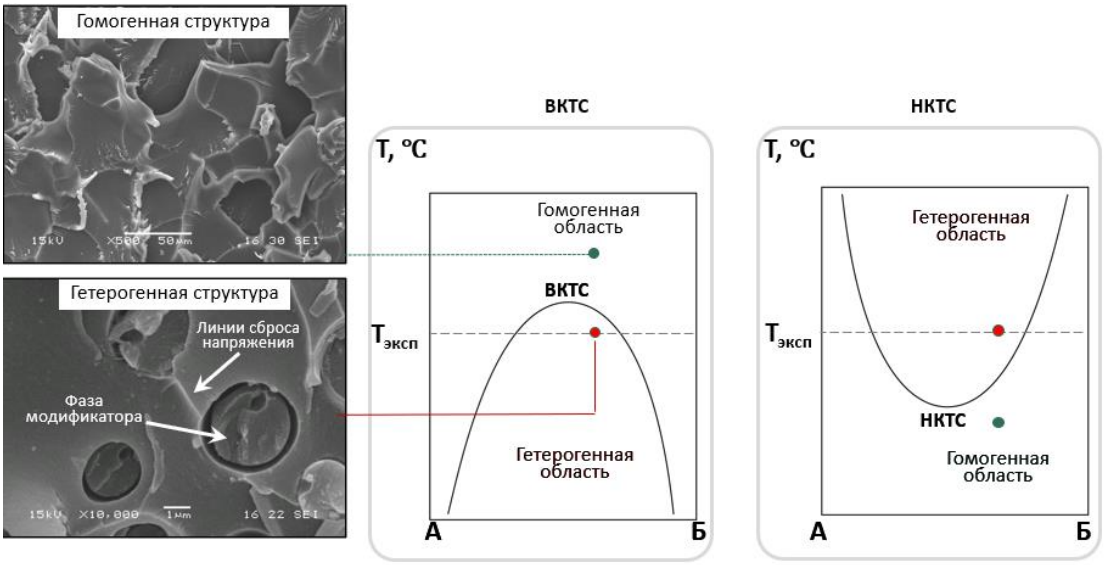


Рисунок 1.11 – Модельные ДФС с ВКТС и НКТС для нереакционноспособных компонентов и соответствующие СЭМ-микрофотографии для гетерогенной и гомогенной структуры

В работе Бакналл К.Б. и др. [54] с помощью метода точек помутнения была построена ДФС с НКТС для системы ЭО–ПЭС при отсутствии химической реакции отверждения (рисунок 1.12). Причем авторами были выбраны три ЭО с разной ММ: 349, 380, 480 г/моль для оценки влияния ММ на совместимость компонентов. Данная зависимость показывает, что с увеличением ММ эпоксида совместимость компонентов ухудшается.

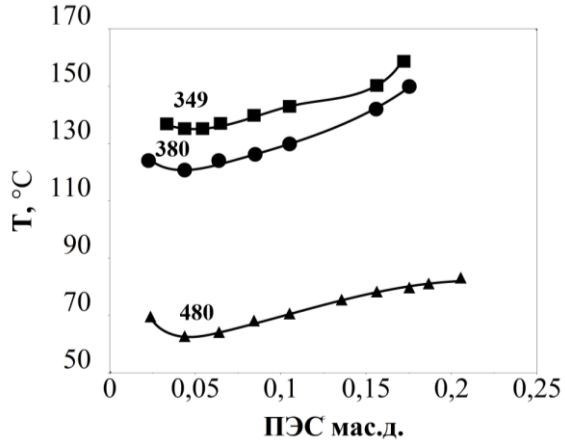


Рисунок 1.12 – Кривые точек помутнения бинарной смеси ПЭС с эпоксидным олигомером разной ММ: 349, 380, 480 г/моль [54]

На начальном этапе химической реакции отверждения смеси реактопласт–термопласт (+отвердитель) совместимы, благодаря небольшому размеру химических структур и молекул олигомера. По мере развития реакции отверждения эффективная ММ олигомера постепенно увеличивается, в результате этого термодинамическая совместимость с ростом степени конверсии ухудшается, и формирование гетерогенной структуры может происходить в процессе реакции отверждения. То есть в большинстве случаев отверждение приводит к фазовому разделению системы [55].

Разделение фаз в системе реактопласт–термопласт может происходить по двум основным механизмам фазового распада, которые глубоко изучены и представлены во многих научных трудах [38, 56, 57], но необходимо выделить основные моменты, которые отражают ДФС. В работе [58] (рисунок 1.13) показано, что для смеси, в начале процесса система находится в однофазной области, а для того чтобы произошел фазовый распад при данной температуре и составе, бинодальная кривая должна сместиться в результате роста ММ (отмечено стрелкой).

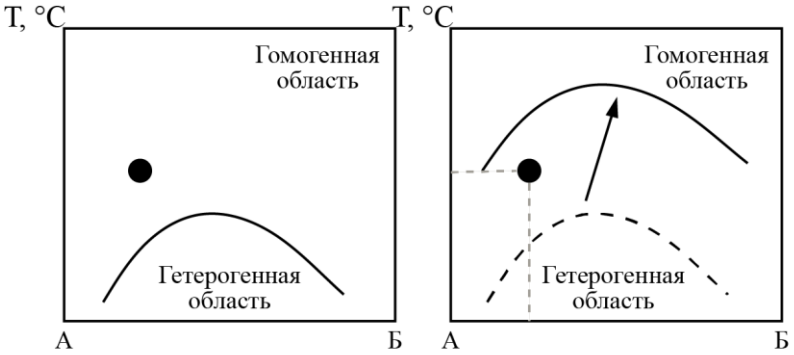


Рисунок 1.13 – Модельная ДФС с ВКТС системы реактопласт–термопласт в процессе отверждения

Необходимо отметить, что особенностью ДФС в системе реактопласт–термопласт является ее значительная по размерам область двухфазного состояния. Как правило, ВКТС располагается выше температуры термической деструкции компонентов, как, например, это показано в диссертационной работе Шапагина А.В. [59] на системе эпоксид–ПСУ (рисунок 1.14). НКТС, напротив, обычно находится ниже линии ликвидус либо в области стеклообразного состояния. Это значительно осложняет процесс получения экспериментальных данных о бинодальных кривых и заставляет прибегать к их построению посредством моделирования [60]. Большинство ДФС таких систем асимметричны, поскольку предел растворимости олигомера в полимере обычно выше растворимости второго компонента в олигомере. Поэтому в некоторых системах правые ветви бинодали и спинодали практически сливаются на ДФС.

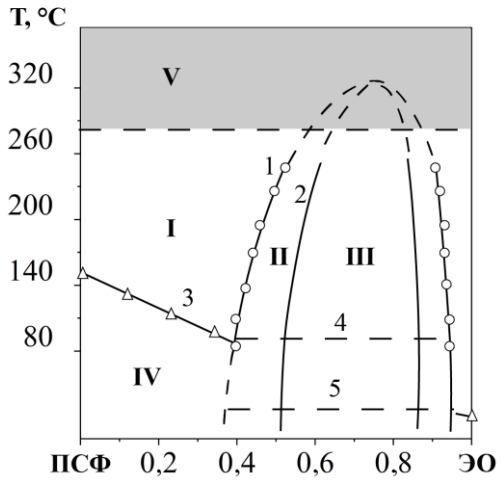


Рисунок 1.14 – Обобщенная диаграмма фазовых и физических состояний системы ЭО – ПСУ. 1 – бинодаль, 2 – спинодаль, 3 – изменение температуры стеклования по Фоксу–Флори, 4 и 5 – температуры стеклования фаз обогащенных ПСУ и ЭО. Области: I – истинных растворов, II – метастабильных состояний, III – лабильная, IV – стеклообразного состояния системы, V – термодеструкции ЭО

Под бинодальной кривой находятся лабильная и метастабильная области ДФС. В метастабильной области система устойчива к малым изменениям состава, однако становится неустойчивой к значительным флуктуациям концентрации. В этом случае фазовое разделение реализуется по механизму гомогенной нуклеации, включающему зарождение и последующий рост новой фазы. В лабильной области смесь неустойчива даже к бесконечно малым флуктуациям концентрации, термодинамический барьер для роста образующих фаз отсутствует вследствие чего фазовый распад происходит непрерывно в результате диффузионного процесса. Такой механизм разделения фаз известен как спинодальный распад. Схематическое представление указанных процессов приведено на рисунке 1.15 [56].

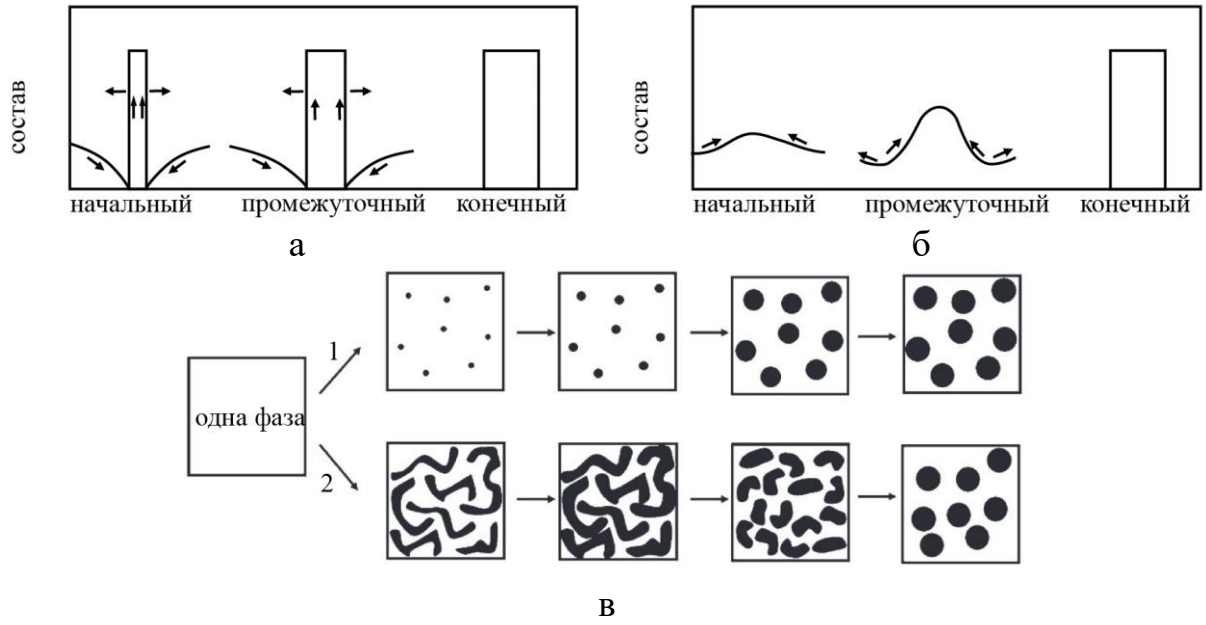


Рисунок 1.15 – Схематическое изображение изменения во времени профиля состава фазы при разделении системы на фазы по механизму: (а) гомогенной нуклеации; (б) спинодальному механизму. Иллюстрация (в) изменений морфологии как во время зарождения, так и во время роста, а также разделения фаз по (2) спинодальному и (1) нуклеационному механизму [61]

В результате фазового распада система может формировать различные типы фазовой структуры, такие как: матрица–дисперсия, где матрица обогащена эпоксидом, а дисперсия – модификатором; матрица–дисперсия с инвертированной фазовой структурой; либо структура типа взаимопроникающих фаз (ВПФ). Формирование того или иного типа морфологии определяется рядом факторов, включая исходную смешиваемость компонентов, их ММ, температуру и скорость отверждения, наличие примесей, а также состав смеси до начала реакции. Таким образом, условия проведения эксперимента оказывают непосредственное влияние на механизм фазового распада и, как следствие, на конечную структуру материала.

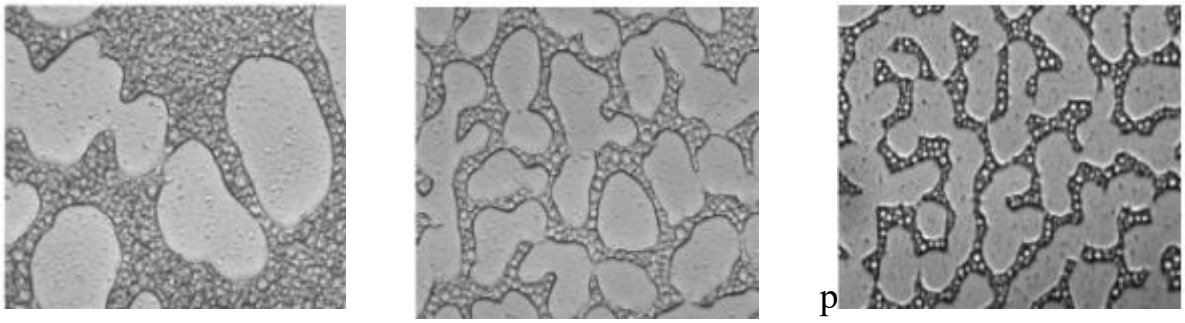
Построение ДФС и определение того, относится ли система олигомер–полимер к системам с аморфным расслоением либо является истинным раствором осуществляется на основе расчетов парного параметра

взаимодействия (χ), следующего из теории полимерных растворов Флори-Хаггинса, и экспериментальных методов исследования. Среди распространенных методов исследования, позволяющих регистрировать фазовое разделение, можно выделить такие, как метод точек помутнения, основанный на регистрации изменения интенсивности рассеянного света, вискозиметрию, при которой наблюдается снижение вязкости с последующим ее ростом, ДСК, где наличие одной температуры стеклования для смеси свидетельствует о полной совместимости компонентов [62]. Кроме того, широко применяются оптическая и сканирующая электронная микроскопии, позволяющие отследить изменение морфологии смеси. Еще одним методом исследования является оптическая интерферометрия. Принципиальное отличие метода от упомянутых выше заключается в том, что в процессе исследования системы в одном эксперименте регистрируется информация о смешении компонентов во всем концентрационном диапазоне, благодаря получению концентрационного профиля распределения компонентов посредством регистрации распределения оптической плотности *in situ* в диффузионной зоне сопряжения компонентов.

Наибольшее количество ДФС для полимер–полимерных систем, а также исследования диффузионных процессов в таких системах было получено с использованием метода оптической интерферометрии. Существенный вклад в развитие данного направления внес наш учитель и наставник, Чалых Анатолий Евгеньевич. Результаты его работ систематизированы в монографии [63]. Именно развитие метода оптической интерферометрии позволило более глубоко понять закономерности фазового разделения в реакционноспособных полимерных системах и установить связь между условиями формирования структуры и конечными свойствами материала.

В этом контексте особое значение приобретают такие параметры, как температура отверждения и молекулярная масса, поскольку они существенно влияют на термодинамические и кинетические аспекты фазового разделения и, следовательно, на конечную морфологию в эпокси-термопластичных

системах. В работе [64] исследовано влияние температуры отверждения (150, 165, 180 °С) на механизм фазового распада в отверждающейся диаминодифенилсульфоном (ДДС) системе эпоксидного олигомера с акрилонитрилбутадиенстиролом (АБС-пластик) (12,9 масс. %). Реологическими и ДСК методами авторы подтвердили, что скорость реакции возрастает с повышением температуры. С помощью оптической микроскопи прослежено изменение формирования фазовой структуры с увеличением температуры отверждения, установлено, что конечные фазовые структуры отличаются размерами протяженных фаз (рисунок 1.16). Авторы предполагают, что фазовый распад для данной концентрации АБС-пластика в смеси начинается по механизму гомогенной нуклеации, а затем переходит в область спинодального распада. При этом профили рассеяния света, полученные методом малоуглового рассеяния света при различных температурах, оказались практически идентичными, что указывает на сходный характер структурной эволюции системы при изменении температурных условий.



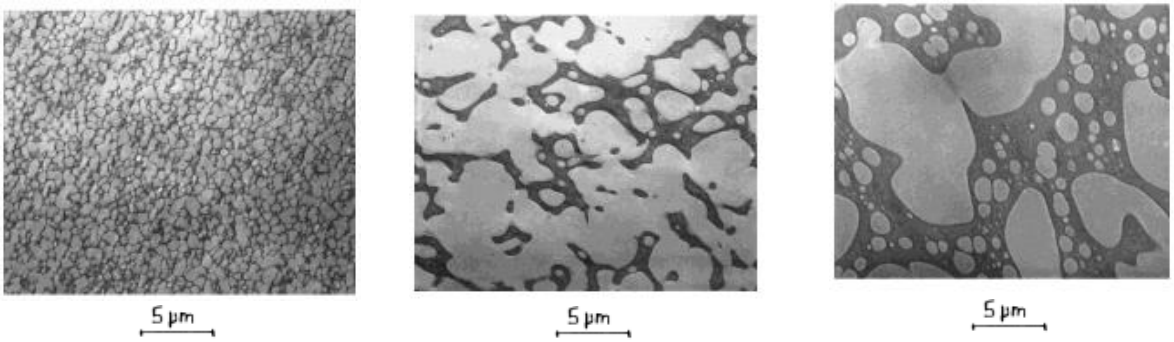
а б в

Рисунок 1.16 – Изменение формирования фазовой структуры при отверждении в системе ДГЭБА – АБС, полученное с помощью оптической микроскопии при температуре и времени: (а) 150 °С, 150 мин; (б) 165 °С, 100 мин; (в) 180 °С, 100 мин [64]

Результаты, полученные в работе [64], показывают, что изменение температуры отверждения влияет не только на скорость реакции, но и на механизм фазового распада и характер формируемой морфологии. Вместе с

тем, другие исследования демонстрируют, что влияние температуры на конечную структуру может проявляться по-разному в зависимости от природы термопластичного модификатора и состава смеси.

Так, иной характер влияния температуры отверждения на формирование фазовой структуры был обнаружен Жирар-Рейдет [65] при исследовании влияния температуры отверждения на конечную структуру в системе ЭО – ПЭИ. Анализ структуры методом просвечивающей электронной микроскопии показал, что при содержании ПЭИ 10 масс. % в температурных режимах 80, 135 и 160 °С морфология существенно меняется. Сформированная структура при более низких температурах характеризуется наличием несферических доменов, а при повышенной температуре домены принимают сферическую форму. В случае концентрации 20 масс. % наблюдается изменение двунепрерывной морфологии, при этом при 80 °С домены в разы меньше, чем при более высокой температуре (рисунок 1.17).



а б в

Рисунок 1.17 – Изменения формирования фазовой структуры при отверждении в системе ЭО – ПЭИ, полученное с помощью ПЭМ при температуре: (а) 80; (б) 135; (в) 160 °С

В последующей работе этих же авторов [66] для системы ЭО–АБС-пластик (3,6 и 6,9 масс. %) проведен сравнительный анализ размеров дисперсных частиц в зависимости от температуры отверждения. Установлено, что с ростом температуры размеры фаз уменьшаются; аналогичная тенденция наблюдается и при увеличении содержания АБС-пластика. Авторы объясняют это тем, что повышение температуры ускоряет реакцию отверждения,

вследствие чего коалесценция частиц прекращается на более ранних стадиях. Увеличение концентрации термопласта, напротив, приводит к разбавлению реакционной среды и снижению скорости реакции, что также отражается на размере дисперсной фазы. Следует отметить, что в работах [66] анализ ограничивается типом фазовой структуры матрица–дисперсия и областью обращения фаз, тогда как область инвертированной фазовой структуры не рассматривается. Кроме того, авторы подчеркивают, что зависимость однородности распределения размеров дисперсной фазы от температуры не является универсальной: сужение распределения наблюдается лишь для образца с 6,9 масс. % АБС-пластика при повышенных температурах.

В работе [67] на системе ЭО–ПЭС показано, что размер дисперсной фазы с ростом температуры увеличивается. Необходимо отметить, что данный эффект проявляется не всегда и зависит от степени конверсии системы на момент фазового распада, а также от типа ДФС полимерной смеси. То есть влияние температуры на размер дисперсной фазы определяется не только кинетикой реакции, но и термодинамическими особенностями системы, включая совместимость компонентов и характер фазового равновесия.

Авторы проделали большую работу по исследованию влияния температуры на механизм формирования фазовой структуры и размер ее структурных элементов, но для полного количественного и качественного описания процесса отверждения наиболее информативным является построение или моделирование ДФС в широком интервале температур и концентраций. Интерпретация полученных результатов требует сопоставления нескольких факторов одновременно: кинетики реакции, вязкости смеси и положения фигуративной точки системы относительно ВКТС или НКТС. Такое комплексное рассмотрение позволяет более полно понять, при каких условиях формируются те или иные морфологические особенности дисперсной фазы.

В дополнение к влиянию температуры и степени конверсии на формирование морфологии полимерных смесей существенное воздействие

оказывает ММ компонентов. Так, в работе [68] показано, что увеличение ММ термопласта, аналогично увеличению ММ эпоксидного олигомера, изменяет механизм фазового разделения при одинаковой концентрации модификатора и смещает область обращения фаз в сторону более низких концентраций термопласта. Грищук и соавторы [69] отметили, что с ростом ММ термопласта снижается совместимость с эпоксидным компонентом. Параллельно увеличивается вязкость системы эпоксид–термопласт при фиксированной концентрации модификатора, что ограничивает применимость высокомолекулярных термопластов даже в системах на основе высокотемпературных эпоксидных смол, используемых в современных композиционных материалах.

Таким образом, влияние температуры, степени конверсии и молекулярной массы компонентов на процессы фазового разделения и морфологию конечных систем эпоксид–термопласт можно рассматривать и анализировать через призму ДФС. Такой подход позволяет количественно и качественно описывать формирование фазовой структуры и выбирать оптимальные параметры для получения необходимой структуры композитного материала.

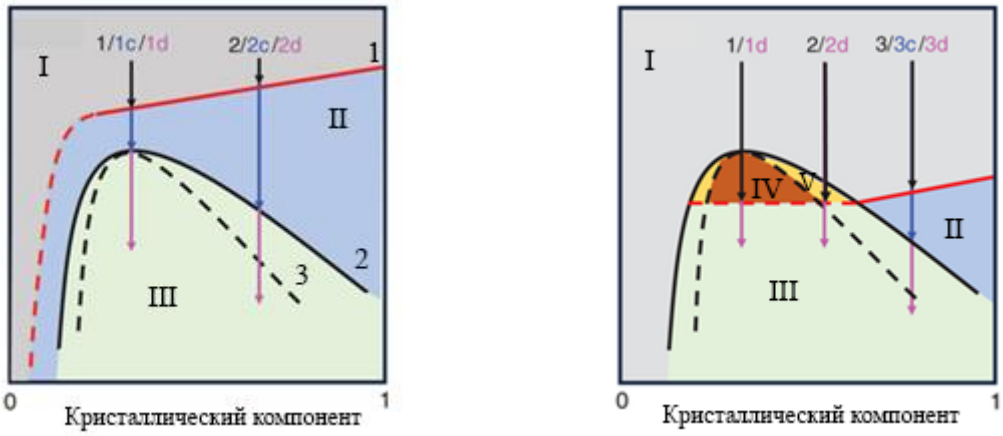
1.4.3 Фазовые равновесия смешанного типа в реакто-термопластичных системах

Во многих приведенных выше исследованиях для модификации ЭО использовались аморфные термопластичные полимеры. Однако необходимо отметить, что исследователи в своих работах рассматривают в качестве модификаторов также аморфно-кристаллические полимеры. Например, полиэтиленоксид (ПЭО), поликапролактон (ПКЛ) [52], полиэтиленгликоль (ПЭГ), поли(3-гидроксибутират) (ПГБ) [70].

В системах с такими модификаторами формирование фазового равновесия становится более сложным. Различают несколько случаев:

1 Купол бинодали находится ниже линии ликвидус – в этом случае купол бинодали не реализуется, потому что в таких случаях процессы фазового разделения протекают в неравновесных условиях [71] (рисунок 1.18а).

2 Линия кристаллизации пересекается с куполом бинодали – образуется смешанный тип фазового равновесия, который объединяет как аморфные, так и кристаллические процессы.



а б

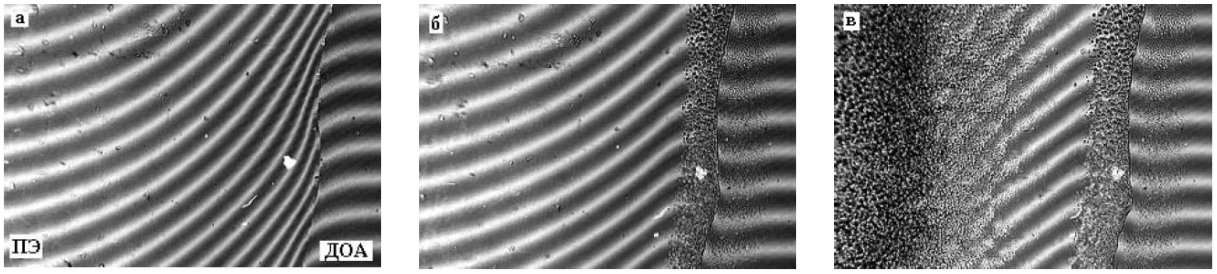
Рисунок 1.18 – Схематические ДФС смешанного типа, Обозначенные области: I –гомогенная, II –кристаллизации, III – гетерогенная, IV – лабильная, V – метастабильная. Кривые 1 – линия кристаллизации, 2 – бинодаль, 3 – спинодаль. (а) ДФС 1 типа с двумя путями, обозначенными стрелками: термодинамический температурный диапазон (черная стрелка), температурный диапазон, контролируемый кристаллизацией (синяя стрелка), и динамический температурный диапазон (фиолетовая стрелка). Пунктирная линия обозначает пониженную линию кристаллизации при низкой концентрации полимера; (б) ДФС 2 типа с тремя указанными путями, где цвет стрелки соответствует тому же температурному диапазону, что и в ДФС типа 1

Второй случай отображен на рисунке 1.18б, в однофазной области (I) гомогенная смесь термодинамически стабильна при всех составах. В области, ограниченной сплошной и пунктирной линиями, смесь метастабильна: разделение фаз произойдет только в случае преодоления энергетического

барьера. В области, ограниченной пределом устойчивости (пунктирная линия – спинодаль), смесь лабильна и спонтанно разделяется на фазы из-за отсутствия энергетического барьера.

Пример построения ДФС смешанного типа приведен в работе [72] для смеси ПКЛ–полистирол (ПС). Купол бинодали определен с помощью метода точек помутнения начиная с температуры гомогенизации 200 °С и охлаждения со скоростью 0,1 °С/мин, а точки на кривой плавления и стеклования определены с помощью метода ДСК, спинодаль рассчитана в соответствии с теорией Флори–Хаггинса.

В диссертационной работе Хасбиуллина Р.Р. [73] методом оптической интерферометрии показаны изменения в переходных диффузионных зонах для системы полиэтилен–диоктиладипат (ПЭ–ДОА), связанные с аморфным расслоением (ВКТС) 158 °С и кристаллизацией ПЭ при 102 °С (рисунок 1.19).



а б в

Рисунок 1.19 – Интерферограммы зоны взаимодиффузии для системы ПЭ–ДОА, где (а) 158 °С ВКТС; (б) аморфное расслоение 106 °С; (в) 102 °С кристаллизация ПЭ

Эти данные демонстрируют, что смешанный тип фазового равновесия, при котором одновременно происходят аморфное расслоение и кристаллизация, можно наглядно проследить методом оптической интерферометрии.

Необходимо отметить обширные работы Гуссенс С. [74–76], которая исследовала конкурирующие процессы между ростом степени конверсии эпоксида в результате отверждения и кристаллизацией на системе эпоксид–полиоксиметилен (ПОМ). С помощью оптической микроскопии были

получены интересные результаты, демонстрирующие одновременное аморфное расслоение и кристаллизацию (рисунок 1.20). Следует подчеркнуть, что в данном случае такие процессы нельзя считать равновесными, и они создают определенные сложности при анализе фазовой морфологии.

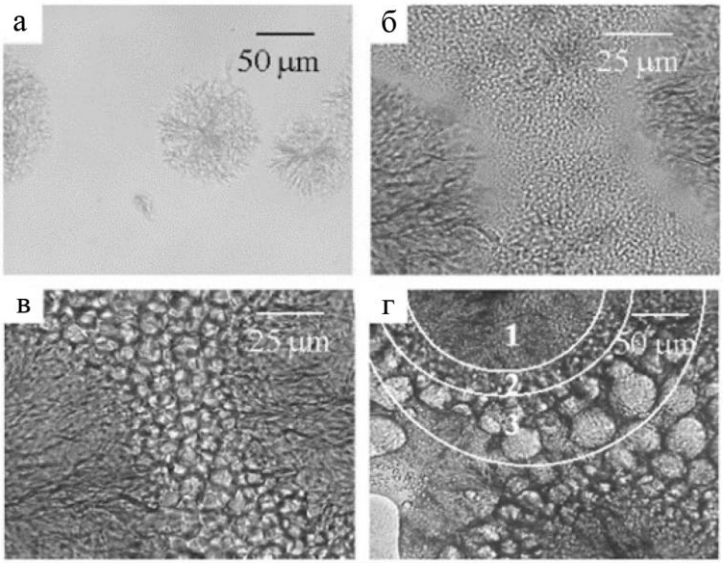


Рисунок 1.20 – ОМ-изображения процесса разделения фаз в смеси с 15 масс. % ПОМ времени отверждения: (а) 29; (б) 37; (в) 40 и (г) 49 мин при температуре 145 °С

Таким образом, рассмотрение кристаллического, аморфного и смешанного типов фазовых равновесий позволяет выделить ключевые закономерности формирования морфологии в эпокси-термопластичных смесях и является основой для прогнозирования структуры и физико-механических свойств конечного материала.

1.5 Влияние термопластичного модификатора на физико-механические свойства эпоксидных систем

Поскольку основная область применения ПКМ – конструкционные изделия, они должны обладать требуемыми физико-механическими свойствами. Эпоксидные матрицы, как правило, характеризуются относительно низкой стойкостью к образованию и распространению трещины

из-за высокой степени сшивания. В общем случае процесс разрушения хрупкого материала можно описать тремя стадиями:

1. Инициирование (зарождение) трещины.
2. Рост трещины при постоянном напряжении.
3. Спонтанный нестабильный рост трещины с макроразрушением.

Типичный характер разрушения для отвержденной немодифицированной эпоксидной смолы показан на СЭМ-микрофотографии, где распространение трещины слева направо (рисунок 1.21) [77]. В данном случае поверхность разрушения гладкая, с явными ступенями и изменением уровня трещины. Эти особенности называются перьевыми следами, которые образуются в результате разветвления трещины из-за избытка энергии, связанного с относительно быстрым ростом трещины. Повторное разветвление и многоплоскостной характер поверхности служат механизмами поглощения этого избытка энергии в очень хрупком материале [78].

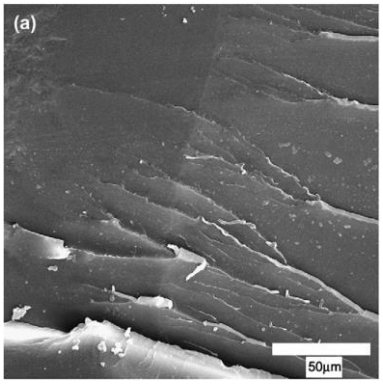


Рисунок 1.21 – СЭМ-микрофотографии поверхности излома отвержденной немодифицированной эпоксидной смолы

Улучшить трещиностойкость эпоксидных матриц удается как за счет образования гетерогенной структуры в процессе отверждения исходной однородной смеси эпоксид–термопласт, так и за счет придания эластичности матрице. Гетерогенная фазовая структура материала может вызывать различные механизмы рассеивания энергии трещины (рисунок 1.22).

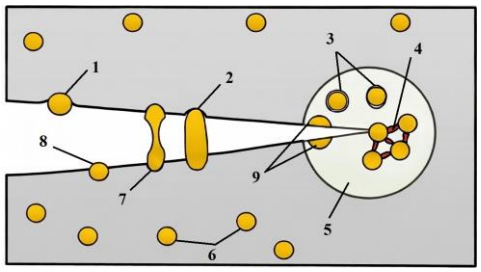


Рисунок 1.22 – Возможные механизмы рассеивания энергии трещины в эпоксидной смоле, модифицированной термопластом [79]

К ним относятся [79]:

– отклонение трещины: трещина меняет направление, сталкиваясь с неоднородностями (например, частицами термопласта), что удлиняет ее путь и увеличивает энергозатраты (1).

– блокировка трещины: трещина останавливается или замедляется на границах фаз (между эпоксидом и термопластом), снижая скорость разрушения.

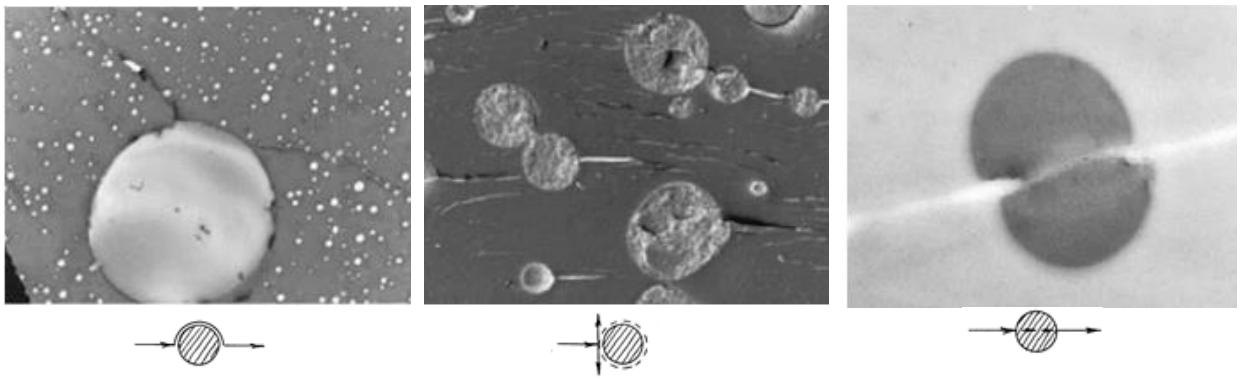
– отделение частиц: твердые включения термопласта отслаиваются от эпоксидной матрицы, поглощая энергию (2, 7, 8).

– разрушение частиц: частицы термопласта разрушаются при прохождении трещины, рассеивая энергию (9).

– образование сдвиговых полос: в матрице возникают локальные пластические деформации (сдвиговые полосы), которые поглощают энергию (5, 4).

– рост микропустот: вокруг включений термопласта формируются микропустоты, увеличивая пластичность и рассеивая энергию (3).

СЭМ-микрофотографии, соответствующие некоторым механизмам разрушения показаны на рисунке 1.23 [80].

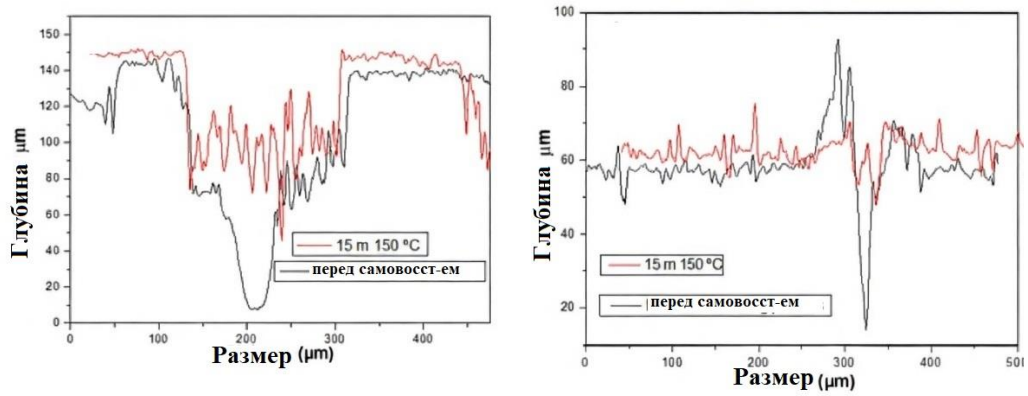


а б в

Рисунок 1.23 – СЭМ-микрофотографии некоторых механизмов рассеивания энергии трещины: (а) огибание частицы растущей трещиной; (б) исчезновение трещины в межфазном слое или ее ветвление; (в) разрушение частицы [80]

Так, это может быть реализовано, например, через включение микрокапсул с залечивающим агентом, который высвобождается, когда трещина распространяется и разрушает микрокапсулы; или через формирование гетерогенной структуры с дисперсной фазой, обогащенной аморфно-кристаллическим термопластом, что обеспечивает термопластичный поток через трещину при повышении температуры выше его температуры плавления.

Так в работе [81] показано, что за счет использования в качестве модификатора термопластичного частично кристаллического ПКЛ (15 масс. %), сформированная микротрещина с использованием скальпеля и штифта в материале с фазовой структурой типа матрица–дисперсия при температуре выше температуры плавления ПКЛ способна проявлять самозалечивающие свойства (рисунок 1.24).



а б

Рисунок 1.24 – Профиль восстановления при 150 °C для смесей эпоксид–ПКЛ с 15 масс. % до и после процесса самовосстановления микротрещины, полученной с использованием: (а) скальпеля; (б) штифта

Наиболее эффективным способом повышения физико-механических свойств эпоксидных матриц является введение термостойких термопластов, например ПСУ, ПЭК, ПЭС и ПЭИ [82].

Анализ научной литературы показывает, что, помимо отдельных глубоких исследований, большинство авторов в основном сосредоточены на изучении конечных физико-механических свойств материала, тогда как процессы формирования фазовой структуры и их влияние на свойства часто рассматриваются поверхностно или вовсе игнорируются. Так, например Джонноти М.И. и др. [83] исследуют прочностные характеристики отвержденной эпоксидной смолы без и с ПСУ в размере 15 масс. % (таблица 1.3).

Таблица 1.3 – Прочностные характеристики для немодифицированной эпоксидной смолы и модифицированной ПСУ 15 масс. % [83]

Система	σ_f, МПа	ε, %	E, ГПа
0 масс. % ПСУ	137,5 (12,8)	7,65 (1,12)	2,63 (0,073)
15 масс. % ПСУ	145,2 (19,4)	8,05 (1,66)	2,74 (0,123)

После чего с помощью СЭМ идентифицируют структуру типа ВПФ. И на основании полученных данных делают вывод, что модификация эпоксида ПСУ не привела к значимым улучшениям свойств материала, а показала более

высокий разброс данных. Также в работе [84] исследуют прочностные характеристики отвержденной эпоксидной смолы без и с ПЭС в размере 20 масс. % с фазовой структурой типа ВПФ. Прочность, напряжение и модуль упругости без модификатора были сопоставимы с модифицированной смесью.

В работе [85] было показано, что при модификации ЭО марки LY-556 термопластичным ПСУ 10 мас. % приводит к формированию фазовой структуры ВПФ, но при этом удельная энергия разрушения образца возрастает с 0,4 для немодифицированной смолы до 0,67 кДж/м^2. В результатах, полученных при модификации ЭО марки ЭД-20 термопластичным ПЭИ Ultem-1010 [86] показано, что с ростом концентрации ПЭИ в смеси трещиностойкость монотонно возрастает от ~0,2 кДж/м^2 для немодифицированной смолы до 0,91 кДж/м^2 при содержании ПЭИ 25 мас. % с типом фазовой структуры ВПФ.

Таким образом, одни работы показывают, что формирование фазовой структуры типа ВПФ не всегда приводит к значительному улучшению прочностных характеристик, тогда как другие демонстрируют, что трещиностойкость материала существенно возрастает при такой структуре, поскольку взаимопроникающие фазы создают непрерывные пути передачи нагрузки, эффективно замедляют распространение трещины и способствуют поглощению энергии разрушения.

В то же время существуют работы, в которых наряду с оценкой конечных механических свойств проводится более детальный анализ фазовой морфологии, влияния концентрации модификатора, температуры отверждения и кинетики реакции на формирование структур.

Так, например, проведен сравнительный анализ прочностных характеристик структуры систем эпоксидного олигомера с ПСУ и ПЭСУ при отверждении 160 °С в исследовательской работе Шапагина А.В. и др. [87]. С помощью метода оптической интерферометрии в широком температурном диапазоне выполнен анализ фазового состояния систем, в результате которого

определена совместимость исходных компонентов ЭО–ПСУ, тогда как для системы с ПЭСУ выше 90 °С – двухфазность (рисунок 1.25).

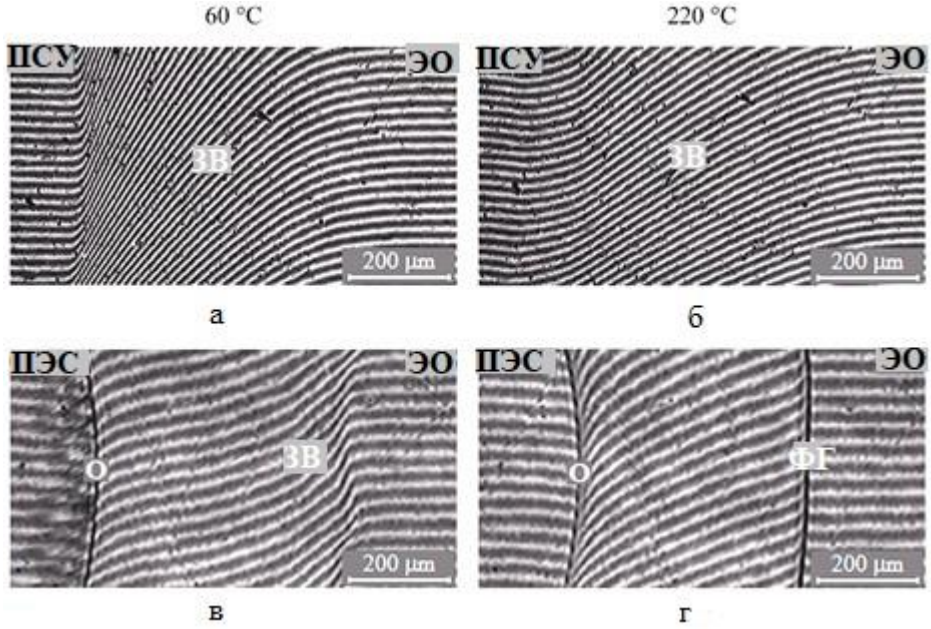


Рисунок 1.25 – Типичные интерферограммы зон взаимодиффузии систем (а, б) ЭО–ПСУ при 60 °С; (в, г) ЭО–ПЭС при (а, в) 60 °С; (б, г) 220 °С. О – оптическая граница, ЗВ – зона взаимодиффузии, ФГ – фазовая граница

Отверждение обеих систем приводит к фазовому распаду в результате химической реакции эпоксида. При этом с помощью эксперимента с аддуктами ЭО (частично отвержденные смеси олигомера и отвердителя) установили, что система ЭО–ПСУ характеризуется ДФС с ВКТС. При анализе структуры отвержденных систем исследователи акцентируют внимание на усадочных явлениях дисперсной фазы в матрице для систем ЭО с ПЭСУ, сопровождающихся изменением состава дисперсной фазы при охлаждении. Далее проводится полный анализ физико-механических свойств материала, зависящий от типа сформированной структуры и размера ее фаз.

Анализ подобных исследований показывает разносторонний подход в изучении систем реактопласт–термопласт. Однако такие подробные работы составляют лишь малую часть исследований в данном направлении. В них исследуется поведение системы на различных стадиях: исходной (до отверждения), промежуточной (в процессе отверждения) и конечной (после

отверждения). Зачастую же исследователи используют более простой подход, не делая детального исследования на фундаментальном уровне в широком температурно-концентрационном диапазоне, а просто констатируют факт наличия или отсутствия гетерогенности смеси, например [88–90]. Между тем, исследования должны предоставлять полное описание системы и выявлять концентрационный диапазон компонентов, который обеспечивает технологичность и требуемые физико-механические свойства материала.

1.6 Выводы по литературному обзору

В главе литературного обзора рассмотрены классификация КМ, роль матрицы и особенности ее упрочнения волокнистыми и дисперсными наполнителями. Показано, что свойства ПКМ в значительной степени определяются природой полимерной матрицы, типом армирующего наполнителя и качеством межфазного взаимодействия на границе матрица–наполнитель.

Отмечено, что термопластичные матрицы ограничены в возможности модификации, которая осуществляется получением механической смеси, что не обеспечивает равномерного распределения модифицирующих компонентов на молекулярном уровне и часто приводит к слабой межфазной адгезии.

Реактопластичные матрицы, в частности эпоксидные широко применяются в конструкционно-ответственных ПКМ, благодаря высоким прочностным и адгезионным характеристикам. Реактопласты способны образовывать с модификатором истинный раствор, что обеспечивает равномерное молекулярное распределение, а при последующем отверждении формировать гетерогенную структуру с улучшенной межфазной адгезией.

Показано, что эффективным способом улучшения эксплуатационных свойств эпоксидных матриц является их модификация термопластами, сопровождающаяся формированием характерной фазовой структуры. На тип фазовой структуры и размер фаз существенно влияют температура

отверждения, состав смеси и ММ модификатора. Отмечено, что во многих работах отсутствует систематическое построение ДФС, что вынуждает исследователей прибегать к эмпирическому подбору условий, требующему приготовления большого числа образцов и не позволяющему прогнозировать конечную фазовую морфологию.

В связи с этим на сегодняшний день главной задачей в материаловедении для исследователей и технологов является регулирование конечной фазовой структуры отвержденных композиций, что в значительной степени повысит эффективность работы с такими смесями. Это подчеркивает необходимость разработки методик прогнозирования морфологии в отвержденных системах реактопласт–термопласт, поскольку структура материала определяет его свойства. Разработка методик должна основываться на комплексном исследовании фазовых равновесий в исходных и отверждающихся системах, механизма фазового распада, типа формирующейся структуры, размеров фазовых структур, кинетических и термодинамических факторов отверждения.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментальной части диссертационной работы рассматриваются основные аспекты методов определения характеристик исследования, используемых для изучения исходных компонентов и их смесей, полученных в ходе данной работы.

2.1 Материалы исследования

В данной работе подробно изучается система смесей, основанная на термореактивной смоле, отвердителе и термопластичном полимере (таблица 2.1). В качестве реактопласта была выбрана эпоксидная смола, а именно диглицидиловый эфир бисфенола А (ДГЭБА) с эквивалентной массой эпоксида 188,5 г/экв.

С точки зрения сравнительного анализа взаимосвязи между фазовым разделением в результате реакции отверждения и конечной структурой материала для систем с разным типом фазовых диаграмм, а также исследования кристаллизации и взаимодиффузии исходных компонентов, термопластами были выбраны аморфно-кристаллические полимеры: поликапролактон (ПКЛ) и полилактид (ПЛА).

ПКЛ использовался с $M_n = 45\times10^3$ и 80×10^3 г/моль для исследования влияния молекулярной массы на фазовые равновесия кристаллического типа в смеси ПКЛ – ДГЭБА. Также ПКЛ с $M_n = 72\times10^3$ г/моль для получения образцов на испытания прочностных свойств.

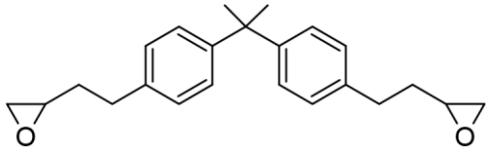
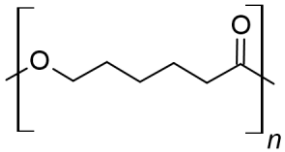
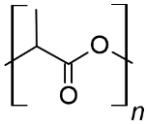
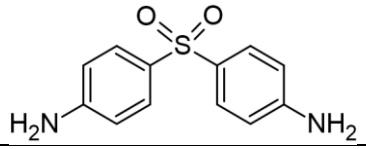
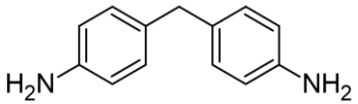
Для исследования химической реакции отверждения рабочий температурный диапазон для отвердителя должен быть выше температуры плавления термопластов, а именно для ПКЛ от 80 ℃, а для ПЛА от 170 ℃. Также процесс отверждения не должен протекать слишком быстро. Принимая во внимание все эти условия, в качестве отвердителя для обеих систем был выбран 4,4'-диаминодифенилсульфон (ДДС). Рабочий температурный

диапазон в данном исследовании составил от 150 до 200 ℃. Соотношение ДГЭБА:ДДС по массе 10:3.

С целью исследования влияния кинетики отверждения на формирование фазовой структуры в отверждающейся системе ПКЛ – ДГЭБА, а фазовой структуры конечного материала в свою очередь на прочностные характеристики, в качестве второго отвердителя был выбран 4,4'-диаминодифенилметан (ДДМ). Рабочая температура в данном исследовании составила 180 ℃. Соотношение ДГЭБА:ДДМ по массе 10:2,5.

Структурные формулы и производители объектов исследования представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Исходные компоненты исследуемых систем

№ п/п	Название и обозначение	Структурная формула	Производитель
		Реактопласт	
1	Эпоксидный олигомер **ДГЭБА**		CAS: 6192-52-5 марки KER 828 KUMHO P&B Chemicals, Кванджу, Южная Корея.
		Термопласт	
2	Поликапролактон **ПКЛ**		CAS: 24980-41-4 1. Sigma Aldrich, Дармштадт, Германия 2. Китай
3	Полилактид **ПЛА**		Марки 4043D, NatureWorks, Плимут, Миннесота, США
		Отвердитель	
4	4,4'-Диаминодифенилсульфон **ДДС**		CAS: 80-08-0 Марки Aradur 9664-1, Huntsman Corporation, Вудлендс, Техас, США
5	4,4'-Диаминодифенилметан **ДДМ**		CAS: 101-77-9 Марки ДДМ-100 АО «ХИМЭКС Лимитед», Санкт-Петербург, Россия

2.1.1 Подготовка образцов для исследований

Подготовка пленок для исследований:

Пленки термопластов были подготовлены методом прессования гранул при температуре для ПКЛ 120 ℃, для ПЛА 220 ℃.

Подготовка аддукта для исследований:

Аддукт ЭО – это продукт химической реакции между ЭО и отвердителем при содержании отвердителя меньше стехиометрического. Для приготовления аддуктов ДГЭБА смешивали с отвердителем (ДДС), содержание которого выбирали в диапазоне от 5 до 60 % от стехиометрического. Затем при температуре 95 ℃ отвердитель растворялся в ДГЭБА.

Подготовка смесей без отвердителя:

В этом случае гранулы термопласта смешивались с ДГЭБА при температуре выше температуры плавления термопласта, полученные смеси дегазировались до полного удаления воздушных пузырьков.

Подготовка отвержденных образцов:

Гомогенизация ДГЭБА с ПКЛ проводилась при 95 ℃ на магнитной мешалке со скоростью 1200 об/мин. Затем в систему было добавлено стехиометрическое количество ДДС или ДДМ по отношению к ДГЭБА, при этом проводилась дегазация в вакуумном термошкафу. После чего гомогенная смесь разливалась в соответствующие формы для испытаний, и проводилось отверждение в термошкафу при заданной температуре эксперимента (150, 180, 200 ℃).

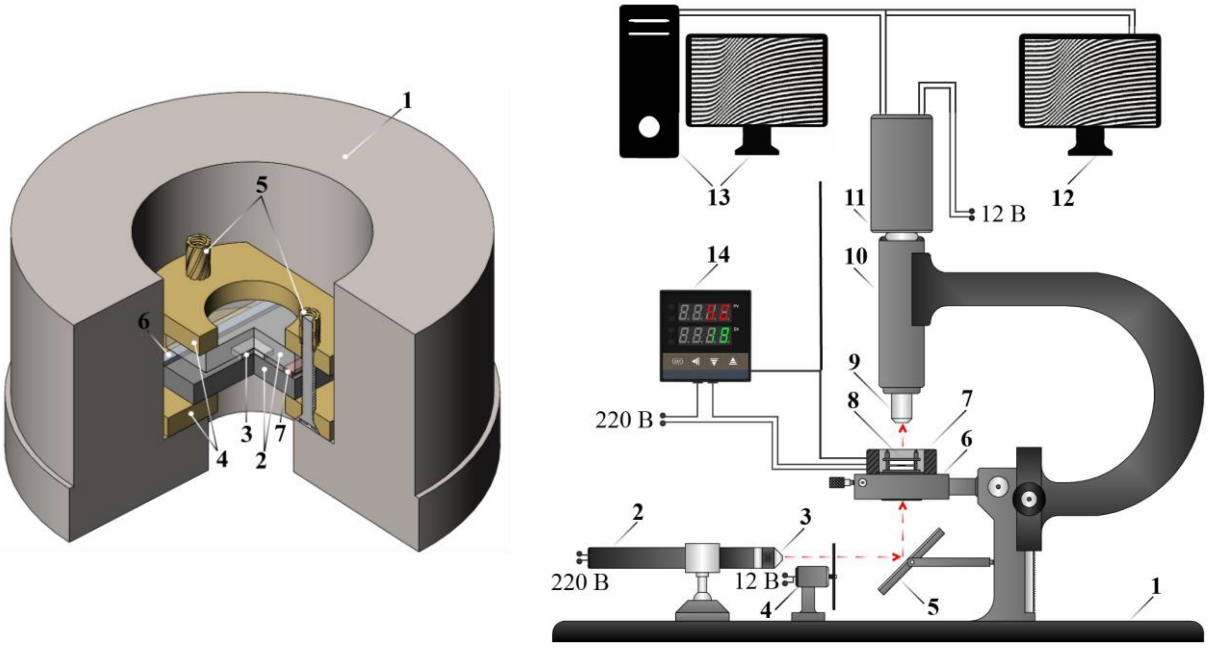
Гомогенизация ДГЭБА с ПЛА проводилась при 180 ℃ в термошкафу. Затем в систему добавлялось расчетное количество ДДС по отношению к ДГЭБА, системы тщательно перемешивались, после чего оставались в исходных формах для отверждения при 180 ℃.

Для исследования систем в процессе отверждения гомогенные образцы после их дегазации были нанесены на предметное стекло.

2.2 Методы исследования

2.2.1 Оптическая интерферометрия

Исследования процессов массопереноса в бинарных градиентных расплавах-растворах проводились методом оптической интерферометрии на диффузиометре ОДА-2 (ИФХЭ РАН, Москва, Россия). Схема оптического диффузиометра представлена на рисунке 2.1.



а б

Рисунок 2.1 – (а) Схема диффузионной кюветы и ячейки: 1 – термостатирующая рубашка, 2 – стеклянные пластины, 3 – образец, 4 – зажимы ячейки, 5 – винты, 6,7 – клинья разной толщины; (б) Схема оптического диффузиометра ОДА-2: 1 – станина, 2 – гелий-неоновый лазер, 3 – расширитель луча, 4 – оптический диффузор, 5 – металлическое зеркало, 6 – гониометрический столик, 7 – диффузионная кювета, 8 – диффузионная ячейка, 9 – объектив ультрафиолетового микроскопа, 10 – тубус увеличения, 11 – видеокамера, 12 – вспомогательный монитор, 13 – компьютер, 14 – система термостатирования. Стрелками показан ход луча

Метод основан на принципе регистрации распределения оптической плотности *in situ* в области сопряжения компонентов и регистрации его изменения во времени в изобарно–изотермических условиях процесса.

В качестве источника монохроматического света с параллельным пучком использовался He–Ne лазер (λ = 635 нм). Метод оптической интерферометрии основан на явлении многолучевой интерференции от двух поверхностей плоскопараллельных стекол, которые образуют между собой небольшой угол $\theta \leq 2°$ при помощи двух оптических клиньев разной толщины. Внутренние поверхности стекол покрыты слоем полупрозрачного металла с высоким показателем отражения (сплав Ni–Cr).

Проведение эксперимента заключалось в фиксации образца термопласта размером 2 × 2 мм и толщиной около 150 мкм (полученного прессованием) между стеклами диффузионной ячейки. После сборки ячейка термостатировалась при заданной температуре ($T_{эксп} > T_{пл}$) (рисунок 2.2а). Горизонтальные, параллельные друг другу полосы в области термопласт (А) – воздух свидетельствуют о постоянном показателе преломления этих сред (n = const).

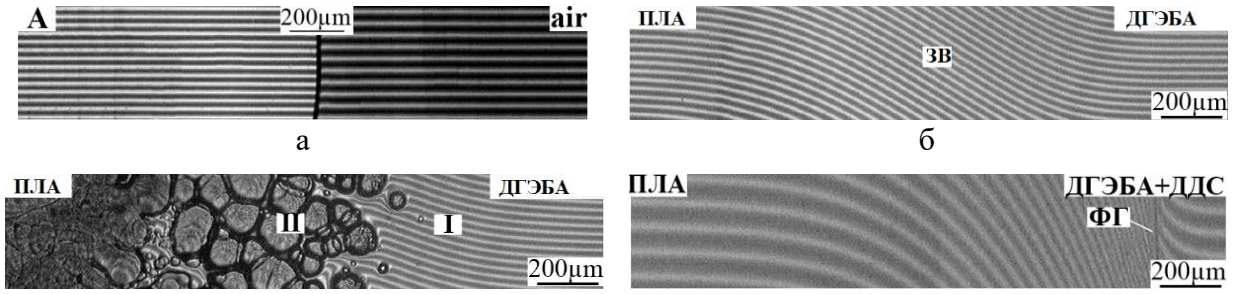


Рисунок 2.2 – Типичные интерферограммы системы: (а) термопласт–воздух; (б, в) с полной совместимостью термопласт–ДГЭБА; (г) с кристаллическим равновесием термопласт– ДГЭБА; (д) с аморфным расслоением термопласт–ДГЭБА+отвердитель, где ЗВ – зона взаимодиффузии, I – зона диффузии термопласт в ДГЭБА, II – зона диффузии ДГЭБА в термопласт; ФГ – фазовая граница

Затем пространство между стеклами заполняется ДГЭБА или предварительно подготовленной смесью ДГЭБА+ДДС/ДДМ или ее аддуктом αДГЭБА. Показатели преломления компонентов системы термопласт–ДГЭБА отличаются друг от друга ($n_1 \neq n_2$) (рис. 2.2б, в). В результате в зоне взаимодиффузии наблюдается изгиб интерференционных полос вследствие непрерывного изменения показателя преломления. Момент сопряжения фаз компонентов принимался за начало процесса диффузионного смешения компонентов. С течением времени наблюдается расширение зоны взаимодиффузии в результате диффузии одного компонента в среду другого.

Методика обработки интерферограмм заключается в следующем. В зоне взаимодиффузии проведена сплошная линия равной толщины (l = const), параллельная интерференционным полосам в области чистых компонентов (рисунок 2.3). Было определено число пересечений l = const, что соответствует общему количеству полос в диффузионной зоне на интерферограмме. В случае наличия гетерогенной области (рисунок 2.2г,д) расчет был проведен в соответствии с уравнением 1.

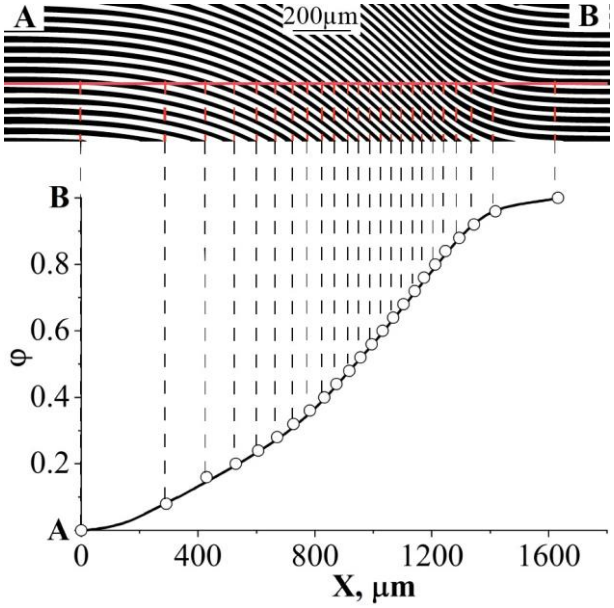


Рисунок 2.3 – Интерферограмма зоны взаимодиффузии системы при полной совместимости компонентов и соответствующий ей концентрационный профиль

Приращение концентрации при переходе от одной интерференционной полосы к другой было рассчитано по уравнению 2.1:

$$\Delta\varphi = \frac{1}{N}, \quad (2.1)$$

где N – общее количество интерференционных полос в зоне взаимодиффузии.

Составы сосуществующих фаз при наличии гетерогенной области были рассчитаны по уравнению 2.2:

$$\varphi_i = \Delta\varphi \times N_i, \quad (2.2)$$

где N_i – количество пересечений сплошной линии с интерференционными полосами слева (или справа) от гетерогенной зоны.

Таким образом, измеряя координаты точек пересечения интерференционных полос с линией равной толщины, определяется профиль распределения концентраций в зоне взаимодиффузии. Конечной целью является получение информации о коэффициентах взаимодиффузии D_v по концентрационному профилю.

Из полученных профилей распределения концентрации были рассчитаны коэффициенты взаимодиффузии в соответствии с методом Матано-Больцмана по уравнению 2.3 [91].

$$D_v(\varphi) = \frac{1}{2t}\frac{dx}{d\varphi}\int_0^{\varphi}(x_M - x)d\varphi \quad (2.3)$$

С целью получения информации о фазовых равновесиях исследования были проведены в режиме ступенчатого нагревания и охлаждения. На каждой ступени система термостатировалась до равновесного состояния и проводилась фиксация интерферограмм.

Для составов с ограниченной совместимостью в случае кристаллического равновесия (рисунок 2.2г) или фазового расслоения (рисунок 2.2д) общее количество интерференционных полос в зоне взаимодиффузии было рассчитано с помощью уравнения (2.4).

$$N = \frac{n_1 - n_2}{\Delta} \quad (2.4)$$

где Δ – инкремент показателя преломления и концентрации на полосу. Для угла θ = 2° Δ = 0,003.

Информация о скоростях массопереносных процессов для систем без отверждения и в процессе отверждения была получена в режиме изотермической выдержки в диапазоне температур, представленных в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Системы и соответствующие температурные диапазоны исследования методом интерферометрии

№ п/п	Система	$\varphi_{терм-т}$, %об.	Т, °С
Исследования системы без отверждения			
1	ПКЛ– ДГЭБА	вся концентрационная область	20-160
2	ПЛА–ДГЭБА		20-200
	Исследования системы в процессе отверждения		
3	ПКЛ с ДГЭБА+ДДС/ДДМ	вся концентрационная область	150, 180, 200
4	ПКЛ с аддуктом ДГЭБА+ДДС (α: 30 – 60 %)		140-200
5	ПКЛ с аддуктом ДГЭБА+ДДМ (α: 7 – 9 %)		180
6	ПЛА с ДГЭБА+ДДС		180

2.2.2 Рефрактометрия

Для обработки результатов, полученных с помощью оптической интерферометрии для составов с ограниченной совместимостью, требуются температурные показатели преломления компонентов (уравнение 2.4). С этой целью проводились исследования на рефрактометре Аббе ATAGO NAR-2T (ATAGO CO., LTD., Токио, Япония) при фиксированной длине волны, расположенной примерно посередине видимого диапазона – желтой D-линии натрия, равной 589,29 нм. Исследуемые компоненты и диапазоны температур приведены в таблице 2.3.

Методика проведения измерения заключалась в помещении пленки ПКЛ между двумя призмами, далее температура была поднята до 100 °С, затем была

ступенчато снижена до 20 ℃, время термостатирования не менее 20 мин. Исследования проводились в цикле «нагревание-охлаждение», что позволило идентифицировать неравновесности, которые могут возникать при кристаллизации и плавлении полимера.

Показатели преломления для ПЛА в твердой пленке при Т = 20 ℃ измерялись с использованием иммерсионной жидкости (α-бромнафталин, CAS: 90-11-9, n_D^{25} =1,6570). Поскольку рабочий температурный диапазон рефрактометра от 20 до 140 ℃, то показатели преломления в температурном диапазоне от 200 до 120 ℃ были определены из интерференционных картин, полученных методом оптической интерферометрии. В этом случае компоненты ПЛА с ДГЭБА были совмещены при 200 ℃, далее система была охлаждена до 20 ℃. После чего, зная показатели преломления обоих компонентов при данной температуре, было определено точное значение инкремента для уравнения 5. Далее система была нагрета до 200 ℃, после чего ступенчато с шагом в 10 ℃ температура понижалась до начала кристаллизации ПЛА, выдерживая систему на каждой ступени до равновесного состояния. Таким образом были определены показатели преломления ПЛА, в диапазоне от 120 до 40 ℃ показатели преломления были рассчитаны экстраполяцией.

Таблица 2.3 – Системы и соответствующие температурные диапазоны исследования методом рефрактометрии

№ п/п	Система	$\varphi_{терм\text{-}т}$, %об.	Т, °С
	Исследования системы без отверждения		
1	ПКЛ	–	80-20
2	ПЛА		20
3	ДГЭБА		20-200
4	αДГЭБА		20-200

2.2.3 Дифференциальная сканирующая калориметрия

Фазовые переходы 1 и 2 рода для исходных компонентов, смесей без отвердителя, в процессе отверждения и отвержденных образцов, а также

реакционную способность отвердителей изучались на дифференциальном сканирующем калориметре (ДСК) Netzsch DSC 204F1 Phoenix (Netzsch-Gerätebau GmbH, Зельб, Германия). Препарирование образцов не отличалось от традиционного [92, 93].

Таблица 2.4 – Системы и скорости сканирования исследования методом ДСК

№ п/п	Система	$\varphi_{терм-т}$, %об.	Т, °С
Исследования системы без отверждения			
1	ПКЛ	–	10 °С /мин
2	ПЛА		5 °С /мин
3	ПКЛ–ДГЭБА	38, 67	10 °С /мин
4	ПЛА–ДГЭБА	20, 30, 50	
Исследования системы в процессе отверждения			
5	ПКЛ–ДГЭБА+ДДС	28, 26, 24	10 °С /мин
6	ДГЭБА+ДДС/ДДМ	–	10 °С /мин
Исследования отвержденной системы			
7	ДГЭБА+ДДС/ДДМ	–	20 °С /мин
8	ПКЛ–ДГЭБА+ДДС/ДДМ	10, 15, 17, 20	
9	ПКЛ–ДГЭБА+ДДС	23, 28, 38	10 °С /мин
10	ДГЭБА+ДДС/	–	20 °С /мин

2.2.4 Инфракрасная Фурье-спектроскопия

ИК-спектры были получены с помощью ИК-микроскопа Nicolet iN10 (Thermo Fisher Scientific, Уолтем, Массачусетс, США) в спектральном диапазоне 4000-675 $см^{-1}$. Спектры сняты на кристалле германия в режиме НПВО как среднее значение 128 сканов при разрешении 4 $см^{-1}$. Обработка спектров проводилась с использованием программного обеспечения Omnic 9 (Thermo Fisher Scientific, Уолтем, Массачусетс, США). При снятии ИК-спектра в точке апертура составляла 100/100 мкм. Для идентификации фаз в отвержденной смеси ПКЛ–ДГЭБА+ДДС были получены ИК-спектральные карты с апертурой 50/50. Для каждого индивидуального спектра и спектра в каждой точке карты проводилась автоматическая коррекция базовой линии. Для количественных расчетов была проведена нормировка интенсивностей

отдельных полос по интенсивности полосы валентных колебаний CH_2 группы (2870 $см^{-1}$). Системы исследуемые методом ИК-спектроскопией представлены в таблице 2.5

Таблица 2.5 – Системы исследованные методом ИК–спектроскопии

№ п/п	Система	$\varphi_{терм-т}$, %об.	Т, °С
Исследования системы без отверждения			
1	ПКЛ	–	–
2	ПЛА		
Исследования отвержденной системы			
3	ДГЭБА+ДДС	–	–
4	ПКЛ–ДГЭБА+ДДС	26, 24	

2.2.5 Сканирующая электронная микроскопия

Исследования фазовой структуры и определение элементного состава объектов исследования проводились на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JSM-6060A (JEOL, Токио, Япония). Фазовая структура сколов образцов выявлялась методом травления в плазме низкочастотного кислородного разряда на универсальной вакуумной станции (Edwards Coating System E306A, Великобритания) в течение 40 минут. Препарирование заключалось в вакуумном терморапылении токопроводящего слоя углерода на поверхность образца отвержденной системы на настольном напылительном аппарате модели DSR1 (Nano-Structured Coatings Co., Тегеран, Иран). СЭМ-изображения образца были получены во вторичных электронах при ускоряющем напряжении 15 кэВ. Спектры характеристического рентгеновского излучения были получены в точках с временем набора 120 секунд. Исследуемые системы после отверждения представлены в таблице 2.6.

Таблица 2.6 – Системы и температуры отверждения, исследуемых образцов методом СЭМ

№ п/п	Система	$\varphi_{терм-т}$, %об.	Т, °С
Исследования отвержденной системы			
1	ДГЭБА+ДДС/ДДМ	–	180
2	ПКЛ–ДГЭБА+ДДС	15, 20, 23, 28, 33, 38	150
3		15, 20, 23, 26, 33, 38	180
4		15, 20, 22, 23-26, 28, 33, 38, 50, 60, 70, 80, 90	200
5	ПКЛ–ДГЭБА+ДДМ (после механики)	10, 15, 17, 20	180
6	ПКЛ–ДГЭБА+ДДС (после механики)	10, 15, 17, 20	
7	ПЛА–ДГЭБА+ДДС	15, 20-30, 35	

2.2.6 Поляризационная оптическая микроскопия

Изучение кристаллизации в смесях без отвердителя и отверждения в процессе химической реакции *in situ* проводилось на оптическом микроскопе (ОМ) Olympus BX 51 («Olympus», Токио, Япония). Образец исследования наносился на предметное стекло и накрывался покровным стеклом для равномерного распределения. Далее помещался на термостатируемый столик микроскопа (Linkam LTS350) при температуре эксперимента.

В случае исследования кристаллизации в смесях с ПКЛ температура ступенчато понижалась от 100 ℃ до 20 ℃ со скоростью 10 ℃/мин. На каждой ступени система была выдержана до равновесного состояния, после чего была произведена фиксация образующейся структуры.

При исследовании кристаллизации в смесях с ПЛА образец выдерживался при 200 ℃ в течение 5 минут для полного плавления термопласта в смеси. Затем производилось охлаждение со скоростью 30

°С/мин до заданной температуры эксперимента. Исследуемые системы и температурные диапазоны исследования представлены в таблице 2.7.

Таблица 2.7 – Системы и температурные режимы, исследуемые методом ОМ

№ п/п	Система	$\varphi_{терм\text{-}т}$, %об.	Т, °С
Исследования системы без отверждения			
1	ПКЛ–ДГЭБА	23, 31,38, 42, 52, 62, 72	180
2	ПЛА–ДГЭБА	40, 80	90, 105, 120
Исследования системы в процессе отверждения			
3	ПКЛ–ДГЭБА+ДДС	22, 24, 26	200
4	ПЛА–ДГЭБА+ДДС	24	180

2.2.7 Физико-механические испытания

Испытания на растяжение

Испытания на растяжение были проведены на разрывной машине Zwick/Roell Z010 (Zwick GmbH & Co. KG, Германия) при Т = 20 °С согласно ISO 527-4 тип 5 (рисунок 2.4а) [94]. Для подготовки исследуемых отвержденных образцов для испытаний была произведена их шлифовка на автоматическом шлифовальном станке Metkon Spectral AG 102 (Metkon Instruments Ltd., Бурса, Турция). Следует отметить, что образцы для физико-механических испытаний получали с использованием ПКЛ иной молекулярной массы ($M_n = 72\times10^3$ г/моль), чем ПКЛ, на котором проводились исследования с помощью метода оптической интерферометрии ($M_n = 45\times10^3$ и 80×10^3 г/моль). Положение бинодали, критическая концентрация и, как следствие, область обращения фаз зависят от ММ термопласта. Поэтому структура типа ВПФ при температуре отверждения 180 °С в разделе 3.4 формируется при меньших концентрациях термопласта (15–17 об. %), чем в разделе 3.2 (24 об. %). Испытанные системы и их количество при каждой концентрации представлено в таблице 2.8.

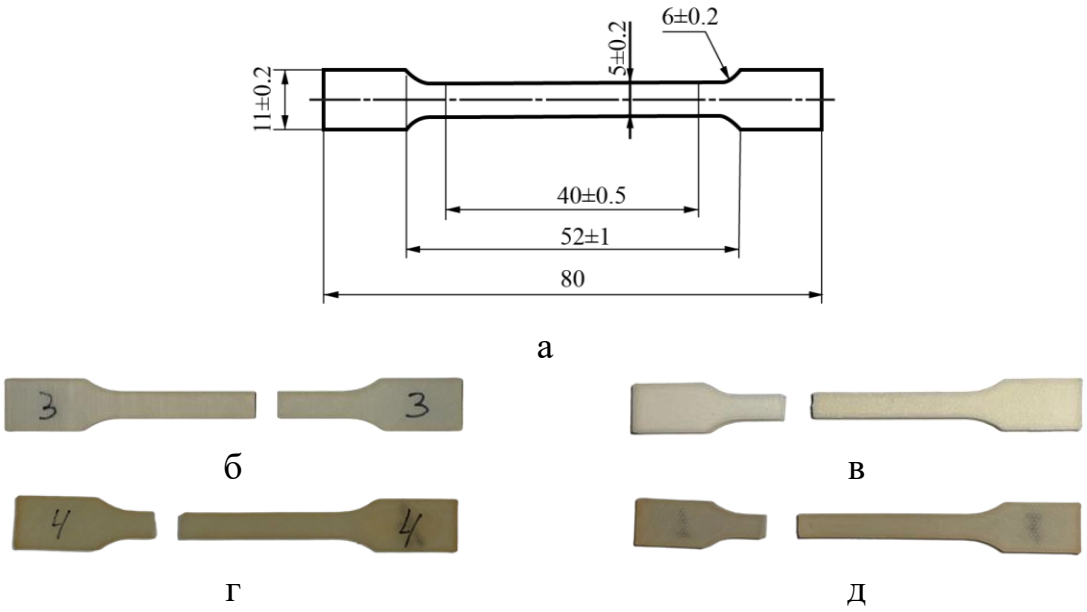


Рисунок 2.4 – (а) Схема образца для испытания, с указанными размерами (мм); Фотоизображения образцов после испытаний, систем: (б) ДГЭБА+ДДС; (в) ПКЛ–ДГЭБА+ДДС; (г) ДГЭБА+ДДМ; (д) ПКЛ–ДГЭБА+ДДМ

Таблица 2.8 – Системы, температурные диапазоны, количество образцов испытанные на растяжение

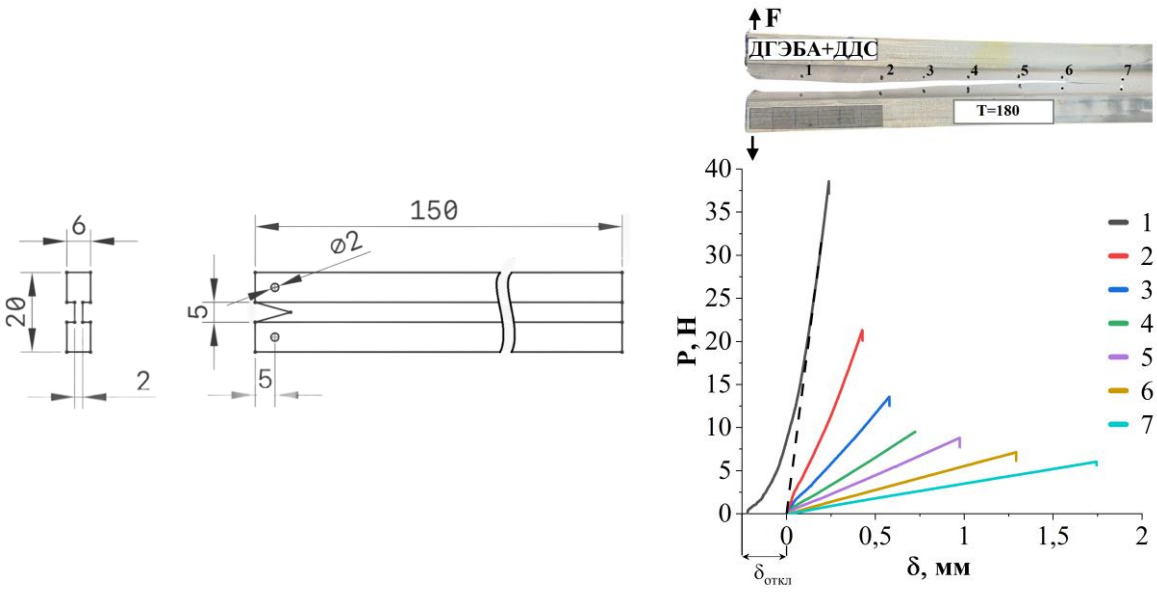
№ п/п	Система	$\varphi_{терм-т}$, %об.	$T_{отв}$, °С	Количество испытанных образцов
Исследования системы после отверждения				
1	ДГЭБА+ДДС	–	180	10
2	ДГЭБА+ДДМ			15
3	ПКЛ–ДГЭБА+ДДС	10		12
4		15		14
5		17		10
6		20		11
7	ПКЛ–ДГЭБА+ДДМ	10		5
8		15		9
9		17		3
10		20		6

Испытание на трещиностойкость по методу двухконсольной балки

Для определения прочности на усталость при разрушении были подготовлены образцы (таблица 2.9) с размерами длина 150 мм, ширина 20 мм, толщиной 8 мм. После шлифовки образцов до толщины 6 мм, на автоматическом шлифовальном станке Metkon Spectral AG 102 (Metkon

Instruments Ltd., Бурса, Турция) фрезеровалась направляющая рост трещины канавка в средней части образца, представляющего собой двутавровый профиль (рисунок 2.5а). В начале проточенной канавки надфилем формировалась зона в которой лезвием бритвы наносился инициирующий надрез для создания острого основания начальной трещины.

Испытания проводились на разрывной машине Z010 (Zwick/Roell, Германия) при 20 °С. Пневматические захваты удерживали адаптеры, обеспечивающие сочленение с испытуемым образцом при помощи штифтов, пропущенных через отверстия в нем. Образец во время испытаний располагался перпендикулярно к направлению прилагаемой нагрузки. Прикладываемая со скоростью перемещения траверсы 0,2 мм/мин нагрузка увеличивалась до падения нарастающего напряжения на 80 % в следствие мгновенного прорастания трещины. На каждом этапе остановки роста трещины проводилась съемка образца с целью измерения длины трещины от оси сквозных отверстий в образце до вершины трещины (на каждый образец перед испытанием наносился маркер длиной 30 мм). После проводилась разгрузка с последующим циклом нагружения. Циклы нагружения повторялись до окончательного разрушения образца. Типичные зависимости нагрузки от перемещения траверсы при создании расклинивающих напряжений для инициирования роста трещины смещения представлены на рисунке 2.5б.



а б

Рисунок 2.5 – (а) Схема образца для испытаний на трещиностойкость; (б) типичные зависимости нагрузки от перемещения траверсы

По результатам испытаний определялись основные характеристики:

P – нагрузка, измеренная датчиком нагрузки разрывной машины, Н;

Пренебрегая начальной нелинейностью зависимости, нагрузка – смещение, вследствие преодоления люфта, проводится прямая наилучшего приближения к участку «нагружение» ($\delta_{откл}$). В результате чего определяется ($\delta_{max} - \delta_{откл}$) – смещение захвата разрывной машины, мм;

l_i – расстояние от центра отверстий креплений образца до конца i-той трещины, мм;

w_i – средняя ширина поверхности при росте i-той трещины, мм;

k – экспериментальная константа образца, зависящая от ее жесткости, определяется по тангенсу угла наклона прямой в координатах logC от $\log l_i$, где $C = (\delta_{max} - \delta_{откл})/P$.

Расчет энергии растрескивания определяется как отношение работы для образования трещины к удвоенной величине ее площади [Дж/м^2] для каждой ступени роста трещины рассчитывали по уравнению 2.5:

$$\mathbf{G = \frac{P_i \delta_i k}{4 l_i w_i}} \qquad 2.5$$

Первый и последний циклы исключались из расчета. Испытания проводились не менее чем на трех образцах, оценивая среднеарифметическое для всех образцов и стандартное отклонение.

Представленная методика носит исследовательский характер и не регламентирована действующими нормативными документами (ГОСТ).

Таблица 2.9 – Системы, температурные режимы отверждения, количество испытанных на растяжение и трещиностойкость образцов

№ п/п	Система	$\varphi_{терм-т}$, %об.	$T_{отв}$, °С	Количество испытанных образцов
Исследования системы после отверждения (растяжение)				
1	ДГЭБА+ДДС	–	180	10
2	ПКЛ–ДГЭБА+ДДС	10, 15, 17, 20		10
3	ПКЛ	–		5
Исследования системы после отверждения (трещиностойкость)				
4	ДГЭБА+ДДС	–	180	10
5	ПКЛ–ДГЭБА+ДДС	6, 8, 10		8

ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1 Фазовые равновесия и взаимодиффузия в системах эпоксидный олигомер – аморфно-кристаллический термопласт

Изучение фазовых равновесий и процессов взаимодиффузии в системах реактопласт–аморфно-кристаллический термопласт, представляет значительный интерес для химии полимеров, материаловедения и технологии композитов, поскольку фазовые равновесия исходных смесей во многом определяют структуру и морфологию смесей, влияя на их физико-механические характеристики. Процессы взаимодиффузии, в свою очередь, играют ключевую роль в формировании фазовых частиц, степени смешиваемости компонентов и кинетике отверждения.

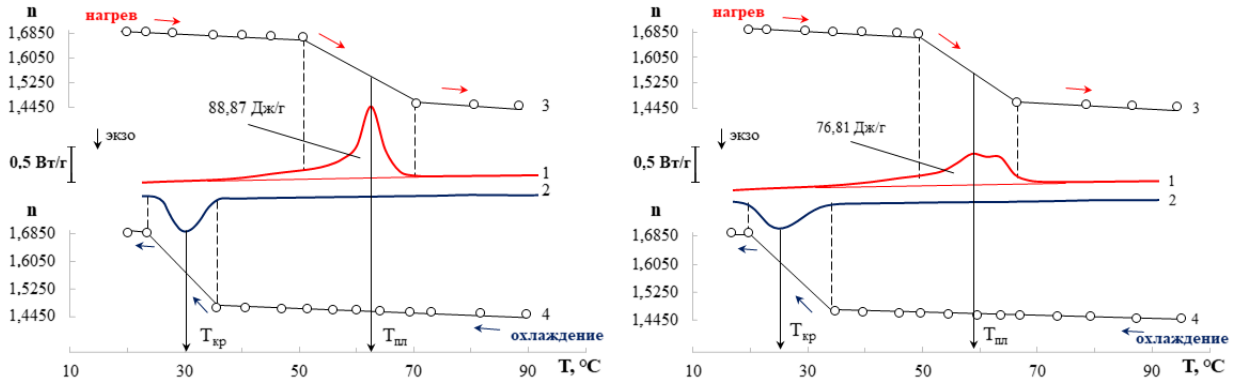
3.1.1 Исследования исходных компонентов смеси эпоксидный олигомер – аморфно-кристаллический термопласт

Для анализа интерференционных микрофотографий, направленного на построение концентрационных профилей в зоне взаимодиффузии системы реактопласт–термопласт и построения диаграмм фазовых состояний, требуется определение ключевых характеристик исходных компонентов. В частности, необходимо определить температурные показатели преломления и температуры фазовых переходов исходных компонентов. Данные параметры позволяют точно коррелировать оптические характеристики с концентрационными профилями и термодинамическими состояниями системы.

Известно, что рост молекулярной массы полимера приводит к увеличению его полидисперсности, в результате чего может проявляться дефектность кристаллических структур, что отражается на термограммах ДСК как уширение пика энтальпии; также в результате увеличения длины макромолекул процесс кристаллизации замедляется вследствие меньшей диффузионной подвижности цепей. Так, полученные термограммы для ПКЛ

показывают изменения температур фазовых переходов (плавления и кристаллизации) с ростом ММ от 45×10^3 до 80×10^3 г/моль (рисунок 3.1), на которых наблюдается уширение пика энтальпии и снижение температур плавления и кристаллизации, соответственно.

Также на рисунке 3.1 представлены температурные показатели преломления ПКЛ, фазовый переход в обоих случаях сопоставим с эндо- или экзотермическим пиком на термограмме.

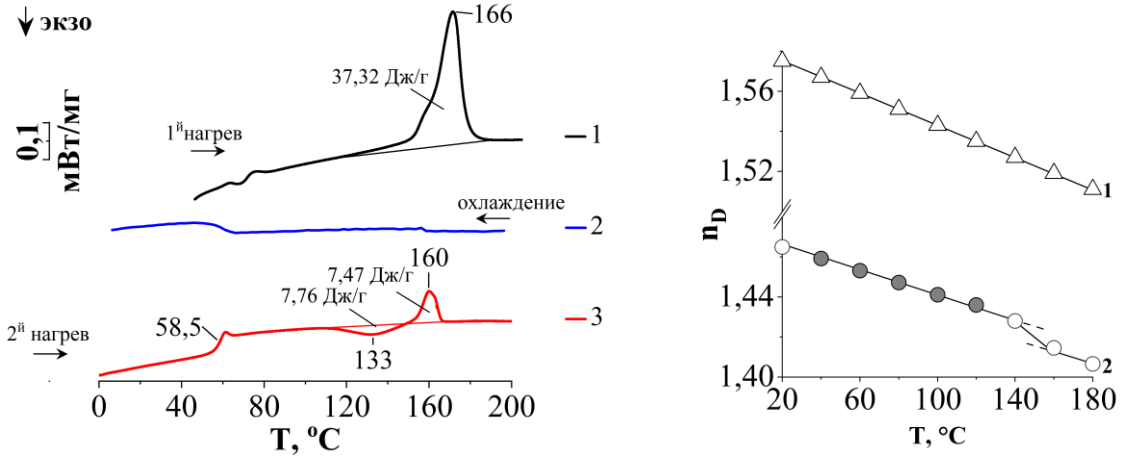


а б

Рисунок 3.1 – Термограммы ДСК в режиме 1 – нагревание, 2 – охлаждение и рефрактометрические кривые в режиме 3 – нагревания, 4 – охлаждения ПКЛ с M_n: (а) 45×10^3; (б) 80×10^3 г/моль

На формирование кристаллитов и возможной рекристаллизации влияет скорость охлаждения/нагревания. На термограмме ДСК (рисунок 3.2а), полученной для ПЛА, показана первая кривая охлаждения и вторая кривая нагрева. При охлаждении термопласта не наблюдается пик кристаллизации, объяснением этого наблюдения является то, что кристаллизация происходит слишком медленно, а из-за высокой скорости охлаждения ПЛА молекулы полимера не имеют достаточного времени для упорядочивания и формирования кристаллической структуры в течение заданного времени. Это приводит к образованию аморфной или низкокристаллической структуры. Возникшие из-за быстрого охлаждения внутренние напряжения, в результате последующего нагревания способствуют рекристаллизации ПЛА [95–97], что проявляется на термограмме в виде экзотермического пика при температуре

133 °C, а дальнейший нагрев приводит к плавлению кристаллических структур при 160 °C.



а б

Рисунок 3.2 – (а) Термограммы ДСК ПЛА в режиме: 1 – первичный нагрев; 2 – охлаждение, 3 – повторный нагрев. Скорость сканирования составила 5 °C/мин; (б) температурная зависимость показателя преломления: 1 – ДГЭБА; 2 – ПЛА. ○, △ – экспериментальные значения, ● – рассчитанные значения

На рисунке 3.2б представлены температурные показатели преломления для ДГЭБА и ПЛА в температурном диапазоне от 20 до 180 °C. В случае ДГЭБА зависимость линейна, следовательно нет фазовых переходов в исследуемом температурном диапазоне. Зависимость для ПЛА имеет скачок в области температурных значений, соответствующих кристаллизации термопласта. Температурные значения фазовых переходов, соответствующие пику их температурного диапазона, представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Температурные значения фазовых переходов 1-го и 2-го рода, соответствующие пику их диапазона плавления/кристаллизации

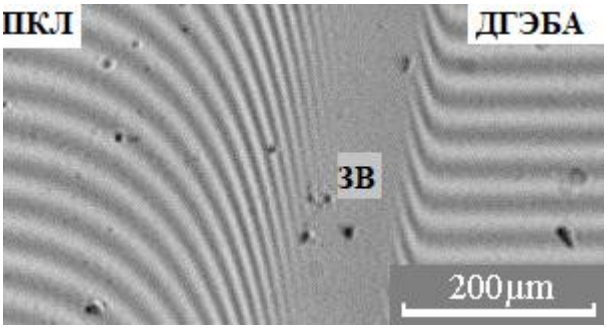
№ п/п		ПКЛ		ПЛА	ДГЭБА
		45×10^3, г/моль	80×10^3, г/моль		
1	$T_{пл}$, °C	62,9	59,3	160	–
2	$T_{кр}$, °C	30,1	25,1	133	
3	$T_{ст}$, °C	–60 97]		58,5	–18 [98]

Полученные значения позволяют выбрать температурные режимы для исследования взаимодиффузии в системе реактопласт–термопласт (выше температуры плавления) и построения ДФС кристаллического типа.

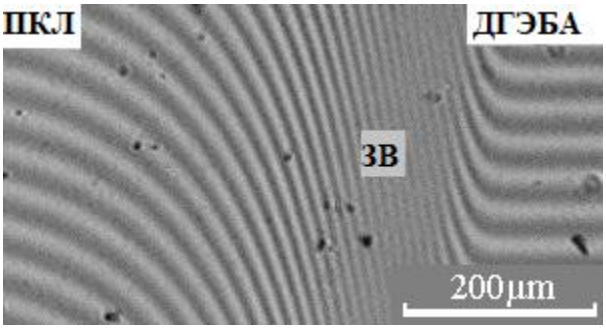
3.1.2 Взаимодиффузия в системе поликапролактон – эпоксидный олигомер

Получение интерференционных картин для исследуемых систем реактопласт–термопласт является важным инструментом для качественного и количественного анализа зон взаимодиффузии. При этом на размер диффузионной зоны влияет несколько условий – это температура эксперимента, время контактирования и молекулярные массы компонентов.

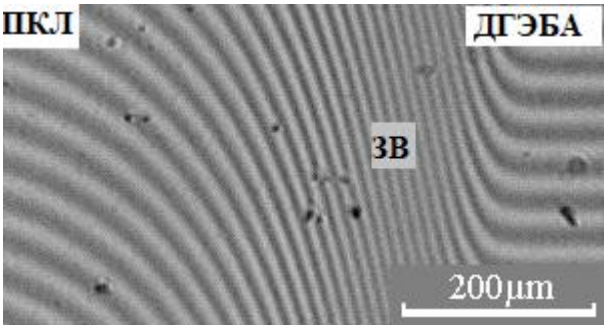
При сопряжении ДГЭБА с ПКЛ (рисунок 3.3) выше температуры плавления ПКЛ наблюдается самопроизвольно сформированная переходная зона в области их непосредственного контакта, в пределах которых состав и свойства непрерывно меняются при переходе от ДГЭБА к ПКЛ, что обусловлено процессами взаимодиффузии.



а



б



в

Рисунок 3.3 – Интерферограммы зоны взаимодиффузии системы ПКЛ ($M_n = 45\times10^3$) – ДГЭБА, полученные при температуре 80 °С, где (а) 16; (б) 25; (в) 36 мин. ЗВ – зона взаимодиффузии

Профили распределения состава в зоне взаимодиффузии представляют S-образные кривые, переходящие от параллельных интерференционных полос одного компонента к интерференционной системе полос другого компонента, что говорит о взаиморастворимости компонентов системы.

С течением времени t размер диффузионной зоны ΔX увеличивается, и согласно теории диффузии данная закономерность в координатах $\Delta X \approx k\sqrt{t}$, где k – постоянная, характеризующая парциальные коэффициенты диффузии компонентов, X – координаты плоскости в зоне взаимодиффузии, должна описываться линейной зависимостью (рисунок 3.4).

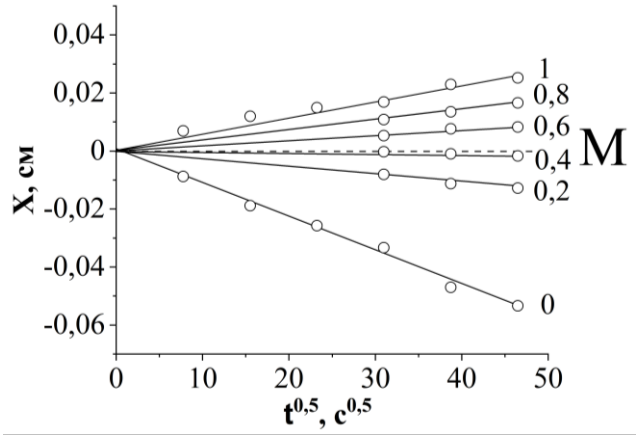


Рисунок 3.4 – Кинетические зависимости движений изоконцентрационных плоскостей в системе ПКЛ ($M_n = 45\times10^3$) – ДГЭБА при 80 °С, где 1 – 0; 2 – 0,2; 3 – 0,4; 4 – 0.6; 5 – 0,8; 6 – 1,0 об. д., М – плоскость Матано-Больцмана, I – зона диффузии ПКЛ в ДГЭБА, II – зона диффузии ДГЭБА в ПКЛ

Подобный характер движения изоконцентрационных плоскостей наблюдался во всем выбранном диапазоне температур. Это позволяет утверждать, что в системах ПКЛ–ДГЭБА процесс самопроизвольного смешения подчиняется диффузионным закономерностям.

Влияние молекулярной массы компонентов на диффузию связано с их размером макромолекул, чем меньше ММ полимера, тем лучше скорость диффузии и шире размер диффузионной зоны. Поскольку ДГЭБА – низкомолекулярный, а ПКЛ – высокомолекулярный полимер, то рост ММ второго сопровождается уменьшением ширины зоны взаимодиффузии и

скорости диффузии как ДГЭБА в ПКЛ, так и ПКЛ в ДГЭБА (для равных временных интервалов), что отражено на концентрационных профилях (рисунок 3.5). Положение плоскости Матано-Больцмана [99] постоянно и соответствует средней области составов. Этот экспериментальный факт позволяет утверждать, что смешение ПКЛ с ДГЭБА происходит без изменения объема.

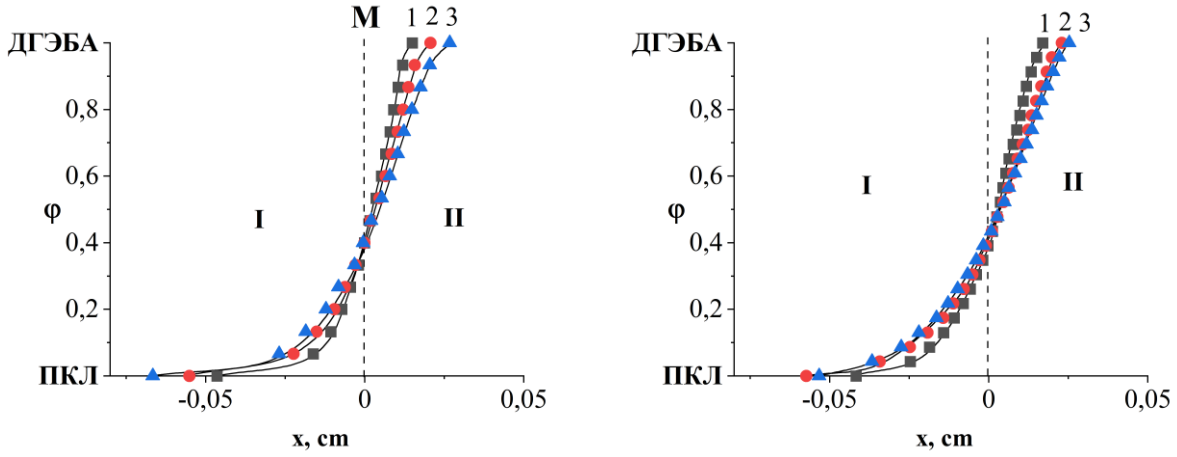
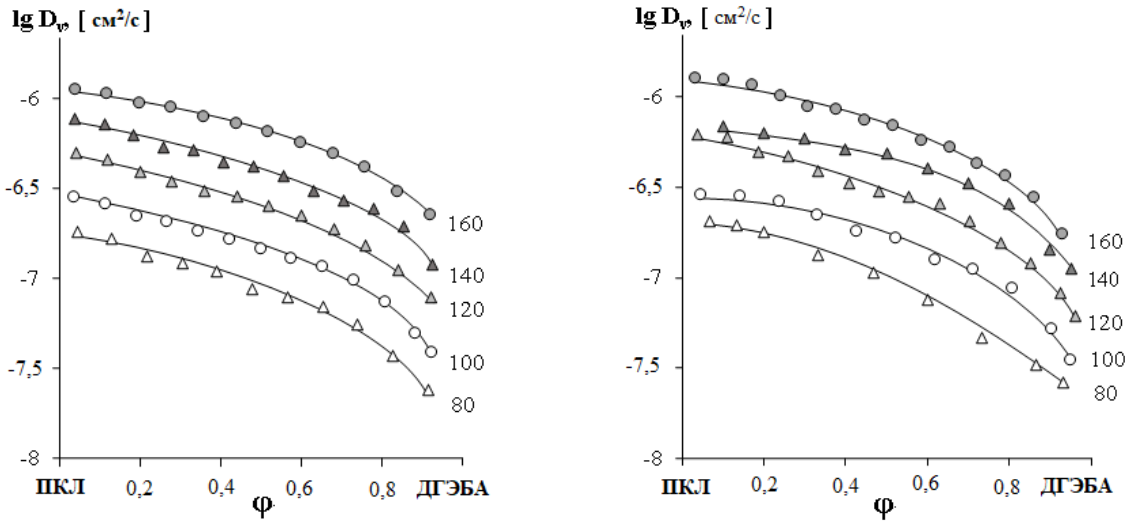


Рисунок 3.5 – Концентрационные профили систем при 80 °С ПКЛ – ДГЭБА (а) ПКЛ с $M_n = 45\times10^3$, где 1 – 16, 2 – 25 и 3 – 36 мин; (б) ПКЛ с $M_n = 80\times10^3$, где 1 – 9, 2 – 16 и 3 – 25 мин. М – плоскость Матано-Больцмана. I – соответствует фронту диффузии ДГЭБА в ПКЛ, II – фронт диффузии ПКЛ в ДГЭБА

Полученные концентрационные зависимости в широком температурном диапазоне для исследуемых систем с разной ММ ПКЛ показывают единую тенденцию изменения коэффициентов диффузии (рисунок 3.6).

Величина D_v плавно и монотонно изменяется при переходе от одного компонента к другому. Система характеризуется достаточно высокой диффузионной подвижностью компонентов (ПКЛ $D_v=10^{-6}$–10^{-7}; ДГЭБА $D_v=10^{-7}$–10^{-8} см^2/с). Увеличение молекулярной массы ПКЛ приводит к незначительному снижению коэффициентов взаимодиффузии, а увеличение температуры эксперимента – к их росту.



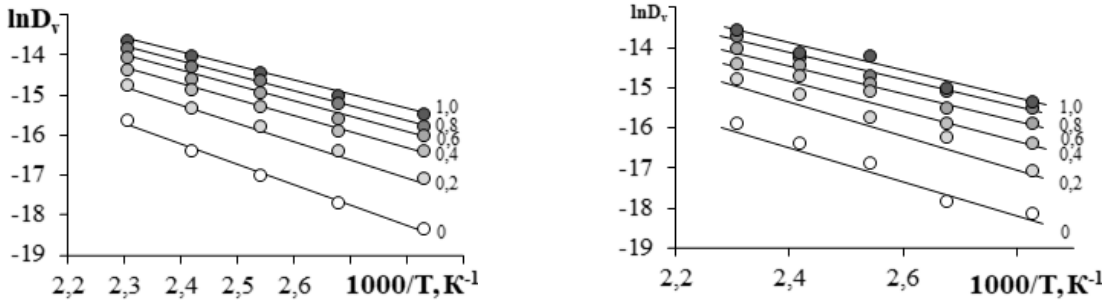
а б

Рисунок 3.6 – Концентрационные зависимости коэффициентов взаимодиффузии систем (а) ПКЛ ($M_n = 45\times10^3$) – ДГЭБА; (б) ПКЛ ($M_n = 80\times10^3$ г/моль) – ДГЭБА. Т: 1 – 80; 2 – 100; 3 – 120; 4 – 140; 5 – 160 °С

С целью расчета кажущейся энергии активации взаимодиффузии (E_a) в координатах уравнения Аррениуса (уравнение 3.1 и 3.2) построены температурные зависимости коэффициентов взаимодиффузии (рисунок 3.7):

$$D_v = D_0 e^{\frac{-Ea}{RT}} \quad (3.1)$$

$$\ln D_v = \ln D_0 - \frac{Ea}{RT} \quad (3.2)$$



а б

Рисунок 3.7 – Температурные зависимости коэффициентов диффузии для смесей ПКЛ–ДГЭБА с ММ ПКЛ: (а) $M_n = 45\times10^3$; (б) $M_n = 80\times10^3$ г/моль

Видно, что в исследуемом диапазоне температур данные зависимости линейны в координатах Аррениуса. Рассчитанные по температурным

зависимостям энергии активации (рисунок 3.8) занимают промежуточные значения между энергиями активации самодиффузии чистых компонентов.

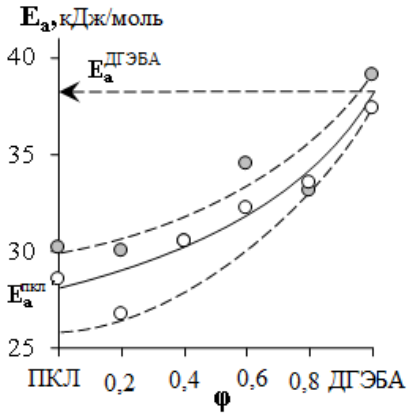


Рисунок 3.8 – Концентрационная зависимость кажущейся энергии активации взаимодиффузии в системе ПКЛ–ДГЭБА, где: ○ – ПКЛ с $M_n = 45\times10^3$, ● – ПКЛ с $M_n = 80\times10^3$ г/моль

При переходе от одного компонента к другому энергия активации плавно снижается от самодиффузии ДГЭБА (38 кДж/моль) до энергии активации вязкого течения расплавов ПКЛ 27 кДж/моль для ПКЛ с $M_n = 45\times10^3$ г/моль и 30 кДж/моль для ПКЛ с $M_n = 80\times10^3$ г/моль. Таким образом, энергия активации является функцией молекулярной массы диффузионной среды и несколько возрастает с ее ростом. Полученные значения коррелируют с литературными данными [98].

3.1.3 Взаимодиффузия в системе полилактид – эпоксидный олигомер

Аналогично системе ПКЛ–ДГЭБА исследовалась совместимость и взаимодиффузия в системе ПЛА–ДГЭБА в диапазоне температур выше температуры плавления термопласта от 160 до 200 °С. Из интерферограммы видно, что компоненты системы полностью растворимы друг в друге (рисунок 3.9). В зоне взаимодиффузии наблюдается формирование непрерывного концентрационного профиля от одного компонента к другому (рисунок 3.10). На концентрационной зависимости видно, что положение рассчитанной плоскости Матано-Больцмана постоянно и соответствует средней области

составов. Полное растворение компонентов друг в друге наблюдалось во всем выбранном диапазоне температур.

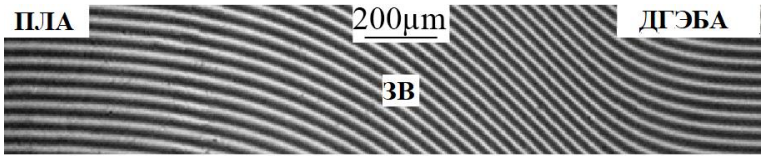
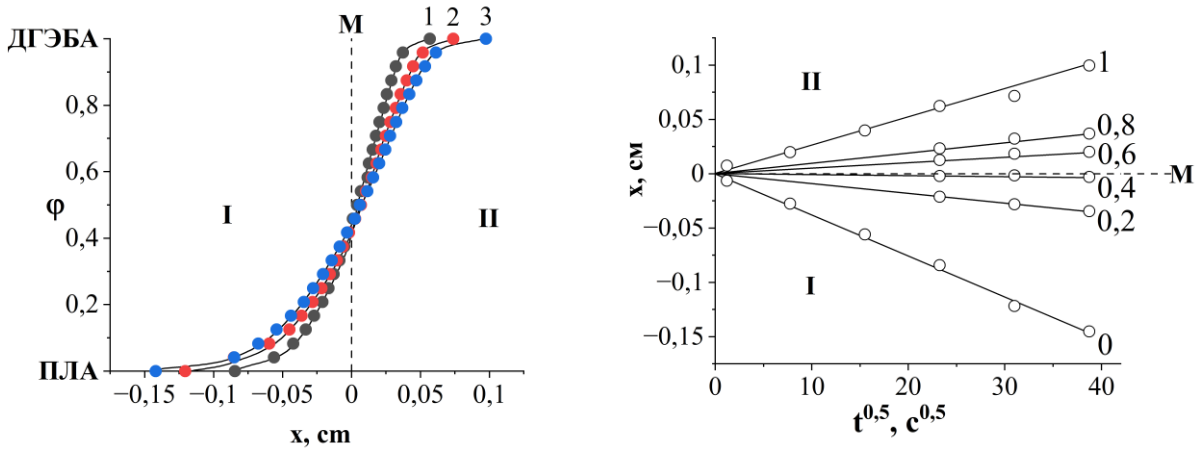


Рисунок 3.9 – Интерферограмма зоны взаимодиффузии системы ПЛА–ДГЭБА, полученная при Т = 200 °С и времени 9 мин

Кинетические зависимости движения изоконцентрационных плоскостей, характеризующие движение макромолекул ПЛА в матрицу ДГЭБА и движение молекул ДГЭБА в матрицу ПЛА – линейны, это позволяет утверждать, что при смешении компонентов системы отсутствует химическая реакция, процесс самопроизвольный и подчиняется диффузионному механизму.



а б

Рисунок 3.10 – (а) Концентрационное распределение компонентов в зоне взаимодиффузии системы ПЛА–ДГЭБА при 200 °С, где 1 – 9, 2 – 16, 3 – 25 мин; (б) Кинетические зависимости движений изоконцентрационных плоскостей в системе ПЛА–ДГЭБА. М – плоскость Матано-Больцмана. I – соответствует фронту диффузии ДГЭБА в ПЛА, II – фронт диффузии ПЛА в ДГЭБА

Концентрационные зависимости коэффициентов диффузии для системы ПЛА–ДГЭБА показаны на рисунке 3.11.

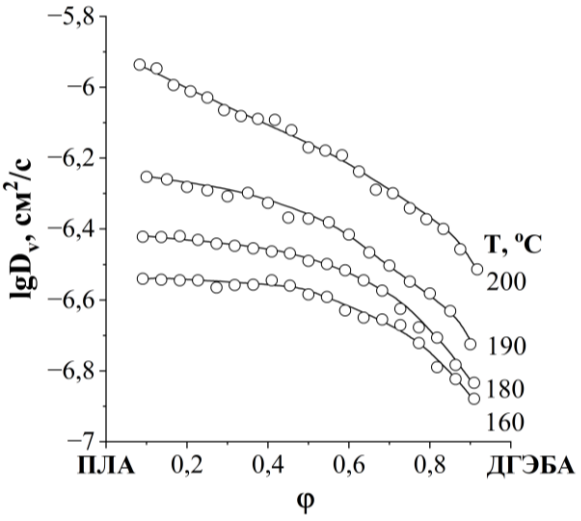
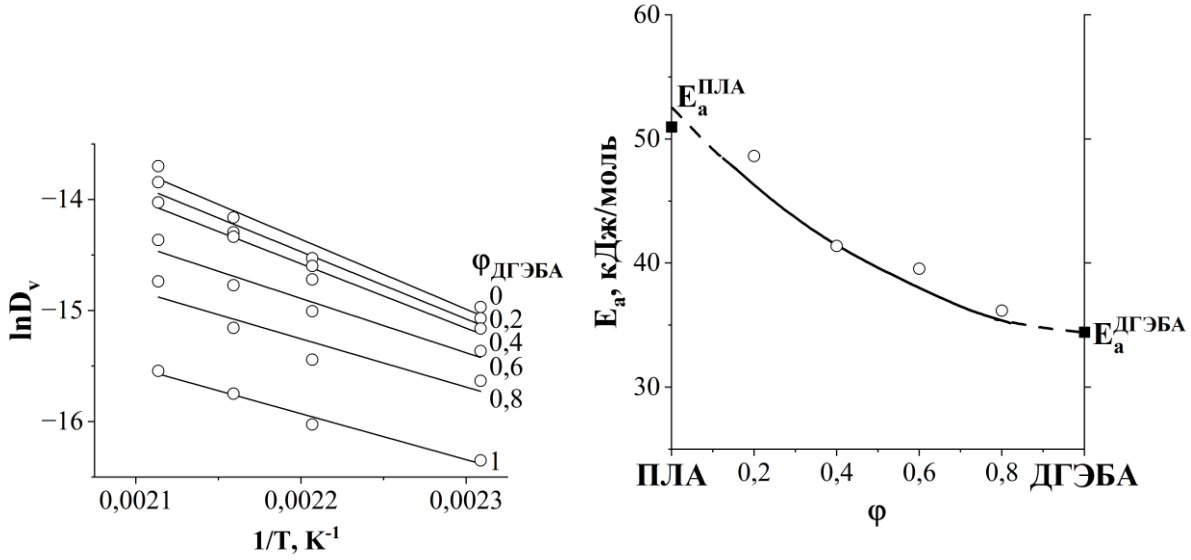


Рисунок 3.11 – Концентрационная зависимость коэффициентов взаимодиффузии в системе ПЛА-ДГЭБА. Температурные значения эксперимента указаны на графике

Система характеризуется достаточно высокой подвижностью $D_v = 10^{-6}$-10^{-7} см^2/с в исследуемом температурном диапазоне. С уменьшением температуры эксперимента коэффициенты взаимодиффузии, характеризующие подвижность диффундирующих макромолекул в смеси, уменьшаются, это связано с уменьшением вязкости системы.

Температурные зависимости изменения коэффициентов взаимодиффузии – линейны. Коэффициенты взаимодиффузии для предельно разбавленных растворов были получены экстраполяцией построенных концентрационных зависимостей (рисунок 3.11). С увеличением температуры наблюдается закономерный рост D_v [99].

Для исследованной системы из данных, приведенных на рисунке 3.12а, были рассчитаны концентрационные кажущиеся энергии активации (рисунок 3.12б).



а б

Рисунок 3.12 – (а) Температурные зависимости $\ln D_v$ от обратной температуры для смесей ПЛА–ДГЭБА, содержания ДГЭБА указаны на графике; (б) Концентрационная зависимость кажущейся энергии активации взаимодиффузии в системе ПЛА–ДГЭБА (■ – литературные данные [100])

Видно, что значения энергии активации плавно снижаются от самодиффузии вязкого течения расплавов ПЛА к энергии активации самодиффузии ДГЭБА. Можно сделать вывод, что движение полимерных сегментов ПЛА в присутствии ДГЭБА менее заторможено, чем в его отсутствии [101]. Рассчитанные таким образом значения энергии активации самодиффузии для ДГЭБА 35 кДж/моль. Кажущаяся энергия активации для ПЛА составляет 52 кДж/моль, что коррелирует с литературными данными [100].

3.1.4 Фазовые равновесия в системе поликапролактон – эпоксидный олигомер

Ранее было показано, что в температурной области, соответствующей расплаву термопласта, компоненты системы ПКЛ–ДГЭБА полностью совместимы. Поскольку ПКЛ является частично кристаллическим полимером,

то система ПКЛ–ДГЭБА характеризуется кристаллическим типом фазовых равновесий.

Исследование диффузионных зон в бинарных градиентных растворах – расплавах системы ПКЛ–ДГЭБА показало, что при переходе в температурную область, соответствующей кристаллизации, в концентрационной области насыщенной ПКЛ образуются кристаллиты (рисунок 3.13). Таким образом, в данном случае составы сосуществующих фаз – это насыщенный раствор ПКЛ в ДГЭБА и кристаллы (сферолиты) ПКЛ. Аналогичный характер интерференционных картин наблюдался и в смеси ПКЛ ($M_n = 80\times10^3$ г/моль) – ДГЭБА.

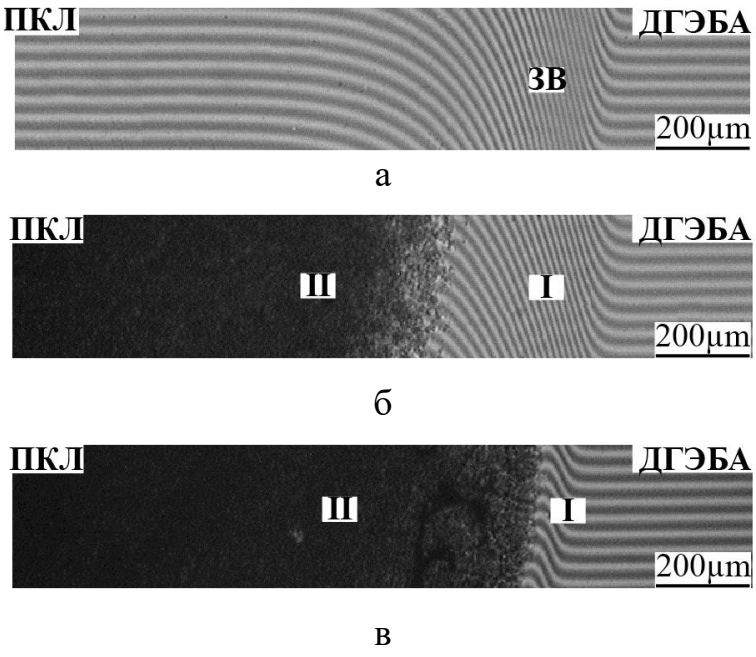
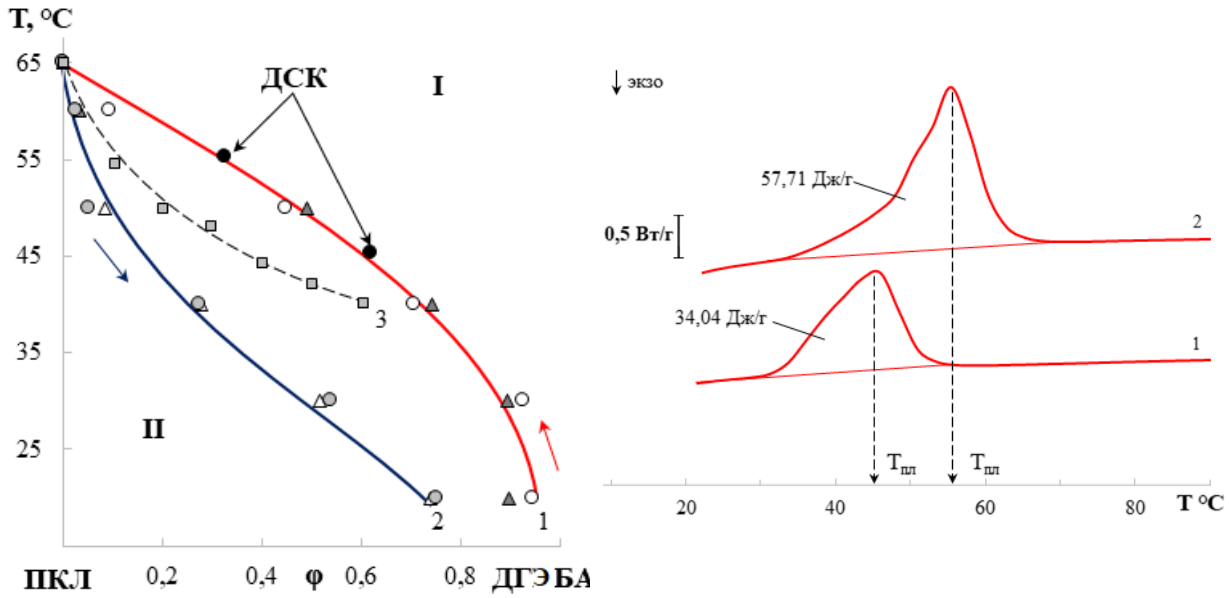


Рисунок 3.13 – Интерферограммы зоны взаимодиффузии системы ПКЛ ($M_n = 45\times10^3$) –ДГЭБА, полученные при температурах: (а) 80; (б) 40; (г) 20 °С. ЗВ – зона взаимодиффузии, I – зона диффузии ДГЭБА в ПКЛ, II – зона диффузии ПКЛ в ДГЭБА

Анализ диффузионных зон в режимах нагревания и охлаждения позволил рассчитать линии ликвидус и солидус исследуемых систем и построить диаграмму фазовых состояний кристаллического типа (рисунок

3.14а). Значения составов сосуществующих фаз равновесные, так как воспроизводятся при циклическом режиме.

Из диаграммы фазовых состояний видно, что с увеличением содержания в смеси ДГЭБА происходит депрессия температуры плавления. Она слабо выражена в области концентраций, близких к ПКЛ и существенна в области разбавленных растворов. Отметим, что разница между температурами плавления и кристаллизации доходит до 20 °С. Установлено, что увеличение молекулярной массы ПКЛ не вносит существенного вклада в состав сосуществующих фаз.



а б

Рисунок 3.14 – (а) Фазовая диаграмма системы ПКЛ–ДГЭБА, где 1 – линия ликвидус, 2 – линия солидус, 3 – литературные данные [102]. ▲, △ – составы сосуществующих фаз для $M_{n\ ПКЛ} = 80\times10^3$; ●, ○ – для $M_{n\ ПКЛ} = 45\times10^3$ г/моль. ● – точки плавления смеси ПКЛ–ДГЭБА ($M_{n\ ПКЛ} = 45\times10^3$), полученные методом ДСК; (б) термограмма ДСК смесей с содержанием ПКЛ ($M_n = 45\times10^3$): 1 – 0,38; 2 – 0,67 об.д.

Для подтверждения положения линии ликвидус на температурно-концентрационном поле ДФС, соответствующей ПКЛ с $M_n = 45\times10^3$ г/моль, были приготовлены смеси с содержанием ПКЛ 0,38 и 0,67 об.д. и исследованы методом ДСК (рисунок 3.14б). Полученные значения температур плавления

смесей четко ложатся на линию ликвидус, определенную методом оптической интерферометрии (рисунок 3.14а). Видно, что увеличение содержания в смеси ПКЛ способствует уширению пика плавления, вследствие увеличения поликристалличности формирующихся структур. Отметим, что полученные точки на ДФС коррелируют с литературными данными [102].

По депрессии температур плавления ПКЛ, используя уравнение (3.3.):

$$\chi = \frac{\frac{-\Delta H^{0}_{пл}}{RT_{смеси}}\left(1-\frac{T_{смеси}}{T°}\right)-\frac{\ln(\varphi_2)}{r_2}-\left(\frac{1}{r_2}-\frac{1}{r_1}\right)\varphi_1}{\varphi_1}, \quad (3.3)$$

где $\Delta H_{пл}$ – теплота плавления идеального кристалла ПКЛ 139,3 Дж/г [103–105], T° – равновесная температура плавления чистого кристаллизующегося компонента, $T_{смеси}$ – равновесная температура плавления смеси компонентов, $r_{1,2}$ – степень полимеризации ДГЭБА и ПКЛ [106].

Рассчитанные парные параметры взаимодействия ДГЭБА с ПКЛ представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Значения парного параметра взаимодействия Флори-Хаггинса, рассчитанного из депрессии температуры плавления ПКЛ в присутствии ДГЭБА

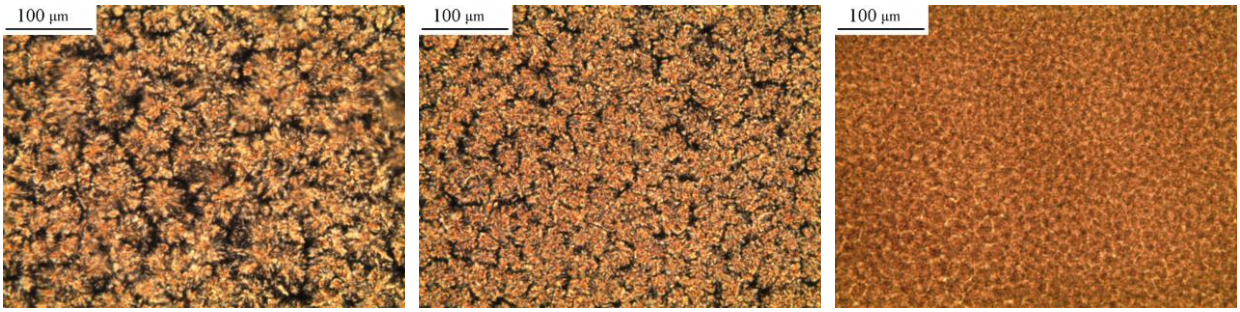
T^{-1}, К	χ	
	ПКЛ ($M_n = 45\times10^3$) – ДГЭБА	ПКЛ ($M_n = 80\times10^3$) – ДГЭБА
3,096	0,538	0,837
3,195	0,228	0,253
3,300	0,093	0,068

Взаимодействие компонентов смеси в решающей степени определяется температурной зависимостью χ [107]. Также известно, что параметр Хаггинса для систем полимер – растворитель изменяется при вариации концентрации полимеров [108].

Полученные значения парного параметра взаимодействия анализируемой системы во всех случаях положительны и зависят от

концентрации. Уменьшение содержания ПКЛ в смеси приводит к снижению $\chi \leqslant 0{,}5$ (соответствует Θ-условиям). Это означает, что взаимодействие сегментов ПКЛ с ДГЭБА энергетически выгодно при меньших концентрациях ПКЛ в смеси.

Исследования *in situ* методом оптической микроскопии в поляризованном свете показали, что смеси с содержанием ПКЛ ($M_n = 45\times10^3$ г/моль) менее 0,13 об.д. остаются прозрачными при 20 °С, в то время как в смесях с содержанием ПКЛ более 0,13 об.д. происходила его кристаллизация (рисунок 3.15). При нагревании образцов материал становится полностью аморфным вблизи точки плавления ПКЛ. Содержание ПКЛ в смеси менее 0,13 об.д. приводит к тому, что гомогенный разбавленный раствор характеризуется неоднородным распределением сегментов по объему системы [51]. Индивидуальные молекулы изолированы друг от друга; следовательно, имеются области раствора, в которых полимер отсутствует.



а б в

Рисунок 3.15 – Оптические микрофотографии в поляризованном свете смесей ПКЛ ($M_n = 45\times10^3$) – ДГЭБА с концентрациями ПКЛ: (а) 0,23; (б) 0,38; (в) 0,52 об. д.

Численные значения размеров кристаллических образований (сферолитов), полученные после обработки микрофотографий представлены на графике (рисунок 3.16).

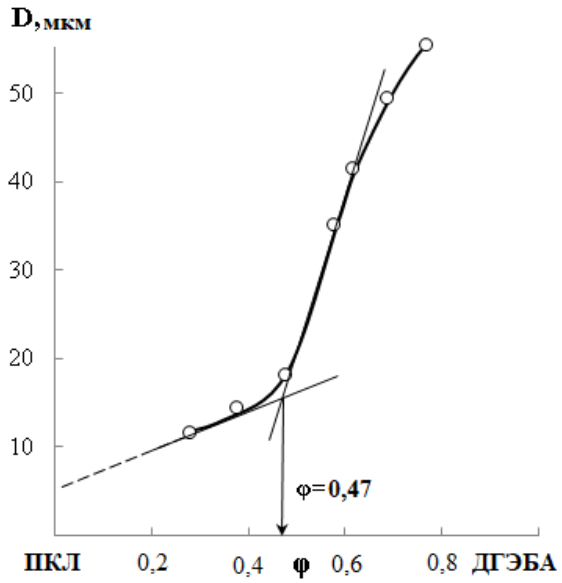


Рисунок 3.16 – Концентрационная зависимость размеров кристаллических образований в смесях ПКЛ–ДГЭБА

Установлено, что с увеличением содержания ПКЛ при ~0,5 об.д. происходи изменение механизма структурообразования и уменьшается диаметр сферолитов. Это обусловлено увеличением центров зародышеобразования и, как следствие, уменьшением расстояний между ними. Другой причиной формирования меньших размеров сферолитов при повышенной концентрации ПКЛ в смеси является возрастание разницы между температурой кристаллизации и температурой эксперимента, что сопровождается увеличением скорости фиксации структуры.

3.1.5 Фазовые равновесия в системе полилактид – эпоксидный олигомер

Исследование диффузионных зон в бинарных градиентных растворах-расплавах системы ПЛА–ДГЭБА показало, что в концентрационной области насыщенной по ПЛА наблюдается его кристаллизация при понижении температуры эксперимента (рисунок 3.17). Составы сосуществующих фаз: раствор ПЛА в ДГЭБА и кристаллиты (сферолиты) ПЛА. Отличия в гетерогенных системах, полученных при различных температурах, связаны с составом сосуществующей фазы, обогащенной ДГЭБА, и кинетикой кристаллизации.

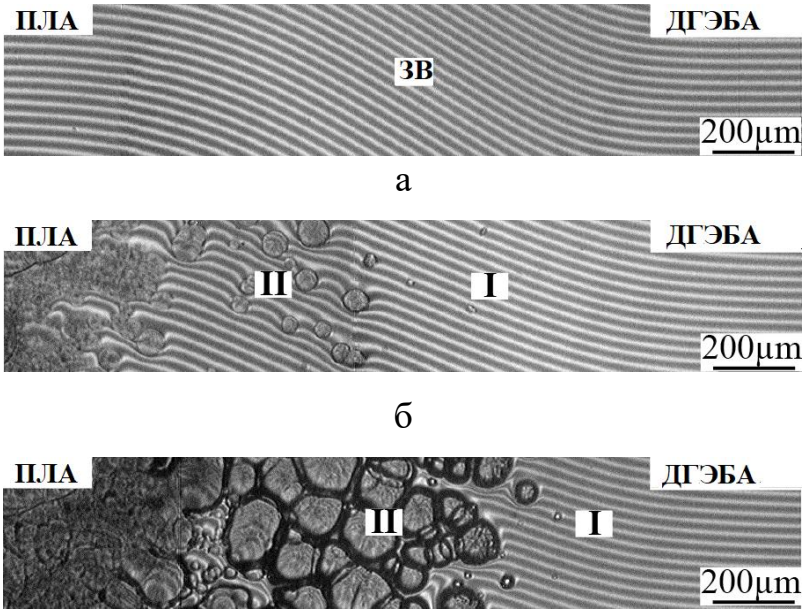
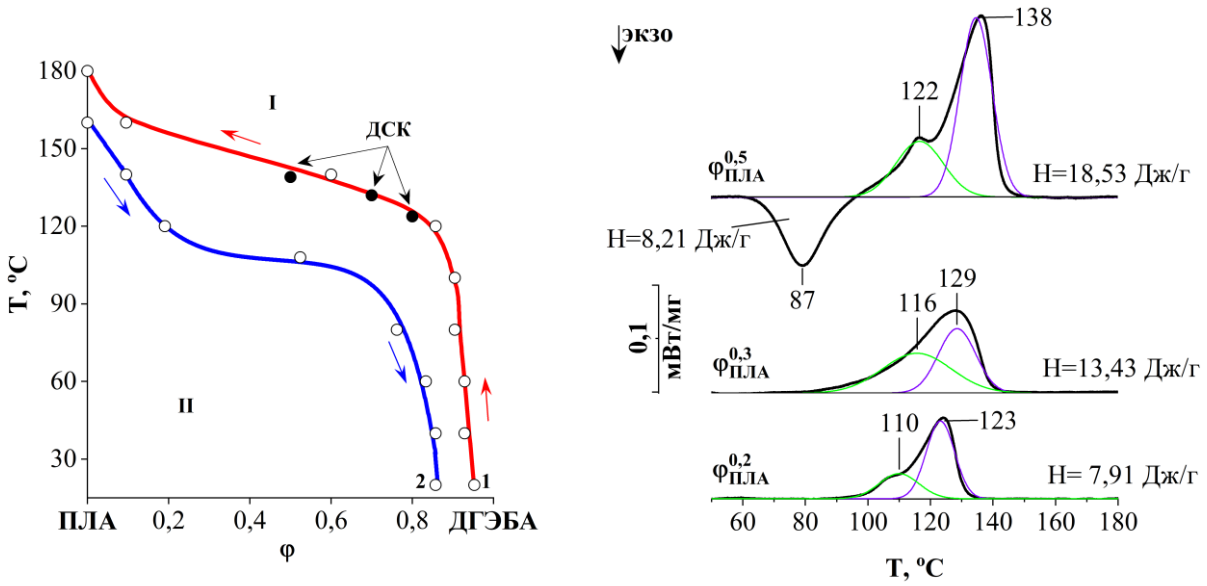


Рисунок 3.17 – Интерферограммы зоны взаимодиффузии системы ПЛА–ДГЭБА, полученные при температурах: (а) 180; (б) 100; (в) 60. ЗВ – зона взаимодиффузии, I – область гомогенных растворов, II – аморфно-кристаллическая гетерогенная область

По полученным интерферограммам расчитаны и построены линии солидус и ликвидус фазовой диаграммы кристаллического типа (рисунок 3.18а). Для подтверждения равновесности значений составов сосуществующих фаз проводили нагревание-охлаждение системы в циклическом режиме.

Для подтверждения положения линии ликвидус на температурно-концентрационном поле фазовой диаграммы приготовлены смеси с содержанием ПЛА 0,2; 0,3 и 0,5 об.д. и исследованы методом ДСК (рисунок 3.18б).



а б

Рисунок 3.18 – (а) Фазовая диаграмма системы ПЛА–ДГЭБА, где 1 – линия ликвидус, 2 – линия солидус ● – температуры плавления смеси, полученные методом ДСК. I – область истинных растворов-расплавов, II – гетерогенная область; (б) Термограммы ДСК системы ПЛА–ДГЭБА с содержанием ПЛА 0,2; 0,3 и 0,5 об.д. Скорость сканирования 10 °С/мин

Видно, что полученные значения температур плавления, соответствующие максимумам пиков плавления, совпадают с положением линии ликвидус, полученной методом оптической интерферометрии. Из термограмм ДСК видно, что увеличение содержания ПЛА в смеси приводит к увеличению площади эндотермического пика (энтальпии) во многом за счет его уширения, что говорит о возрастании полидисперсности кристаллических структур в системе ПЛА–ДГЭБА. Таким образом, увеличение содержания ПЛА в смеси приводит к росту степени кристалличности и увеличению распределения по размерам формирующихся структур. Отметим, что термограммы систем с повышенным содержанием ПЛА (например, $\varphi^{ПЛА}$ = 0,5 об.д.) характеризуются пиком рекристаллизации, что свидетельствует о неравновесности сформировавшейся кристаллической структуры. Кристалличность такого материала рассчитывается по уравнению 3.4:

$$X_{кр} = \frac{\Delta H_{пл} - \Delta H_{кр}}{\varphi_{ПЛА} \times \Delta H^0_{пл}} \times 100\ \%, \qquad (3.4)$$

где $\Delta H_{пл}$ – экспериментальная теплота плавления ПЛА, $\Delta H_{кр}$ – энтальпия холодной кристаллизации, $\Delta H^0_{пл}$ – теплота плавления 100 % ПЛА 93,7 Дж/г [109], $\varphi_{ПЛА}$ – объемная доля ПЛА в системе.

Исследования *in situ* методом оптической микроскопии в поляризованном свете показали, что при охлаждении смесей ПЛА–ДГЭБА с содержанием ПЛА 0,8 и 0,4 об.д. при постоянной скорости охлаждения 1 и 5 °С/мин до Т = 20 °С система оставалась оптически прозрачной. Это связано с достаточно быстрой скоростью охлаждения, приводящей к быстрому нарастанию вязкости, затрудняющему конформационные перестройки макромолекул, необходимые для кристаллизации расплава. Различия в формирующихся при этом кристаллических структурах исследовали при заданных в соответствии с фазовой диаграммой температурах эксперимента. Для ПЛА–ДГЭБА с содержанием φПЛА = 0,8 (T_1 = 120, T_2 = 105 °С) и φПЛА = 0,4 об.д. (T_1 = 105, T_2 = 90 °С) (рисунок 3.19).

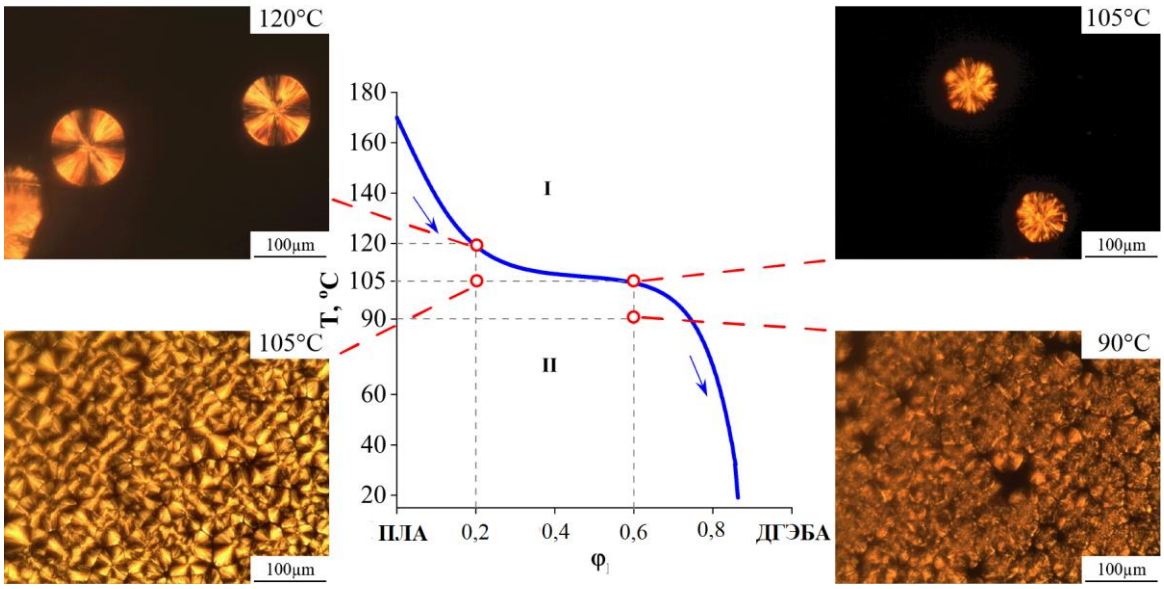


Рисунок 3.19 – Фазовая диаграмма системы ПЛА–ДГЭБА, а также оптические изображения, отображающие характер кристаллизации ПЛА в ДГЭБА при заданных температурах и концентрациях термопласта в смеси φПЛА=0,8 (T_1 = 120, T_2 = 105 °С) и φПЛА = 0,4 об.д. (T_1 = 105, T_2 = 90 °С)

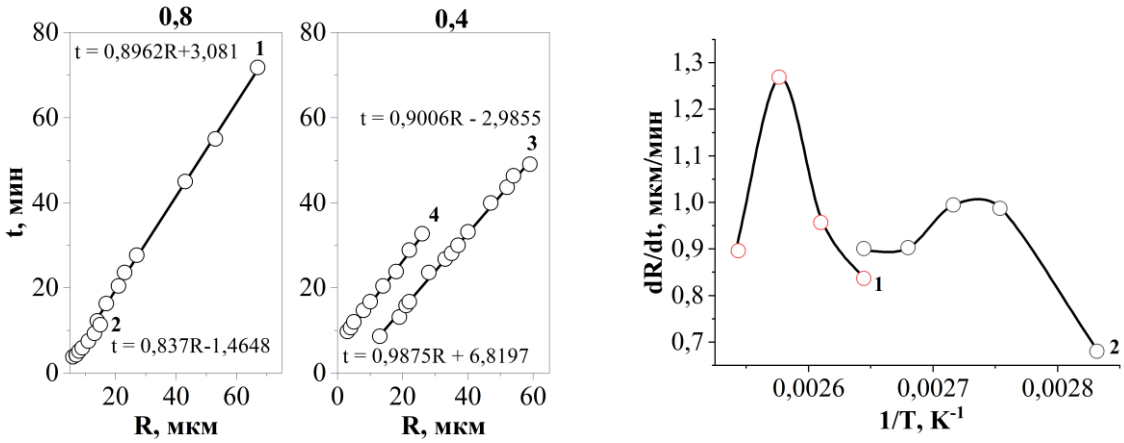
На врезках представлены фотоизображения, полученные на оптическом микроскопе, соответствующие кристаллическим структурам, формирующимся при различных температурах кристаллизации.

Видно, что концентрация ПЛА в смеси влияет на морфологию кристалла. В случае концентрации близкой к чистому ПЛА образуются сферолиты в форме мальтийского креста, а при понижении концентрации проявляется дефектность кристаллических структур. При небольшом переохлаждении системы возникают центры кристаллизации, количество которых резко возрастает при понижении температуры. Полученные закономерности коррелируют с описанными в литературе [110].

Кинетический анализ роста кристаллитов ПЛА из раствора ДГЭБА, показывает характер изменения скорости зарождения зародышей кристаллизации в расплаве. Измерение скорости роста сферолитов проводилось в изотермическом режиме, измеряя радиус сферолитов как функцию времени (уравнение 3.5) [111]:

$$G = \frac{dR}{dt} = f(T) \qquad (3.5)$$

Из полученных зависимостей видно, что радиус сферолитов линейно увеличивался со временем (рисунок 3.20а). В концентрированном растворе φПЛА = 0,8 об.д., для которого характерно наличие в одном объеме множества молекулярных клубков участвующих в кристаллизации, рост кристаллов начинается раньше и достигает больших размеров (кривая 1 и 3). Также необходимо отметить, что при одинаковом переохлаждении системы (на 15 °С) в слабоконцентрированном растворе $\varphi^{ПЛА}$=0,4 об.д. размер кристаллитов достигает больших значений, чем в насыщенном растворе (рисунок 3.20а кривая 2 и 4), поскольку свободного объема между макромолекулярными клубками в расплаве больше и расстояние между центрами зародышеобразования дальше.



а б

Рисунок 3.20 – Зависимость (а) радиуса сферолитов от времени для $\varphi^{ПЛА}$=0,8 об.д. при температуре: 1 – 120, 2 – 105 °С; для $\varphi^{ПЛА}$=0,4 об.д.: 3 – 105, 4 – 90 °С; (б) скорости кристаллизации от температуры, где 1 – $\varphi^{ПЛА}$=0,8 об.д., 2 – $\varphi^{ПЛА}$=0,4 об.д.

На рисунке 3.20б представлена температурная зависимость скорости роста кристаллических структур в разбавленных и концентрированных по ПЛА растворах. Видно, что скорость кристаллизации возрастает с уменьшением температуры и достигает максимума при определенной температуре, дальнейшее охлаждение приводит к уменьшению скорости кристаллизации вследствие уменьшения подвижности полимерных сегментов, что согласуется с литературными данными [112]. Максимальная скорость роста кристаллита соответствует той температуре, которой соответствует оптимальное соотношение между потенциальной энергией межмолекулярных взаимодействий и энергией теплового движения в полимере. Из полученной зависимости скорости кристаллизации, можно сделать вывод, что чем более концентрированный раствор, тем большую скорость кристаллизации можно достичь (рисунок 3.20б).

3.1.6 Выводы к разделу 3.1

1. Для систем ПКЛ–ДГЭБА и ПЛА–ДГЭБА изучены диффузионные зоны, определены предельные коэффициенты диффузии (10^{-6}–10^{-8} $см^2/с$),

рассчитаны кажущиеся энергии активации диффузии ($\boldsymbol{E_a^{\text{ДГЭБА}} = 38}$ кДж/моль; $\boldsymbol{E_a^{\text{ПКЛ}} = 27}$ кДж/моль; $\boldsymbol{E_a^{\text{ПЛА}} = 52}$ кДж/моль)

2. Установлено, что компоненты систем ПКЛ–ДГЭБА и ПЛА–ДГЭБА являются совместимыми во всем концентрационном диапазоне выше температур плавления термопластов. Рассчитаны составы сосуществующих фаз и построены ДФС кристаллического типа. Подтверждено методом ДСК положение линий ликвидус для обеих систем. Показано, что процессы кристаллизации в исследуемых системах существенно зависят от состава смеси.

3.2 Фазовые равновесия, взаимодиффузия и структурообразование в отверждающихся системах реактопласт–термопласт

На физико-механические, а также на другие эксплуатационные характеристики отверждающихся многокомпонентных полимерных материалов существенное влияние оказывает тип фазовой структуры, формирующейся в ходе реакции отверждения. Ключевыми факторами выступают морфология, которая может быть гомогенной или гетерогенной, а также в случае гетерогенных систем – размер структурных элементов и состав сосуществующих фаз. Эти структурные параметры определяются комплексом технологических (температура отверждения, концентрация компонентов) и физико-химических параметров (коэффициенты диффузии и термодинамическая совместимость компонентов, кинетика реакции отверждения, вязкость смеси).

В связи с различием во влиянии температуры на совместимость эпоксидных систем, модифицированных термопластами, фазовые равновесия, процессы взаимодиффузии и структурообразование при отверждении в системах с ПКЛ и ПЛА рассматриваются раздельно.

Особое внимание уделено системе ПКЛ–ДГЭБА+ДДС, поскольку именно на ней разработана и апробирована методика регулирования фазовой структуры в отверждающихся многокомпонентных системах. Система ПЛА–

ДГЭБА+ДДС анализируется преимущественно в сравнительном аспекте для выявления общих закономерностей и особенностей, связанных с разным типом ДФС.

3.2.1 Прогнозирование типа фазовой структуры в системе ПКЛ–ДГЭБА+ДДС

Прежде, чем перейти к обсуждению дальнейших исследований, необходимо отметить несколько важных моментов, руководствуясь которыми, разрабатывалась методика по прогнозированию фазовой структуры в отверждающихся многокомпонентных системах.

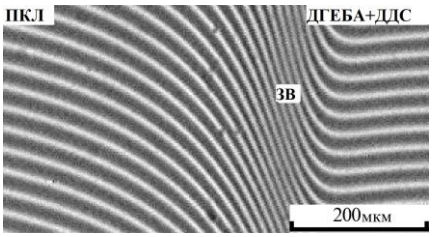
Метод оптической интерферометрии позволяет *in situ* исследовать фазовые превращения во всем концентрационном диапазоне при заданной температуре в процессе отверждения. Методика основана на принципе эволюции ДФС в ходе реакции отверждения, согласно которому с ростом степени конверсии увеличивается вязкость системы и ухудшается термодинамическая совместимость компонентов. Это сопровождается расширением бинодальной кривой ДФС по шкале концентраций и температур.

Таким образом, по мере формирования диффузионной зоны в отверждающейся системе термопласт–реактопласт в изотермическом режиме через некоторое время купол бинодали пересекает изотерму отверждения, и на интерферограмме в диффузионной зоне появляется ФГ. Важно, что она будет локализована в концентрационной области, соответствующей критической концентрации в момент пересечения изотермы куполом бинодали. Тем самым по положению фазовой границы определяется состав смеси, отверждение которого (при данной температуре) приведет к попаданию фигуративной точки системы на ДФС непосредственно в середину области обращения фаз бинодальной кривой. Системы, фигуративные точки которых попали в область обращения фаз после отверждения, будут характеризоваться структурой типа ВПФ.

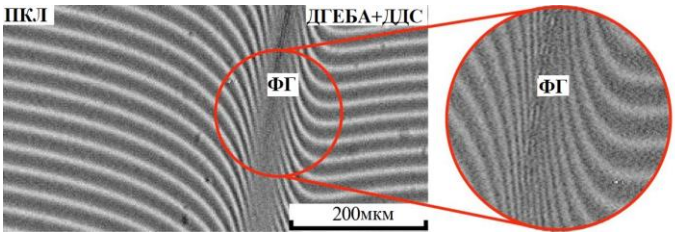
Однако с ростом степени конверсии критическая концентрация отверждающейся системы смещается в сторону термопласта в соответствии с классической теорией полимерных растворов Флори–Хаггинса. Вследствие этого концентрационная зона обращения фаз также смещается в область, обогащенную термопластом, что в случае высокой диффузионной подвижности системы может привести к изменению типа фазовой организации для состава, определенного по интерферограмме. Важно, что процессы по изменению типа фазовой структуры от зарожденного до конечного (отвержденного) реализуются только в условиях хорошей макромолекулярной подвижности компонентов системы.

На рисунке 3.21 представлены интерферограммы диффузионной зоны сопряженных компонентов ПКЛ и ДГЭБА+ДДС при 150 °С и соответствующие им концентрационные профили.

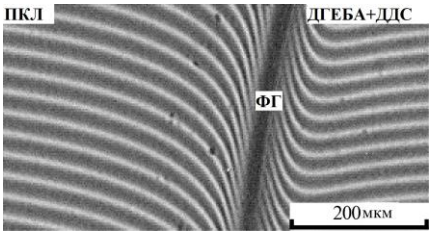
На начальной стадии отверждения, соответствующей низким степеням конверсии, до пересечения куполом бинодали изотермы отверждения, система характеризуется непрерывными S-образными концентрационными кривыми, показывающими изменение составов градиентных растворов (рисунок 3.21г). Положение плоскости Матано-Больцмана, соответствующей концентрации при которой диффузионные потоки компонентов друг в друга равны, постоянно и соответствует средней области составов. При этом наблюдается наложение концентрационных зависимостей для 16 и 25 минут отверждения, что объясняется снижением коэффициентов взаимодиффузии во время отверждения.



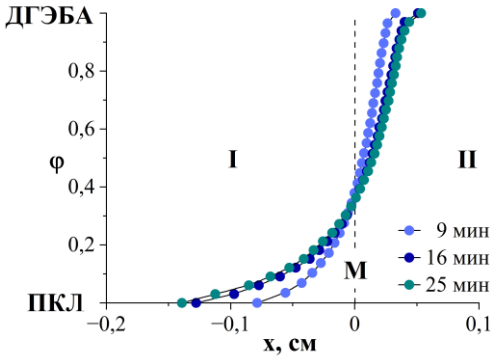
а



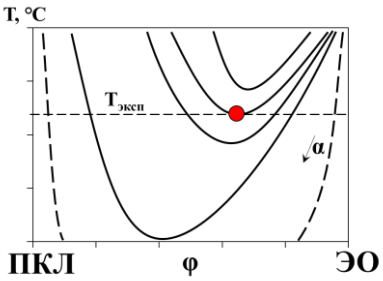
б



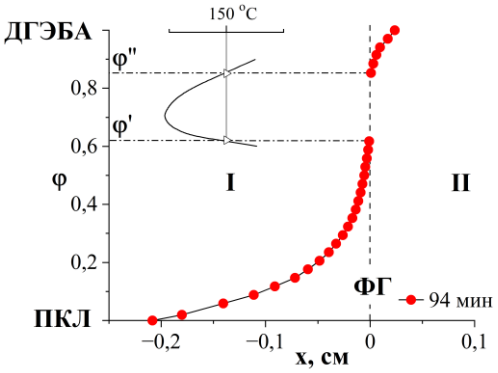
в



г



д



е

Рисунок 3.21 – Интерферограммы системы ПКЛ–ДГЭБА+ДДС при Т=150 °С и времени (а) 25; (б) 87; (в) 94 мин, где ФГ – фазовая граница, ЗВ – зона взаимодиффузии; Профили распределения концентрации в системе ПКЛ–ДГЭБА+ДДС при 150 °С. Время диффузии и отверждения: (г) 9, 16, 25 мин; (е) 94 мин. I – диффузия ДГЭБА+ДДС в ПКЛ, II – диффузия ПКЛ в ДГЭБА+ДДС. М – плоскость Матано-Больцмана, φ′ и φ″– составы сосуществующих фаз; (д) модельная ДФС

При дальнейшем отверждении системы ПКЛ–ДГЭБА+ДДС (рисунок 3.21б) в зоне взаимодиффузии наблюдается появление фазовой границы (ФГ),

положение которой, как было отмечено выше, соответствует критической концентрации купола бинодали и характеризуется фазовой структурой типа ВПФ (рисунок 3.21д). При температуре эксперимента 150 °С расчетная концентрация ПКЛ в смеси ПКЛ–ДГЭБА+ДДС, соответствующая центру области обращения фаз и зарождению фазовой структуры типа ВПФ, равна 28 об. %.

Процесс отверждения сопровождается уширением гетерогенной области на интерферограмме, что отражается на расширении бинодальной кривой ДФС, а на профиле распределения концентрации скачком от φ′ к φ″ (рисунок 3.21е). Эти концентрации соответствуют составам сосуществующих фаз бинодальной кривой ДФС.

Исследования были также проведены при температурах 180 и 200 °С. Для этих температур расчетная концентрация ПКЛ в смеси ПКЛ–ДГЭБА+ДДС характеризующейся структурой типа ВПФ, составила 26 и 24 об. %, соответственно.

Измерения диффузионных констант в процессе взаимного растворения компонентов, а также их изменение в процессе химической реакции, рассчитывалось из интерференционных картин при выдержке систем в изотермическом режиме. Установлено, что характер кинетических зависимостей движения изоконцентрационных плоскостей на начальных стадиях смешения (рисунок 3.22) является линейным, что свидетельствует о диффузионном механизме смешения компонентов в исследуемом температурном диапазоне от 150 до 200 °С. В ходе химической реакции отверждения скорости массопереноса снижаются, что проявляется в изменении углов наклона. Из полученных данных следует, что повышение температуры отверждения приводит к увеличению скорости химической реакции, соответственно при более высокой температуре эксперимента требуется меньше времени для достижения той же степени конверсии.

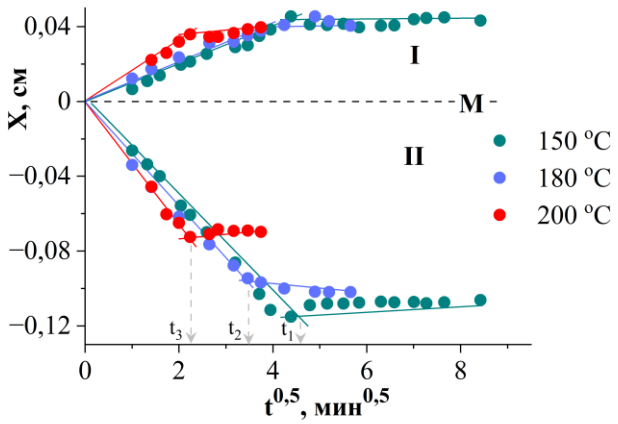


Рисунок 3.22 – Кинетические зависимости движения изоконцентрационных плоскостей. Зоны диффузии: I – ПКЛ в ДГЭБА+ДДС, II – ДГЭБА+ДДС в ПКЛ. М – плоскость Матано-Больцмана

Для температурно-временных интервалов, в которых наблюдался диффузионный механизм смешения, рассчитаны значения коэффициентов диффузии для предельных концентраций систем. Установлено, что система характеризуется достаточно высокой диффузионной подвижностью: 10^{-7} см^2/с диффузия ПКЛ в ДГЭБА+ДДС; 10^{-6} см^2/с диффузия ДГЭБА+ДДС в ПКЛ.

Время начала фазового распада 87 мин при 150 °С, 16 мин при 180 °С, 9 мин при 200 °С. При повышенных температурах (180 и 200 °С) процесс отверждения протекает с высокой скоростью, поэтому значения времени начала фазового распада для этих температур близки.

С целью определения типа ДФС аморфного расслоения (с ВКТС или НКТС) были проведены дополнительные исследования смесей ПКЛ с аддуктами ДГЭБА при $\alpha \geq 0{,}3$, моделирующими различные стадии отверждения, в циклах нагревания и охлаждения. Отверждение аддуктов происходило непосредственно в ходе эксперимента. На рисунке 3.23 представлены интерферограммы зон взаимодиффузии при сопряжении ПКЛ с αДГЭБА.

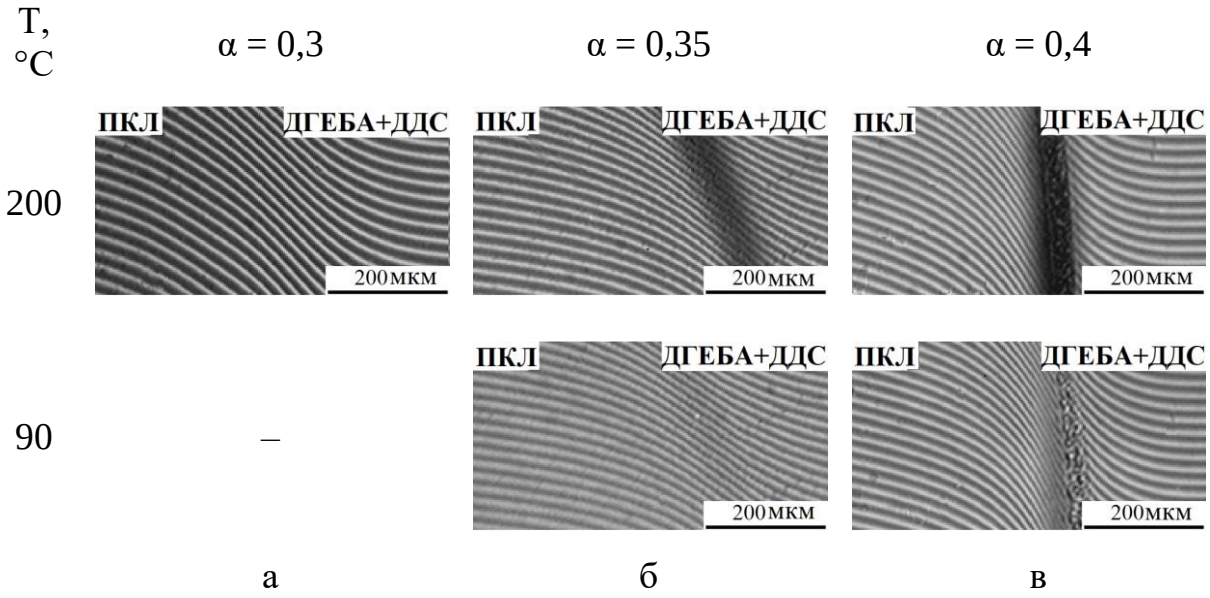


Рисунок 3.23 – Интерферограммы зон взаимодиффузии системы ПКЛ–αДГЭБА при 200 и 90 °С. Степень конверсии: (а) 0,3; (б) 0,35; (в) 0,4

В зоне взаимодиффузии при α = 0,3 (рисунок 3.23а) система остается гомогенной. При 200 ºС и α = 0,35 (рисунок 3.23б) в зоне взаимодиффузии формируется ФГ, тогда как при понижении температуры эксперимента она исчезает, и градиентная зона характеризуется непрерывным концентрационным профилем. Данная тенденция воспроизводима в циклах нагревания-охлаждения для системы с α = 0,35, что позволяет утверждать, что отверждающаяся система ПКЛ–ДГЭБА относится к классу систем, характеризующихся аморфным расслоением с НКТС.

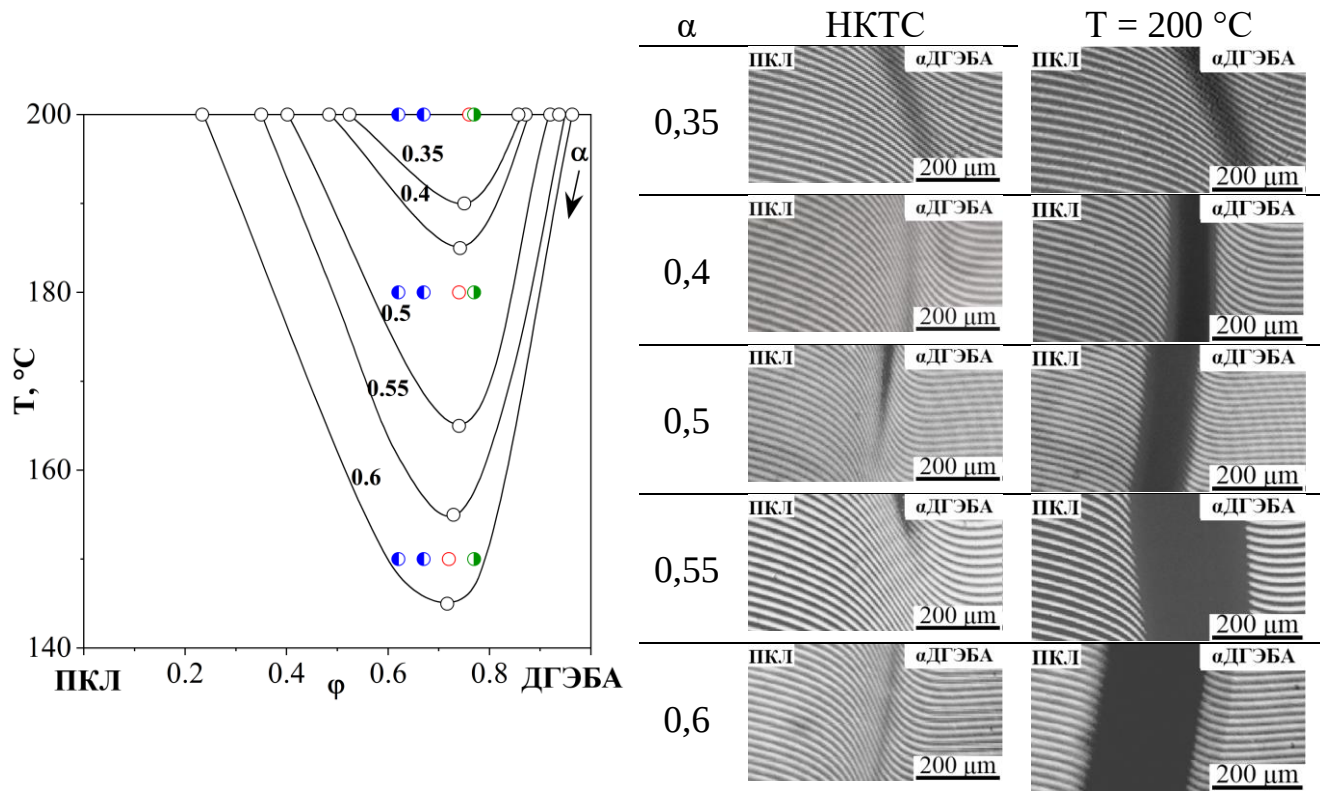
В случае α = 0,4 (рисунок 3.23в) ФГ формируется и при понижении температуры сохраняет свое положении; при этом уменьшается лишь величина концентрационного скачка на концентрационном профиле, соответствующего сужению гетерогенной области ДФС. Подобные изменения связаны с существенным снижением коэффициентов диффузии при степенях конверсии, близких к точке гелеобразования, что обусловлено формированием плотной сетки химических связей, затрудняющей растворение макромолекул термопласта в αДГЭБА.

В системах термопласт–ДГЭБА удаленность критической температуры исходной системы на температурно-концентрационном поле ДФС от

изотермы процесса отверждения определяет, при какой степени конверсии эпоксидных групп начнется фазовый распад. Иначе говоря, чем дальше изотерма отверждения проходит от критической точки, тем более глубокой должна быть конверсия для инициирования расслоения.

С целью определения температурных зависимостей критических параметров отверждающейся системы ($\alpha^{кр}$ и $\varphi^{кр}$) исследована растворимость аддуктов со степенями отверждения от 0,3 до 0,6 в ПКЛ во всем концентрационном диапазоне при температурах от 150 до 200 °С. Построены ДФС аморфного расслоения на разных стадиях химической реакции отверждения (рисунок 3.24). Температурные ограничения при исследовании эволюции фазовой диаграммы обусловлены тем, что системы с $\alpha \leq 0{,}3$, характеризуются фазовыми диаграммами с НКТС >200 °С, находящимися в области термодеструкции ПКЛ [113, 114], а при Т< 140 °С скорость химической реакции отверждения крайне мала. Таким образом, выбранный температурный интервал находится между кинетической доступностью реакции отверждения и термической стабильностью компонентов.

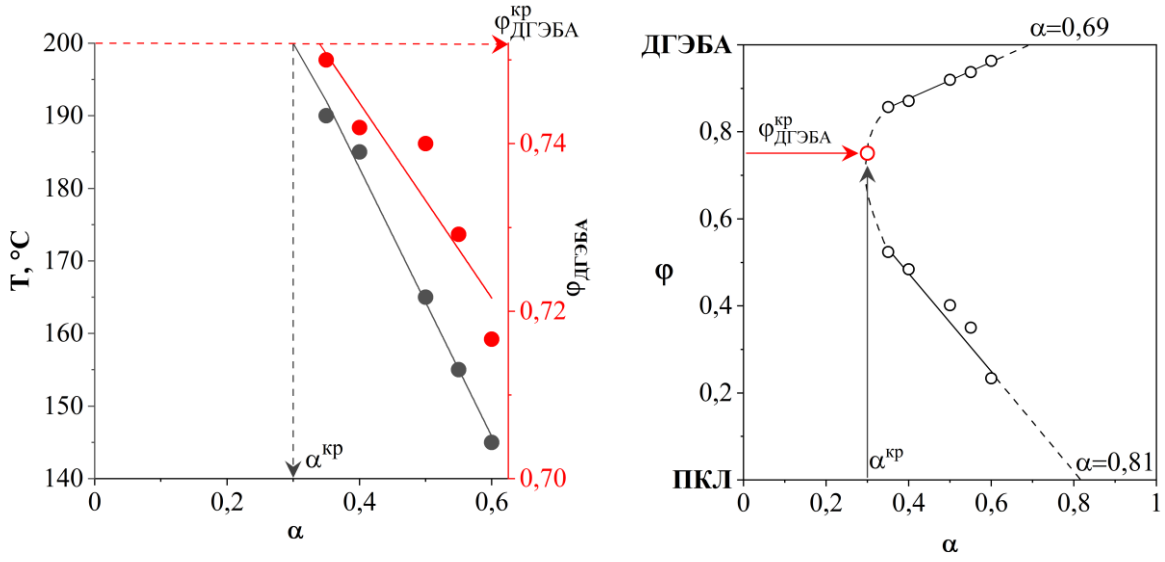
Сканируя систему ПКЛ–αДГЭБА по температуре, фиксируется появление ФГ на концентрационном профиле (рисунок 3.24б), положение которой соответствует критической концентрации купола бинодали на ДФС (рисунок 3.24а). При повышении температуры эксперимента до 200 °С наблюдается расширение гетерогенной области, по положению которой определяются составы сосуществующих фаз. Установлено, что увеличение степени отверждения способствует уширению гетерогенной области и смещению НКТС в область более низких температур.



а б

Рисунок 3.24 – (а) Эволюция ДФС системы ПКЛ– αДГЭБА в процессе химической реакции отверждения. Значения степени конверсии около соответствующих бинодальных кривых; (б) Интерферограммы системы ПКЛ–αДГЭБА. Составы смесей: ○ – определенные методом оптической интерферометрии; ◑ (23 об. %) и ◐ (33, 38 об. %) – симметричные составы по обе стороны от расчетных концентраций

Значения критических температур, концентраций и степеней конверсии, полученные из ДФС, представлены на рисунке 3.25а. Полученные линейные зависимости позволяют определить критическую концентрацию и критическую степень конверсии при заданной температуре отверждения системы. Таким образом, по этим данным можно выбрать концентрацию модификатора для получения отвержденных систем, характеризующихся структурой типа ВПФ, а также оценить степень конверсии начала фазового распада, влияющую на диффузионные константы массопереноса и, следовательно, на размер конечных фазовых структур.



а б

Рисунок 3.25 – (а) Зависимости критических температур и содержания ДГЭБА от степени конверсии; (б) Изотермическое сечение ДФС при различных степенях конверсии для 200 °С

Изменение составов сосуществующих фаз в процессе химической реакции отверждения показано на зависимости полученной при изотермическом сечении ДФС при 200 °С (рисунок 3.25б). Определены критические параметры фазового распада ($\alpha^{кр}$ = 0,3 и $\varphi^{кр}_{ДГЭБА}$ = 0,751) при 200 °С и установлено, что при степени конверсии 0,81 состав сосуществующих фаз приближается к составам, близким к чистым компонентам.

На диаграмме эволюции ДФС в процессе отверждения (рисунок 3.24а) отмечены составы смесей, определенные методом оптической интерферометрии для области обращения фаз при температурах 150, 180 и 200 °С. Для верификации предложенной методики определения критической концентрации, определяющей структуру типа ВПФ в реакто-термопластичных системах, была исследована структура отвержденных систем методом СЭМ.

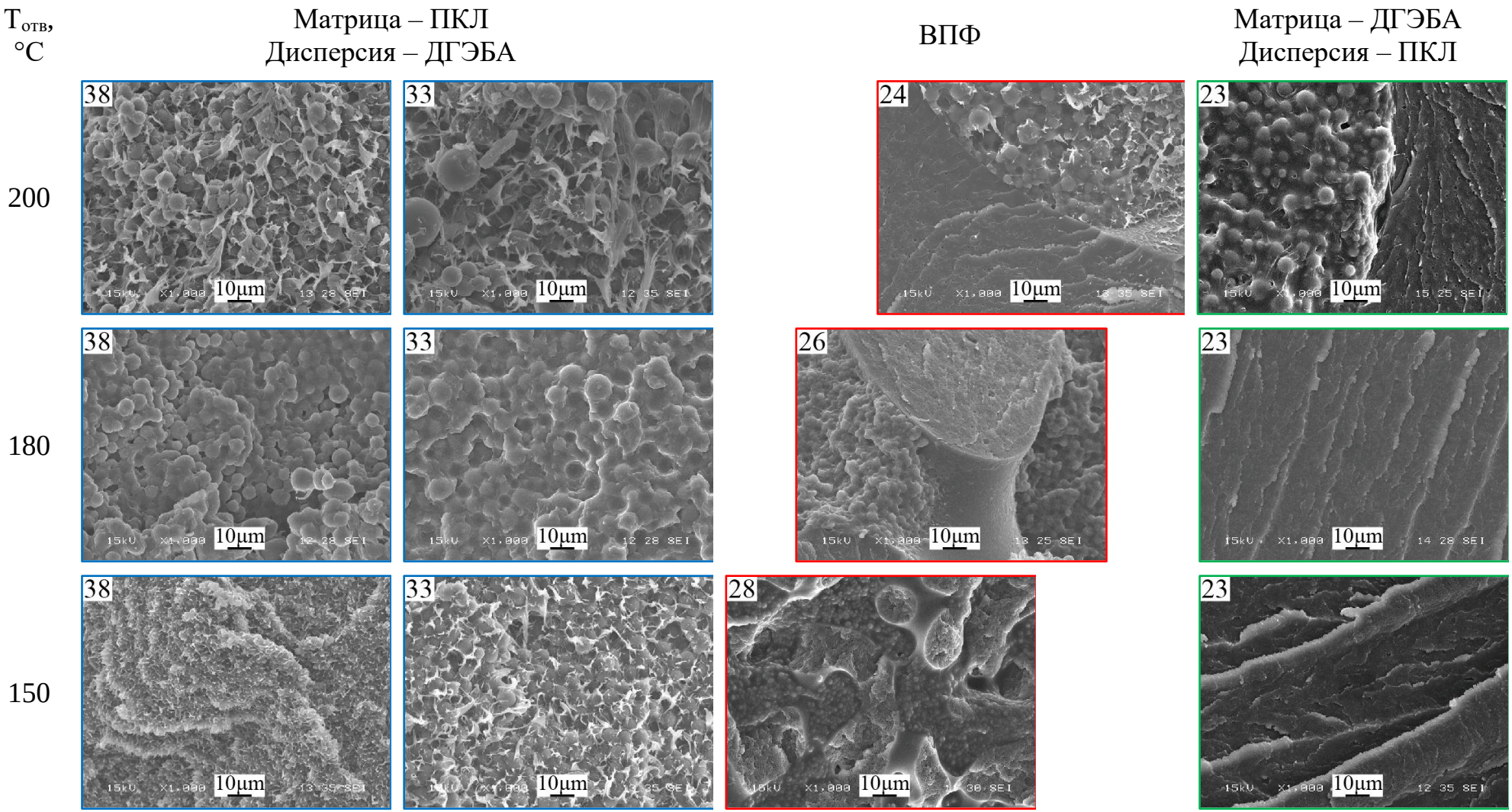


Рисунок 3.26 – СЭМ-изображения фазовой структуры систем ПКЛ–ДГЭБА+ДДС, отвержденных при температурах: 150, 180 и 200 °С. Содержание ПКЛ в смесях указаны на изображениях

Дополнительно подготовленные при тех же температурах отверждения системы с содержанием ПКЛ 33, 38 и 23 об. % исследованы методом СЭМ, чтобы подтвердить, что они характеризуются соответственно структурами типа матрица–дисперсия и матрица–дисперсия с инвертированной фазовой структурой. Эти системы использовались для анализа влияния температуры отверждения на размер фазовых структур. СЭМ-изображения отвержденных композиций представлены в единой кратности увеличения на рисунке 3.26.

Все исследованные смеси характеризуются гетерогенной фазовой структурой. Как и предполагалось, структура смесей с концентрациями компонентов, рассчитанная с помощью метода оптической интерферометрии, сформировавшаяся в результате отверждения, соответствует типу ВПФ. Важно, что соотношение объемных долей непрерывных фаз близко к 50:50. Это свидетельствует о том, что рассчитанные смесевые концентрации действительно соответствуют центру концентрационной области обращения фаз ДФС. Таким образом, экспериментально наблюдаемая морфология подтверждает корректность расчета концентрации компонентов смеси, выполненного с помощью метода оптической интерферометрии.

Качественная идентификация составов сосуществующих фаз смесей ПКЛ–ДГЭБА+ДДС, характеризующихся структурой типа ВПФ, проводилась на системе с содержанием ПКЛ 24 об. % с использованием ИК-спектроскопии (рисунок 3.27) и ЭДС (рисунок 3.29).

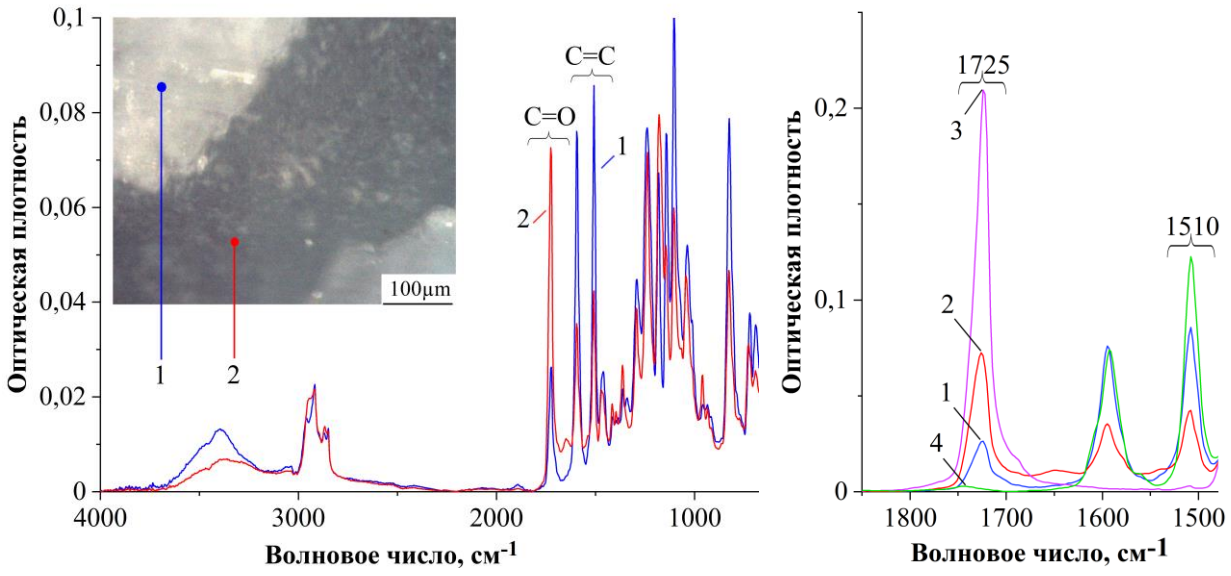


Рисунок 3.27 – ИК-спектр (а) отвержденной при 200 °С системы ПКЛ–ДГЭБА+ДДС с содержанием ПКЛ 24 об. %; (б) фрагмент ИК-спектра 1 – светлая область, 2 – темная область, 3 – спектр чистого ПКЛ, 4 – спектр ДГЭБА отвержденной ДДС

В предварительном эксперименте получены и проанализированы ИК-спектры ПКЛ и ДГЭБА отвержденной ДДС; их фрагменты представлены на рисунке 3.27б (3 и 4 спектры). Эти спектры коррелируют со стандартными спектрами соответствующих полимеров и содержат характеристические полосы поглощения для основных групп связей. Особое внимание уделено тем полосам поглощения, которые отсутствовали в ИК-спектре одного полимера и присутствовали в другом.

Для ПКЛ характерно наличие карбонильной группы С=О и соответствующей ей интенсивной полосы поглощения при 1725 $см^{-1}$. Для ИК-спектра ДГЭБА+ДДС характерно наличие полос, связанных с колебаниями двойных связей С=С ароматического кольца при 1596 и 1510 $см^{-1}$.

На рисунке 3.27а представлена оптическая микрофотография системы ПКЛ–ДГЭБА+ДДС с содержанием ПКЛ 24 об. %, полученная на ИК-микроскопе, с двумя фрагментами непрерывных фаз и соответствующие им ИК-спектры (синий спектр 1 – для светлой области; красный спектр 2 – для

темной). Оба спектра смеси (спектры 1 и 2) содержат как полосы поглощения карбонильной группы ПКЛ, так и полосы, характерные для ароматического кольца ДГЭБА. Однако интенсивности этих полос существенно различаются для разных областей.

Так, в темной области (спектр 2) преобладает интенсивная полоса при 1725 $см^{-1}$ и полосы малой интенсивности в диапазоне 1600-1500 $см^{-1}$, тогда как в светлой области (спектр 1), напротив, интенсивность пика при 1725 $см^{-1}$ значительно ниже, а полосы при 1596 и 1510 $см^{-1}$ выражены сильнее. Это позволяет заключить, что темная область обогащена ПКЛ, тогда как светлая область характеризуется его пониженным содержанием и повышенной долей эпоксида.

Помимо качественной идентификации состава сосуществующих фаз в области фазовой инверсии получена спектральная карта распределения характеристического излучения, соответствующего карбонильной группы C=O ПКЛ (1725 $см^{-1}$) (рисунок 3.28).

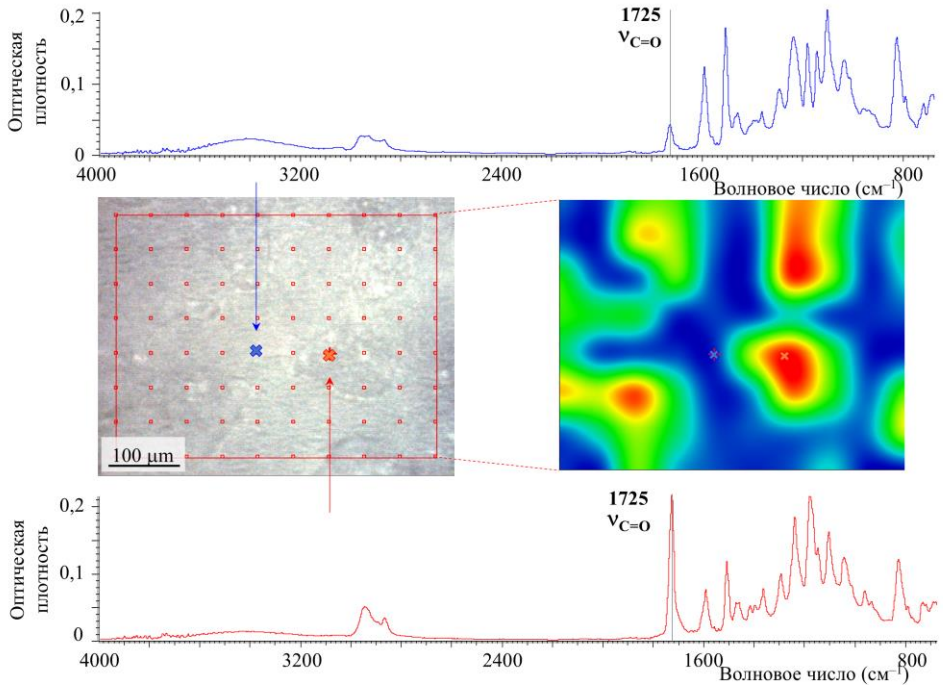


Рисунок 3.28 – ИК-спектры и спектральная карта отвержденной при 180 °С смеси ПКЛ–ДГЭБА+ДДС с содержанием ПКЛ 26 об. %

Непрерывная фаза, обозначенная синим цветом, имеет низкую концентрацию карбонильных групп, что говорит о ее обогащении эпоксидом. В ней не идентифицируется дисперсная фаза, обогащенная ПКЛ, выявленная методом СЭМ, что связано с ее малыми размерами. Вторая непрерывная фаза, напротив, обогащена ПКЛ и имеет широкое распределение его концентраций (цвет, отражающий интенсивность характеристического излучения, от зеленого до красного). Это подтверждает, что состав данной фазы соответствует левой ветви бинодали (рисунок 3.24) и включает в себя матрицу, обогащенную ПКЛ, и крупные дисперсные фазы, обогащенные эпоксидом.

Также с помощью ЭДС подтвержден состав сосуществующих непрерывных фаз по соотношению интенсивностей характеристических Kα-линий кислорода и серы (рисунок 3.29).

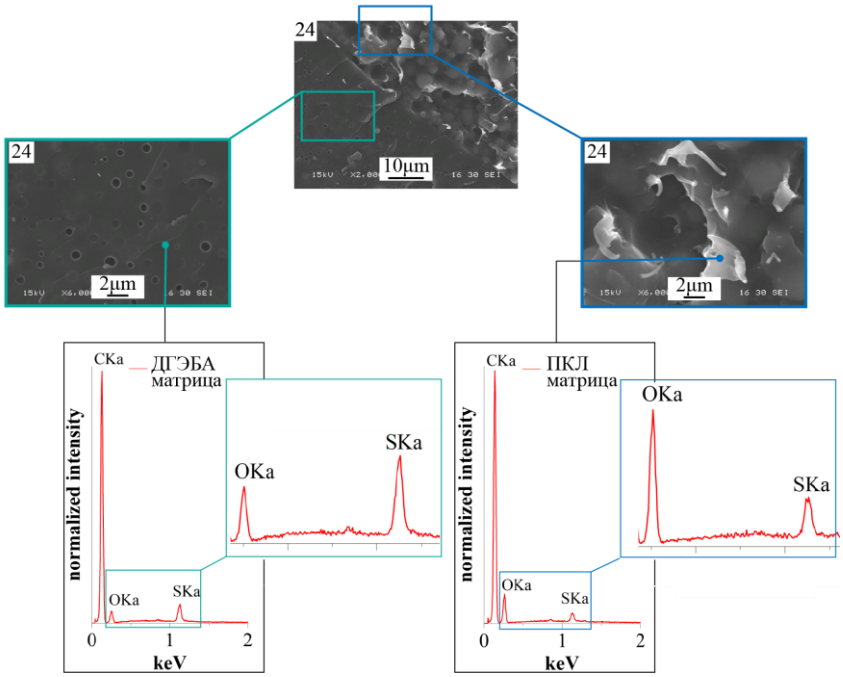


Рисунок 3.29 – СЭМ-изображение фазовой структуры отвержденной системы ПКЛ–ДГЭБА+ДДС при 200 °С с содержанием ПКЛ 24 об. % и ЭДС спектры с площади

Видно, что непрерывная фаза с размерами дисперсных структур не более 1 мкм, обогащена эпоксидом, так как интенсивность Kα-линии серы превосходит линию кислорода. Напротив, матрица фазы с дисперсными

частицами более 3 мкм обогащена ПКЛ, так как интенсивность Kα-линии серы кратно меньше интенсивности линии кислорода.

Совокупность экспериментальных данных СЭМ-изображений, ЭДС, ИК-спектров и ИК-картирования подтверждает формирование структуры типа ВПФ в системах ПКЛ–ДГЭБА+ДДС с содержанием ПКЛ 28, 26 и 24 об. %.

3.2.2 Эволюция фазовой морфологии в области обращения фаз системы ПКЛ–ДГЭБА+ДДС

Важно, что отверждение системы одной концентрации при различных температурах может приводить к формированию различных типов фазовых структур, например, для концентрации 23 об. % на рисунке 3.27. Этот эффект обусловлен эволюцией ДФС, инициированной химической реакцией отверждения. Согласно теории полимерных растворов Флори–Хаггинса, купол бинодали в процессе отверждения расширяется по шкалам концентрации и температуры и смещается в область растворов, обогащенных более низкомолекулярным компонентом, то есть в сторону термопласта, так как эффективная молекулярная масса реактопласта постоянно увеличивается (рисунок 3.30).

Таким образом, в процессе отверждения фигуративная точка с концентрацией 23 об. % при пересечении куполом бинодали изотермы 200 °С окажется в области обращения фаз ДФС, что приведет к формированию структуры типа ВПФ. При отверждении той же системы при температуре 180 °С привело бы к пересечению изотермы правой ветвью бинодали и, как следствие, формированию структуры типа матрица–дисперсия. Отверждение при 150 °С также сопровождается формированием структуры типа матрица–дисперсия, при этом различие между структурами, полученными при 150 и 180 °С, заключается в соотношении объемных долей формирующихся фаз. Данные выводы подтверждаются СЭМ-изображениями, представленными на рисунке 3.26.

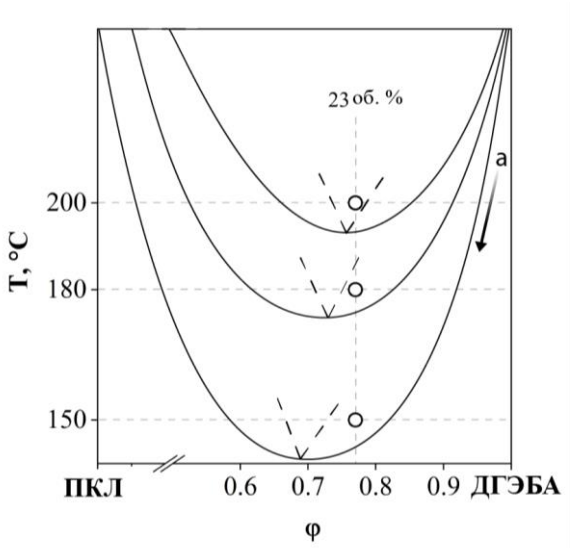


Рисунок 3.30 – Эволюция ДФС системы ПКЛ–ДГЭБА+ДДС при отверждении, иллюстрирующая различия в типах фазовых структур систем, отвержденных при различных температурах. Пунктирными линиями показана зона формирования ВПФ

Необходимо отметить, что конечная фазовая структура в отвержденной композиции не всегда определяется областью фазовой диаграммы, в которую попадает фигуративная точка при пересечении изотермы бинодальной кривой. Если процесс фазового распада начинается при низких степенях конверсии и, соответственно, при высоких значениях коэффициентов взаимодиффузии, то смещение купола бинодали по шкале концентраций может приводить к изменению типа фазовой структуры за счет перехода фигуративной точки из одной области ДФС в другую. Подобная эволюция фазовой структуры в процессе отверждения исследуемой системы изучалась *in situ* на оптическом микроскопе при температуре 200 °С для концентраций 22, 24 и 26 об. %, находящихся внутри и около области обращения фаз (рисунок 3.31).

Установлено, что при всех исследованных концентрациях даже при оптическом увеличении фазовая структура на начальной стадии мелкодисперсная, что хорошо согласуется со спинодальным механизмом фазового распада в области лабильных растворов ДФС [115–117].

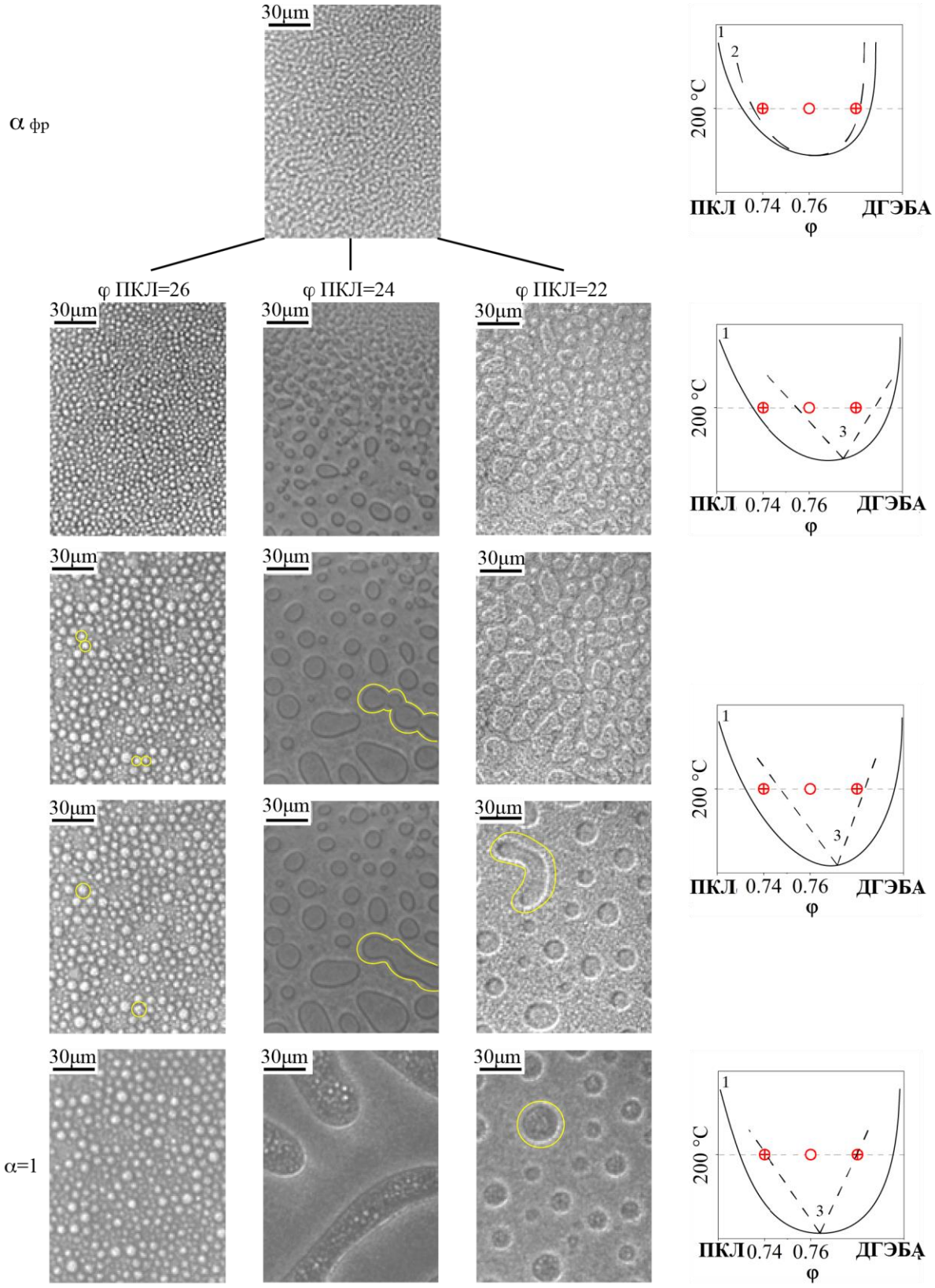


Рисунок 3.31 – Оптические микрофотографии отверждения смеси ПКЛ–ДГЭБА+ДДС при 200 °С с содержанием ПКЛ: 22, 24, 26 об. % и соответствующие им модельные ДФС, где 1 – бинодальная кривая, 2 – спинодальная кривая, 3 – область обращения фаз

С увеличением степени конверсии дисперсные фазы эволюционируют в более крупные образования, которые затем могут сливаться или растворяться в зависимости от перемещения купола бинодали относительно рассматриваемых фигуративных точек. Конечная фазовая структура, полученная в результате *in situ* исследования методом оптической микроскопии, хорошо согласуется с соответствующими СЭМ-изображениями (рисунок 3.26). Таким образом, эмпирически установлено, что в узкий диапазон концентраций по ПКЛ от 23 до 25 об. % (3 об. %) укладывается вся область, в которой формируется конечная структура типа ВПФ.

Для детального изучения морфологических особенностей при переходе в область ВПФ и для точного определения размеров этой области готовились смеси с шагом по концентрации ПКЛ в 1 об. % и отверждались при 200 °С (рисунок 3.32).

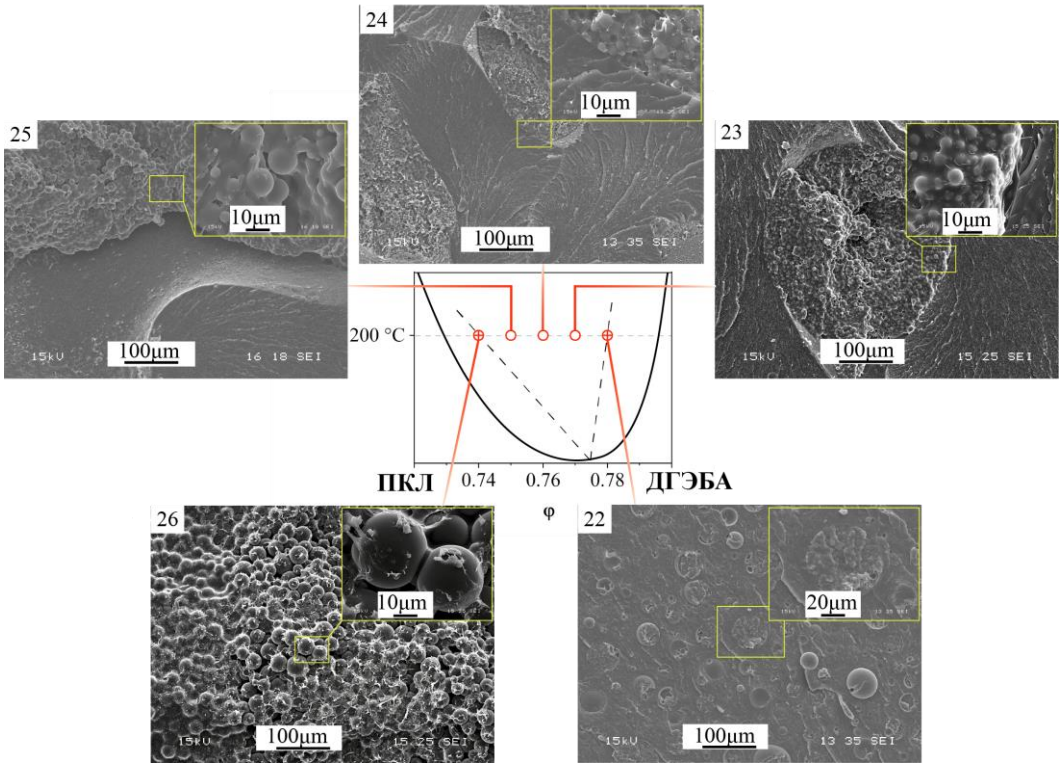


Рисунок 3.32 – Фазовая структура отвержденных систем ПКЛ–ДГЭБА+ДДС при температуре 200 °С с содержанием ПКЛ: 22, 23, 24, 25 и 26 об. %
Точками ⊕ обозначены концентрации, граничащие с областью, где формируются ВПФ

На рисунке 3.32 представлены СЭМ-изображения, характерные для области, где формируются ВПФ и граничащих с ней концентрационных областей, что позволяет наглядно проследить формирование структуры ВПФ и ее эволюцию при малых изменениях состава.

Рассчитанные из СЭМ-изображений объемные доли фаз, обогащенных ДГЭБА, а для области с инвертированной фазовой структурой – ПКЛ, нанесены на концентрационную зависимость (рисунок 3.33).

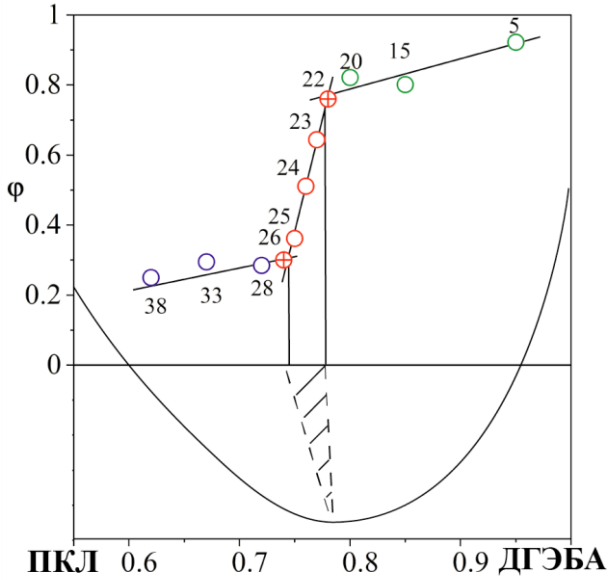


Рисунок 3.33 – Концентрационная зависимость объемной доли ДГЭБА и ПКЛ, определенной по СЭМ-изображениям отвержденной при 200 °С системы ПКЛ–ДГЭБА+ДДС. На графике точками обозначены объемные доли фаз систем, концентрации которых: ⊕ – граничат с областью формирования ВПФ, ○ – находятся в области формирования ВПФ, ○ – находятся в инвертированной области матрица–дисперсия ДФС, ○ – находятся в области ДФС матрица–дисперсия

По пересечению касательных определены концентрации, ограничивающие область формирования ВПФ в отвержденной при 200 °С системе. Полученные из количественного анализа СЭМ-изображений систем в широком концентрационном диапазоне пограничные значения концентраций области обращения фаз совпали со значениями, определенными

на основании качественного анализа микрофотографий некоторых систем (рисунок 3.26). Необходимо отметить, что снижение температуры отверждения с 200 до 150 °С смещает данную зону в область концентрированных по термопласту растворов (на ~ 4 об. %) согласно данным, представленным на рисунке 3.26, что демонстрирует чувствительность формирования ВПФ к условиям термического отверждения.

СЭМ-изображения, представленные на рисунке 3.32, позволили смоделировать эволюцию фазовой структуры при плавном изменении концентрации компонентов. Однако в реальных условиях невозможно проследить изменение фазовой структуры с ростом или снижением концентрации модификатора в ходе химической реакции отверждения.

В области, характеризующейся структурой типа матрица–дисперсия с включениями, обогащенными ПКЛ, при приближении концентрации к области обращения фаз (φПКЛ 22 об. %) дисперсии становятся крупными и в них выявляется более мелкая дисперсная фаза (структура типа «малина»), по данным ЭДС обогащенная эпоксидным олигомером (рисунок 3.34).

Данные оптической микроскопии подтверждают, что эта мелкая фаза формировалась на начальной стадии фазового распада по спинодальному механизму, характерному для области обращения фаз и ближайших к ней зон. Дальнейшее увеличение концентрации ПКЛ 23–25 об. % приводит к росту размеров фаз и искажению их круглой в сечении формы, обогащенной ПКЛ и содержащей внутри мелко дисперсную фазу, обогащенную эпоксидом. Также меняется объемное соотношение фаз в сторону увеличения объемной доли фаз, обогащенных ПКЛ.

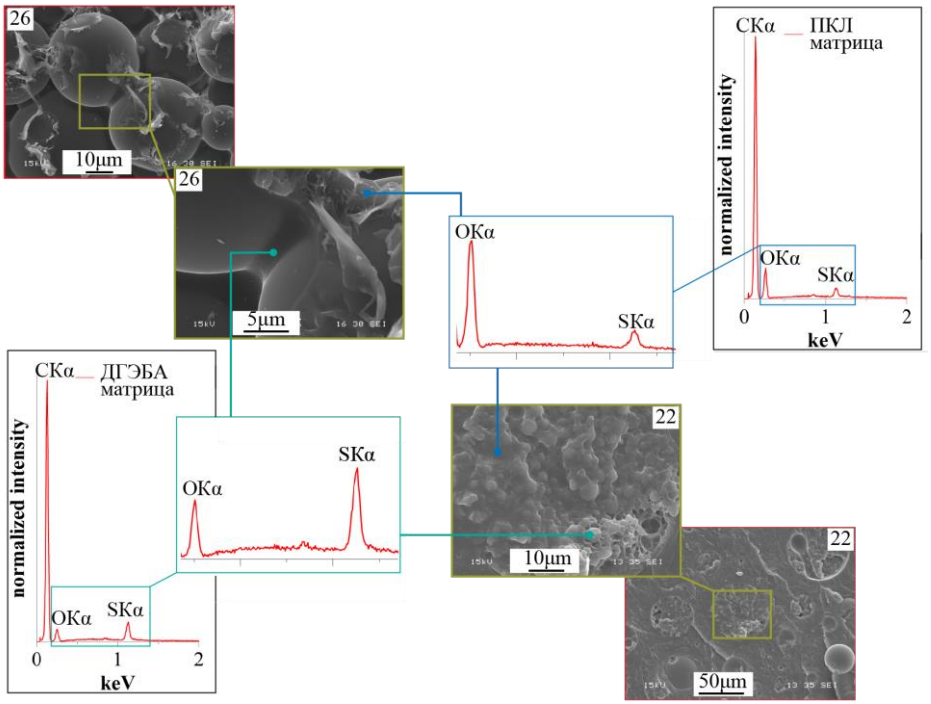


Рисунок 3.34 – СЭМ-изображение фазовой структуры отвержденной системы ПКЛ–ДГЭБА+ДДС при 200 °С с содержанием ПКЛ 22 и 26 об. % и спектры ЭДС в точках

Интересно выглядит эволюция уменьшающейся по объему фазы, обогащенной эпоксидом, при выходе системы по концентрации из области ВПФ (φ ПКЛ 26 об. % рисунок 3.33). Протяженная эпоксидная фаза эволюционирует в сферические частицы, покрывающиеся тонким слоем термопласта. На промежуточной стадии между сферическими частицами формируются «мостики» из эпоксида, которые затем исчезают, приводя к формированию равномерной дисперсии сферической формы, обогащенной эпоксидом и покрытой непрерывной матрицей, обогащенной ПКЛ (рисунок 3.32).

Снижение концентрации термопласта ведет к обратным процессам согласно предложенной модели эволюции фазовой структуры, модифицированной термопластом отверждающейся системы. На рисунке 3.35 представлена схема эволюции фазовой структуры отвержденной реакто-термопластичной системы при различных концентрациях термопласта.

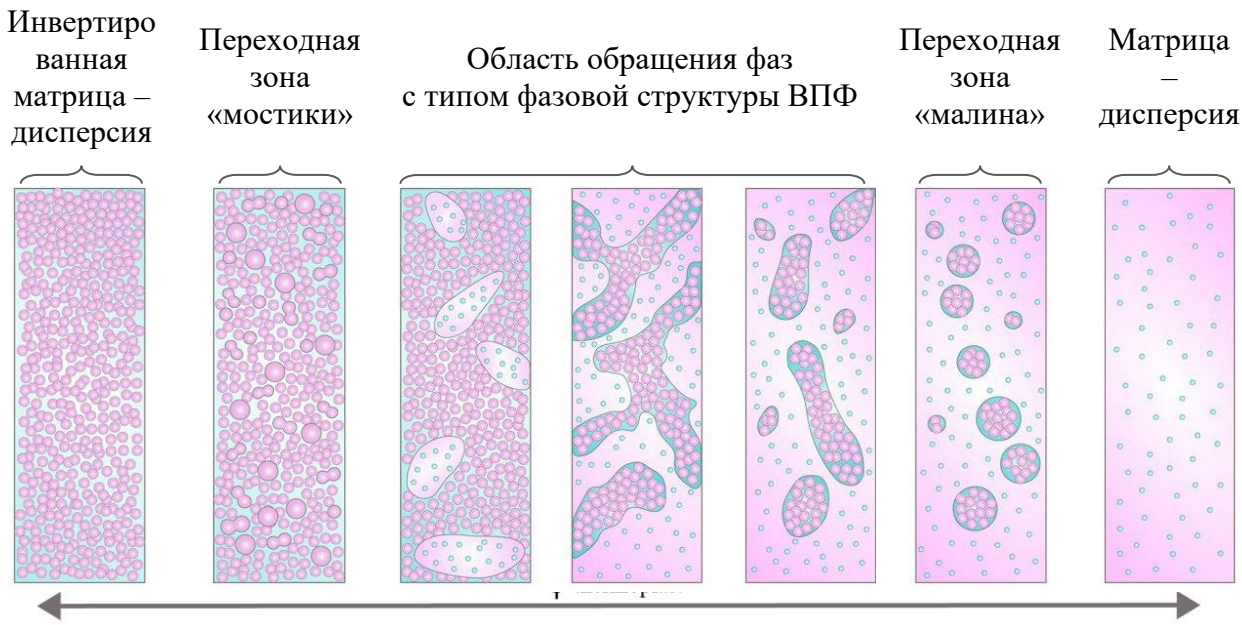


Рисунок 3.35 – Модельная эволюция фазовой структуры при изменении концентрации компонентов

Эта схема наглядно демонстрирует взаимосвязь концентрации компонентов и морфологии фаз, что важно для целенаправленного управления структурой и физико-механическими свойствами композиций.

3.2.3 Прогнозирование размеров фаз в системе ПКЛ–ДГЭБА+ДДС

Важным параметром фазовой структуры отвержденной композиции, влияющим на ее физико-механические свойства, является размер структурных элементов. На основании СЭМ-изображений систем с различным соотношением компонентов, отвержденных при исследуемых температурных режимах, получены корреляционные зависимости, связывающие количество модификатора и температуру отверждения с размерами конечных фазовых структур. При анализе морфологии системы типа ВПФ не учитывались, так как размеры фаз в них отличаются от размеров фаз в структурах типа матрица–дисперсия на несколько порядков. Изображения анализировались с использованием программного пакета FIJI [118]. На рисунке 3.36 представлены гистограммы распределения частиц по размерам (РЧР).

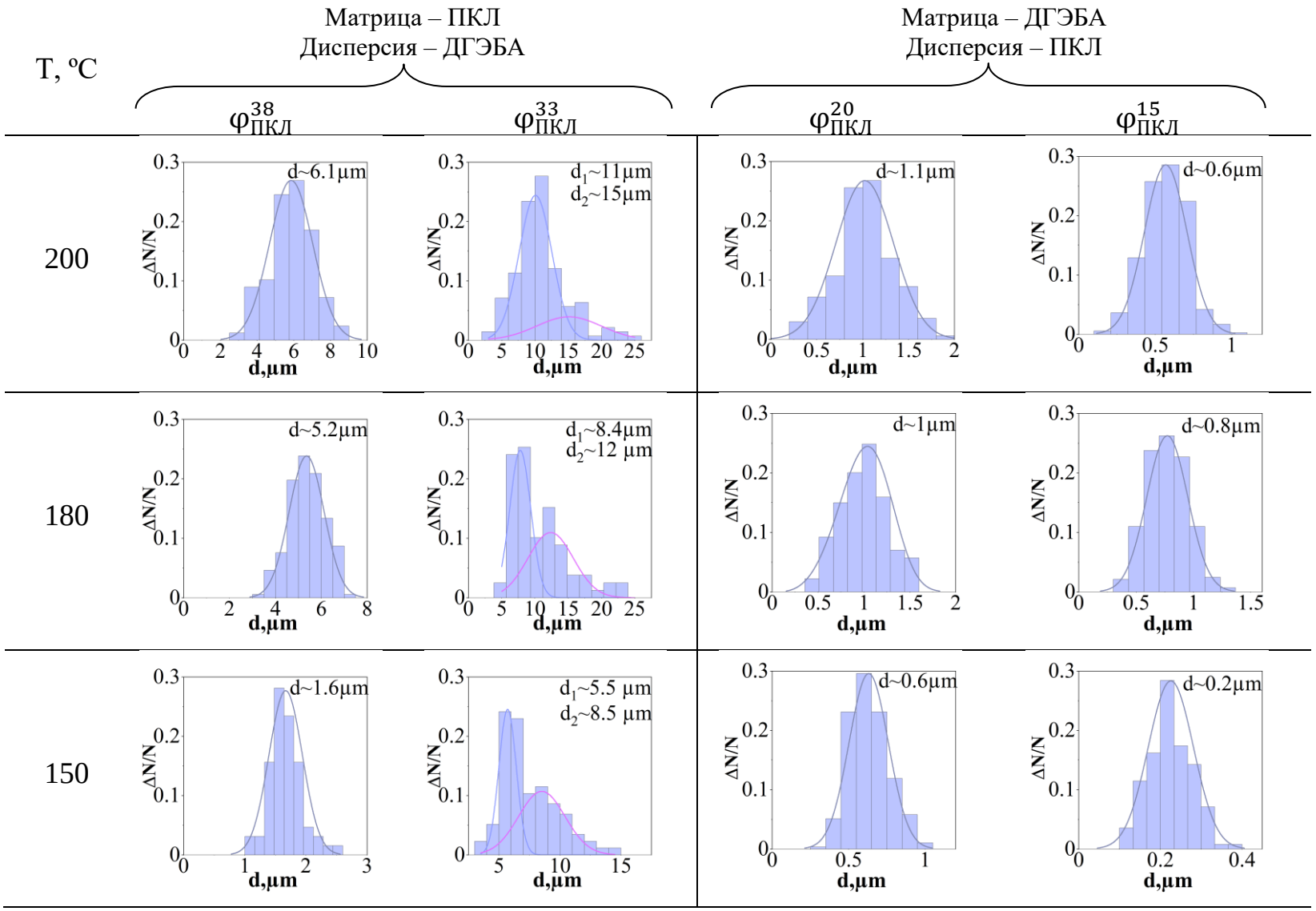


Рисунок 3.36 – Распределение размеров дисперсной фазы отвержденной системы ПКЛ–ДГЭБА+ДДС с содержанием ПКЛ: 15, 20, 33 и 38 об. %. Средний диаметр частиц указан на рисунках

Установлено, что в системе преобладает унимодальное распределение размеров дисперсной фазы, а размеры дисперсных фаз, обогащенных ПКЛ ($\varphi^{ПКЛ}$ 20 и 15 об. %) и ДГЭБА ($\varphi^{ПКЛ}$ 33 и 38 об. %), отличаются примерно на один порядок. Это объясняется различной макромолекулярной подвижностью компонентов, показанной ранее на неотвержденной системе ПКЛ–ДГЭБА (раздел 3.1.2). Диффузионная подвижность ПКЛ в области концентрированных по ДГЭБА растворов ниже, чем подвижность ДГЭБА в области концентраций, характеризующихся инвертированной фазовой структурой. Следовательно, значения коэффициентов взаимодиффузии, определяющих массоперенос при фазовом распаде, инициированном химической реакцией отверждения, объясняют более крупный размер фазовых частиц, обогащенных ДГЭБА.

Снижение концентрации компонента в системе, преобладающего в составе дисперсной фазы, приводит к уменьшению ее размеров. Другой причиной такого влияния концентрации на размеры дисперсных фаз является расширение гетерогенной области фазовой диаграммы в процессе отверждения. Таким образом, инициирование фазового распада в системах $\varphi^{ПКЛ}$ 15 и 38 об. % происходит при более высоких степенях конверсии и, как следствие, более низких коэффициентах взаимодиффузии, затрудняющих массоперенос при выравнивании системой состава сосуществующих фаз до равновесного.

Факт меньшего изменения размеров дисперсной фазы, обогащенной термопластом, объясняется положением бинодальной кривой ДФС системы в процессе отверждения. Купол бинодали ассиметричен и смещен в сторону растворов концентрированных по ДГЭБА в полном соответствии с теорией полимерных растворов. В этой связи с ростом степени конверсии расширение гетерогенной области в большей степени реализуется за счет смещения левой ветви бинодали, определяющей состав дисперсной фазы, обогащенной ПКЛ.

Особенностью структурообразования систем с инвертированной фазовой структурой с включениями, обогащенными ДГЭБА, является

формирование бимодального распределения фазовых структур. Данная особенность структурообразования проявляется у систем близких по концентрации к системам со структурой типа ВПФ и обусловлена началом фазового распада при низких степенях конверсии и высоких коэффициентах диффузии, что способствует формированию крупных фазовых частиц наряду с более мелкими на поздних стадиях отверждения. Мелкие фазовые структуры, обогащенные ДГЭБА, формируются у систем с более высокой концентрацией термопласта, что является следствием расширения гетерогенной области ДФС при отверждении и инициирования фазового распада на поздних стадиях химической реакции.

При анализе влияния температуры отверждения на размеры формирующихся фазовых структур необходимо учитывать степень конверсии начала фазового распада и скорость химической реакции, являющейся функцией температуры. Так как система ПКЛ–ДГЭБА+ДДС характеризуется аморфно-кристаллической ДФС с НКТС, пересечение изотермы отверждения 150 °С происходит на более поздней стадии реакции и, следовательно, при более низких коэффициентах диффузии, чем пересечение изотермы 200 °С. Это согласуется с данными распределения размеров дисперсной фазы, где снижение температуры отверждения сопровождается уменьшением размера фазовых частиц.

На основании средних диаметров дисперсных фаз для систем с различным соотношением компонентов, отвержденных при 150, 180 и 200 °С (рисунок 3.36), и зависимости, представленной на рисунке 3.24а, определено влияние степени конверсии начала фазового распада на размер дисперсных фазовых структур в отвержденных композициях при различных концентрациях компонентов в гомогенном растворе (рисунок 3.37).

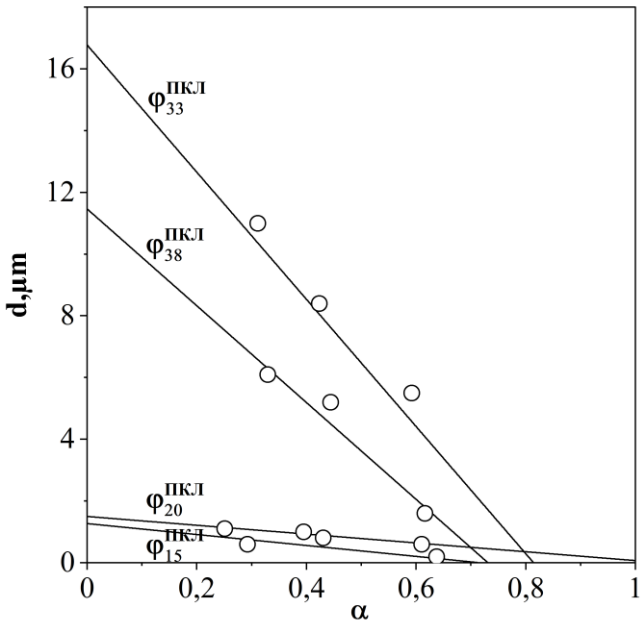


Рисунок 3.37 – Зависимость размера сформированных дисперсных фаз от степени конверсии начала фазового распада. Содержание ПКЛ: 15, 20, 33, 38 об. %

Полученная зависимость позволяет прогнозировать размеры фазовых структур для систем, характеризующихся структурой типа матрица–дисперсия. Обобщая данные, можно прогнозировать, что у систем с концентрацией ПКЛ не более 20 об. % формируются обогащенные термопластом дисперсные частицы с размерами не более 2 мкм. Снижение температуры отверждения и концентрации термопласта приведет к уменьшению размеров фазовых частиц. При переходе к системам с инвертированной фазовой структурой ($\varphi^{ПКЛ} > 26$ об. %) формируются крупные фазы, на размер которых помимо концентрации ПКЛ влияет степень конверсии начала фазового распада, то есть удаленность критической температуры неотвержденной системы от температуры отверждения. Снижение температуры отверждения и, как следствие, возрастание степени конверсии начала фазового распада, ведет к снижению размеров дисперсных фазовых структур.

3.2.4 Прогнозирование состава сосуществующих фаз в системе ПКЛ–ДГЭБА+ДДС

Выше были определены качественные параметры и их количественные закономерности, влияющие на тип фазовой структуры и размеры структурных элементов, формирующихся при отверждении реакто-термопластичной системы. В процессе отверждения бинодальная кривая ДФС расширяется по шкалам концентраций и температур, а коэффициенты взаимодиффузии снижаются. Так как формирование фаз при попадании фигуративной точки системы в гетерогенную область ДФС зависит от макромолекулярной подвижности компонентов, принципиальное значение имеет степень конверсии завершения химической реакции в модифицированной системе и состав сосуществующих фаз, зафиксированных в отвержденной структуре.

С целью определения конечной степени конверсии исследованы смеси ПКЛ–ДГЭБА+ДДС с содержанием ПКЛ 50–90 об. % с шагом в 10 об. % СЭМ-изображение отвержденных систем представлены на рисунке 3.38.

Анализ концентрированных по термопласту отвержденных систем показал, что регулярные фазовые частицы в системах с содержанием ПКЛ 90 и 80 об. %. отсутствуют. Напротив, система с 50 об. % ПКЛ характеризуется гетерогенной фазовой структурой типа матрица–дисперсия с объемной долей дисперсной фазы 0,24. Эта информация позволяет с хорошей точностью по правилу «рычага» [119] определить состав матрицы, который характеризуется левой ветвью бинодали. Точность определения состава обусловлена асимметрией бинодальной кривой ($\varphi^{кр}_{ДГЭБА}$ = 0,751 при 200 °С) и прижатой к температурной оси правой ветви бинодали. Этот алгоритм применен и к другим гетерогенным системам с инвертированной фазовой структурой матрица-дисперсия.

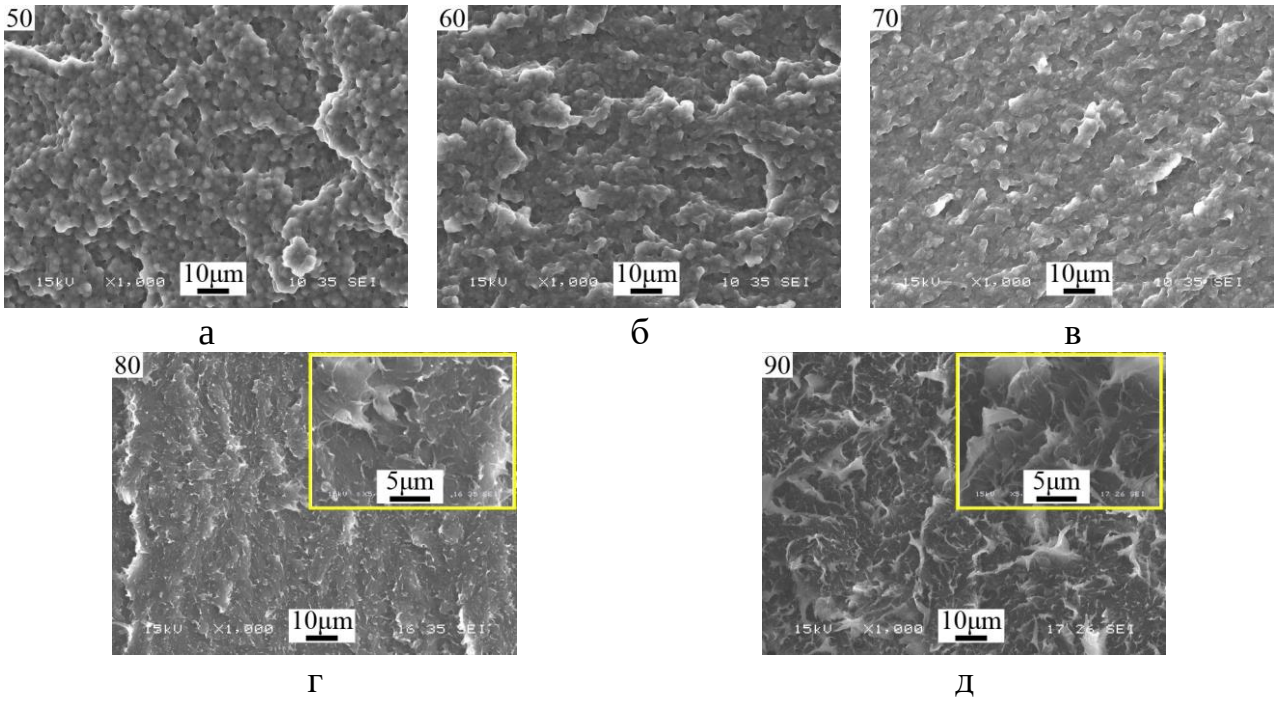


Рисунок 3.38 – СЭМ-изображения фазовой структуры отвержденных систем ПКЛ–ДГЭБА+ДДС при 200 °С. Содержание ПКЛ в смесях указаны на изображениях

Таким образом, система ПКЛ–ДГЭБА+ДДС с концентрацией ПКЛ 50, 60 и 70 об. % характеризуется составом дисперсной фазы близким к чистому ДГЭБА и составом матрицы 64, 69 и 78 об. % ПКЛ, соответственно. Положение левой ветви бинодали не достигает системы с концентрацией ПКЛ 80 об. % что подтверждает данные СЭМ-изображений о гомогенности систем с содержанием ПКЛ 80 об. % и более (рисунок 3.38г, д). Концентрационная зависимость степени конверсии, соответствующей составу фазы, обогащенной термопластом, отвержденной при 200 °С системы, определялась по данным интерферометрии смесей ПКЛ с аддуктами (рисунок 3.25б).

Обобщенные данные состава и степени конверсии отвержденных матриц в зависимости от концентрации исходных компонентов в системе ПКЛ–ДГЭБА+ДДС представлены на рисунке 3.39 и таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Обобщенные данные состава фазы, обогащенной ПКЛ и степеней конверсии отвержденных систем ПКЛ–ДГЭБА+ДДС от концентрации исходных компонентов

ПКЛ–ДГЭБА+ДДС $\varphi^{ПКЛ}$, об. %	α	$\varphi_{ДГЭБА}$, об.д.	$\varphi_{ПКЛ}$, %	α
	начало формирования фаз (из прямой 4 рисунок 3.39)	из СЭМ-изображений	расчет по правилу «рычага»	фиксация структуры (из прямой 4 рисунок 3.39)
50 (○)	0,39	0,238	64 (1)	0,52
60 (△)	0,48	0,130	69 (2)	0,56
70 (▽)	0,56	0,118	78 (3)	0,63
80 (●)	0,65	0	-	-

С ростом концентрации термопласта в системе увеличивается степень конверсии эпокси-групп в матрице, обогащенной термопластом, что объясняется сохранением диффузионной подвижности благодаря пластификации системы термопластом. В системах с 80 об. % ПКЛ фазовый распад не наблюдается, а диффузионные затруднения наступают при степени конверсии эпокси-групп 0,65 согласно схеме (рисунок 3.39).

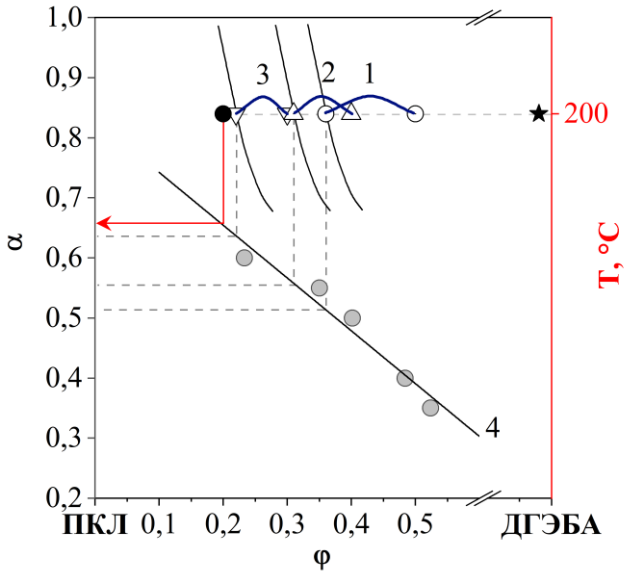


Рисунок 3.39 – Обобщенные данные состава фазы обогащенной ПКЛ и степеней конверсии отвержденных систем от концентрации исходных

компонентов в системе ПКЛ–ДГЭБА+ДДС 50 (○), 60 (△), 70 (▽) и 80 об. % (●). ★ – фиксированный состав фазы обогащенной ДГЭБА 2 об. % 1, 2, 3 – канода, соответствующая объемной доле фазы, обогащенной ДГЭБА. 4 – концентрационная зависимость степени конверсии отвержденной системы

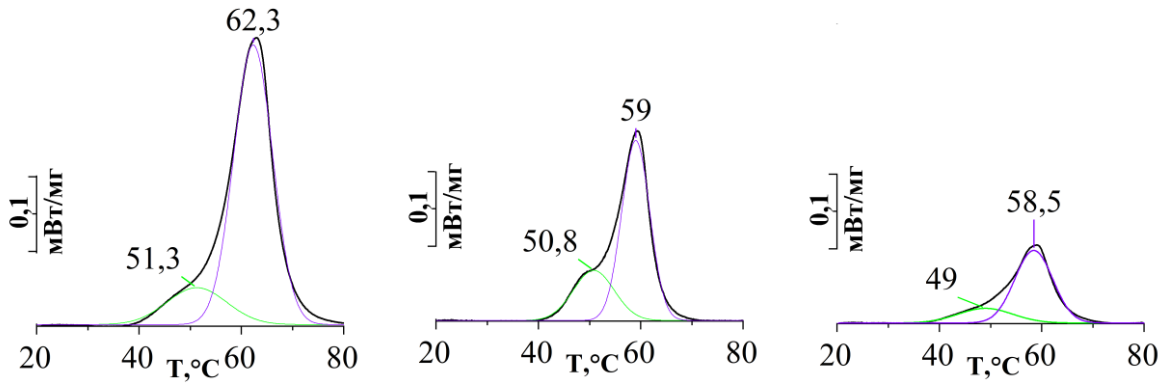
Таким образом, концентрация ПКЛ выше 80 об. % обеспечивает гомогенность системам после отверждения, а ниже – гетерогенность структуры. Также следует, что в зависимости от концентрации исходных компонентов конечная фазовая структура будет характеризоваться как различными составами сосуществующих фаз, так и различной плотностью сшивки систем, что отразится на физико-механических свойствах.

Дополнительно была оценена фазовая природа сосуществующих фаз по содержанию в них кристаллизующихся структур. Для различных составов отвержденной системы ПКЛ–ДГЭБА+ДДС, с разным типом фазовых структур: матрица обогащена ДГЭБА с включениями обогащенными ПКЛ, матрица – ПКЛ с включениями – ДГЭБА, совместно сосуществующие взаимопроникающие (непрерывные) матрицы – ПКЛ и ДГЭБА, получены термограммы ДСК (рисунок 3.40).

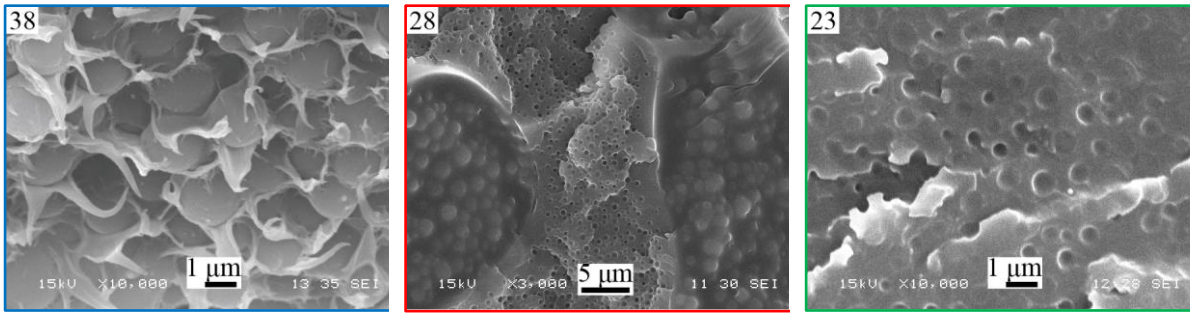
Наибольшие различия в фазовых переходах наблюдаются при температуре отверждения 150 ºС, когда формирование фазовых структур начинается при большей степени конверсии и меньшей скорости химической реакции по сравнению со 180 и 200 ºС.

Установлено, что все системы характеризуются двумя пиками плавления, что свидетельствует о наличии кристаллических структур в обеих сосуществующих фазах исследуемых систем (рисунок 3.40а). Значения максимумов температур плавления ($T_{пл}$), а также линия ликвидус исходной неотвержденной системы представлены на температурно-концентрационном поле ДФС (рисунок 3.40в).

а



б



в

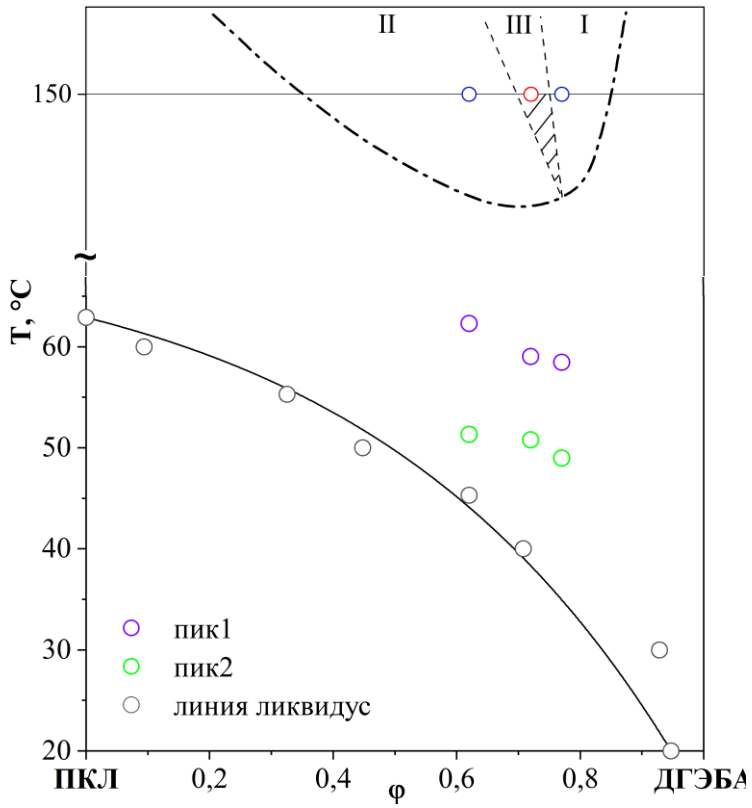


Рисунок 3.40 – (а) Термограммы ДСК отвержденных при 150 °С смесей ПКЛ–ДГЭБА+ДДС с содержанием ПКЛ: 23, 28, 38 об. %; (б) Морфология смеси ПКЛ–ДГЭБА+ДДС с содержанием ПКЛ: 23, 28, 38 об. %; (в) Обобщенная ДФС системы ПКЛ–ДГЭБА+ДДС. Области: I – матрица-дисперсия, II – инверсия фаз, III – обращения фаз. Точками отмечены температуры плавления отвержденных смесей ПКЛ–ДГЭБА+ДДС с

содержанием ПКЛ: 23, 28, 38 об. %, а также линия ликвидус соответствующая растворам–расплавам смеси ПКЛ–ДГЭБА

Полученные значения температур плавления позволяют оценить количественное содержание кристаллизующегося термопласта в фазе и приведены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Значения температур плавления и энтальпии для смеси ПКЛ–ДГЭБА+ДДС отвержденной при 150 °С

	$\varphi_{ПКЛ}^{38}$ (ΔH=26,68 Дж/г)		$\varphi_{ПКЛ}^{28}$ (ΔH=14,18 Дж/г)		$\varphi_{ПКЛ}^{23}$ (ΔH=7,35 Дж/г)	
	пик 1	пик 2	пик 1	пик 2	пик 1	пик 2
$T_{пл}$, °С	62,3	51,3	59	50,8	58,5	49
ΔH, Дж/г	21,32	5,36	7,92	6,26	5,36	1,99

Для инвертированной фазовой структуры типа матрица–дисперсия (содержанием ПКЛ 38 об. %) $T_{пл}$ = 62,6 ºС близка к пику температуры плавления чистого ПКЛ (62,9 ºС), так как матрицей преимущественно будет ПКЛ. Второй пик свидетельствует о том, что дисперсная сферическая фаза, обогащенная реактопластом, содержит в себе и термопластичный компонент. Для систем с содержанием ПКЛ 28 об. % (структура ВПФ) на термограмме наблюдается более выраженное левое плечо, связанное с дисперсной фазой, обогащенной ПКЛ внутри непрерывной фазы ДГЭБА.

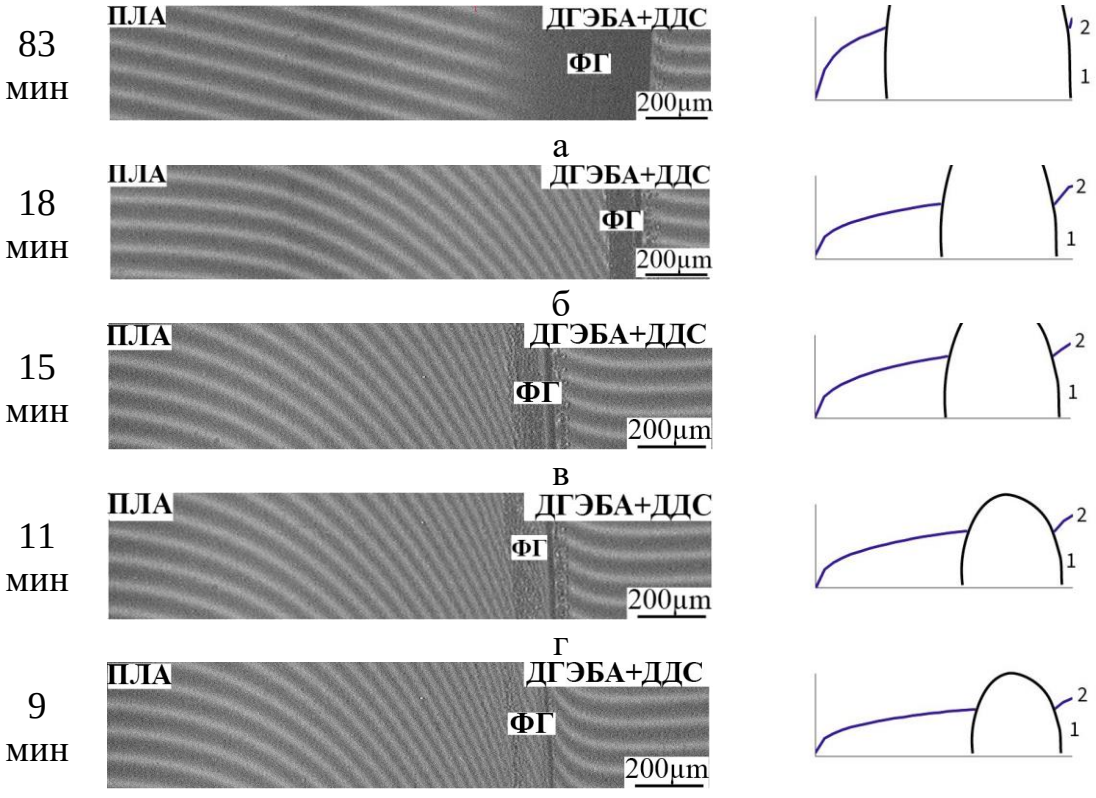
Таким образом, фазовую природу сосуществующих фаз в отвержденных системах вне зависимости от типа фазовой организации можно определить как аморфно-кристаллическую. Фазы, обогащенные термопластом, обладают более высокой температурой плавления, а увеличение концентрации эпоксидного олигомера в исходной смеси приводит к депрессии температур плавления в обеих фазах.

3.2.5 Прогнозирование типа фазовой структуры в системе ПЛА–ДГЭБА+ДДС

Для дальнейшего расширения понимания закономерностей формирования морфологии реакто-термопластичных систем был проведен аналогичный комплекс исследований для системы ПЛА–ДГЭБА+ДДС.

На основании полученных данных о фазовых равновесиях, диффузионной подвижности и структурообразовании в исходной аморфно-кристаллизующейся системе ПЛА–ДГЭБА, с помощью метода оптической интерферометрии исследовано отверждение системы. На рисунке 3.41 представлены интерферограммы диффузионной зоны сопряженных фаз ПЛА и ДГЭБА+ДДС, а также соответствующе им схематичные изображения концентрационных профилей и бинодальных кривых при 180 °С.

При низких степенях конверсии (рисунок 3.41ж) в зоне взаимодиффузии формируется непрерывный концентрационный профиль (рисунок 3.42а), что свидетельствует о полной взаимной растворимости компонентов системы при любом соотношении.



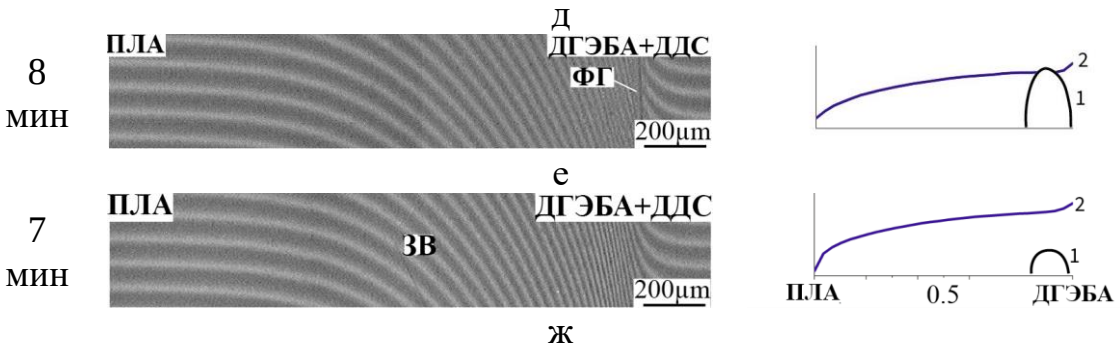


Рисунок 3.41 – Интерферограммы системы ПЛА–ДГЭБА+ДДС и схематичное изображение концентрационных профилей и бинодальных кривых при 180 °С и времени: (а) 83; (б) 18; (в) 15; (г) 11; (д) 9; (е) 8; (ж) 7 мин. ЗВ – зона взаимодиффузии компонентов, ФГ – фазовая граница

Дальнейшее отверждение приводит к образованию ФГ, отделяющей области растворимости компонентов друг в друге, и ее уширение в результате химической реакции отверждения (рисунок 3.41а-е). По оптическим интерферограммам определен концентрационный диапазон начала формирования ФГ: от 0,13 до 0,17 об.д. ПЛА. Таким образом, предполагается, что подготовленные отвержденные системы в этом концентрационном диапазоне будут характеризоваться фазовой структурой типа ВПФ.

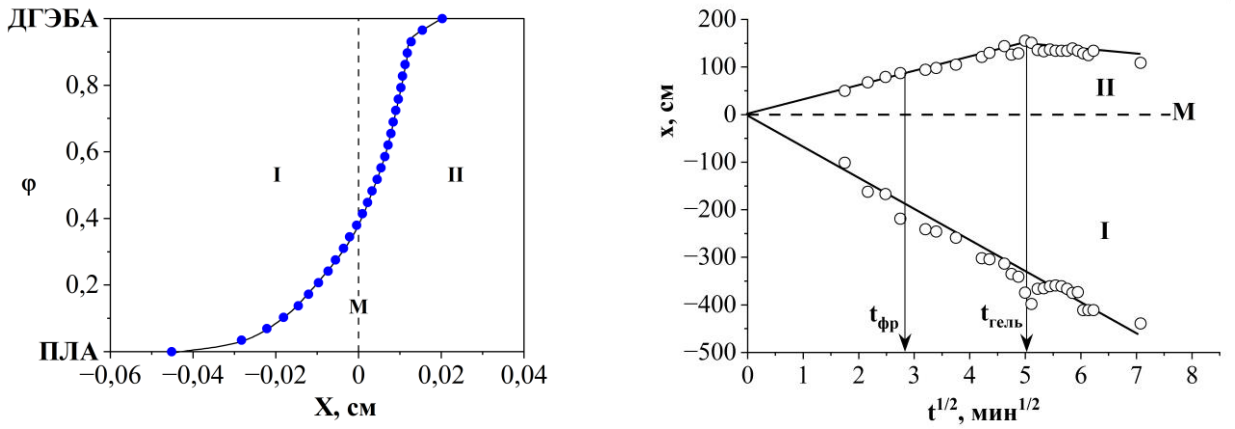


Рисунок 3.42 – (а) Концентрационное распределение компонентов в зоне взаимодиффузии системы ПЛА–ДГЭБА+ДДС при 180 °С и времени 7 мин. М – плоскость Матано-Больцмана, I и II – диффузия ДГЭБА в ПЛА и ПЛА в ДГЭБА; (б) Кинетические зависимости движения изоконцентрационных плоскостей насыщенных растворов ПЛА–ДГЭБА+ДДС при 180 °С

На системе ПКЛ–ДГЭБА+ДДС была разработана методика (раздел 3.2.1), которая позволяет определять концентрацию компонентов в отверждающейся системе, при которой происходит формирование структуры типа ВПФ. Особенность системы, где в качестве термопласта выступал ПКЛ, в том, что фазовый распад начинался при высоких степенях конверсии в результате чего определенная на оптическом интерферометре концентрация, соответствующая области обращения фаз ДФС, подтверждалась при исследовании структуры отвержденного образца с помощью СЭМ.

Для определения степени конверсии, при которой происходит фазовый распад в системе ПЛА–ДГЭБА+ДДС при 180 °С проведены исследования на оптическом интерферометре ПЛА с αДГЭБА (рисунок 3.43).

Из интерферограмм видно, что при сопряжении компонентов в зоне взаимодиффузии при степени конверсии 7 % формируется непрерывный профиль, тогда как при 9 % сформирована ФГ. Из этого следует, что пересечение изотермы отверждения 180 °С куполом бинодали происходит при степени конверсии в диапазоне от 7 до 9 %.

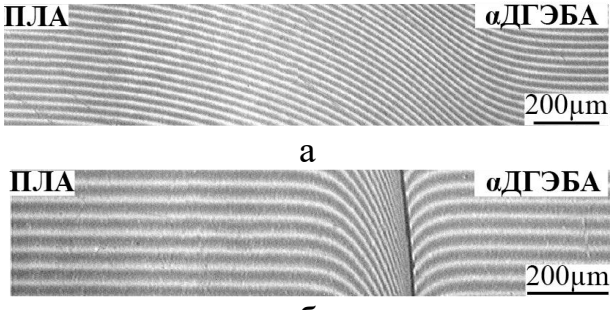


Рисунок 3.43 – Интерферограммы зоны взаимодиффузии ПЛА с αДГЭБА (предварительно отвержденным) со степенью конверсии (а) 7; (б) 9 %

По результатам оптической интерферометрии были приготовлены образцы ПЛА–ДГЭБА+ДДС при 180 °С с концентрацией ПЛА в смеси 0,15, 0,20–0,27, 0,35 об.д. и исследована их структурно-морфологическая организация. Для концентрации термопласта в смеси 0,15, 0,20–0,23 об.д. образцы характеризуются фазовой структурой типа матрица–дисперсия, где в

качестве матрицы преобладает компонент ДГЭБА, а дисперсии – ПЛА (рисунок 3.44).

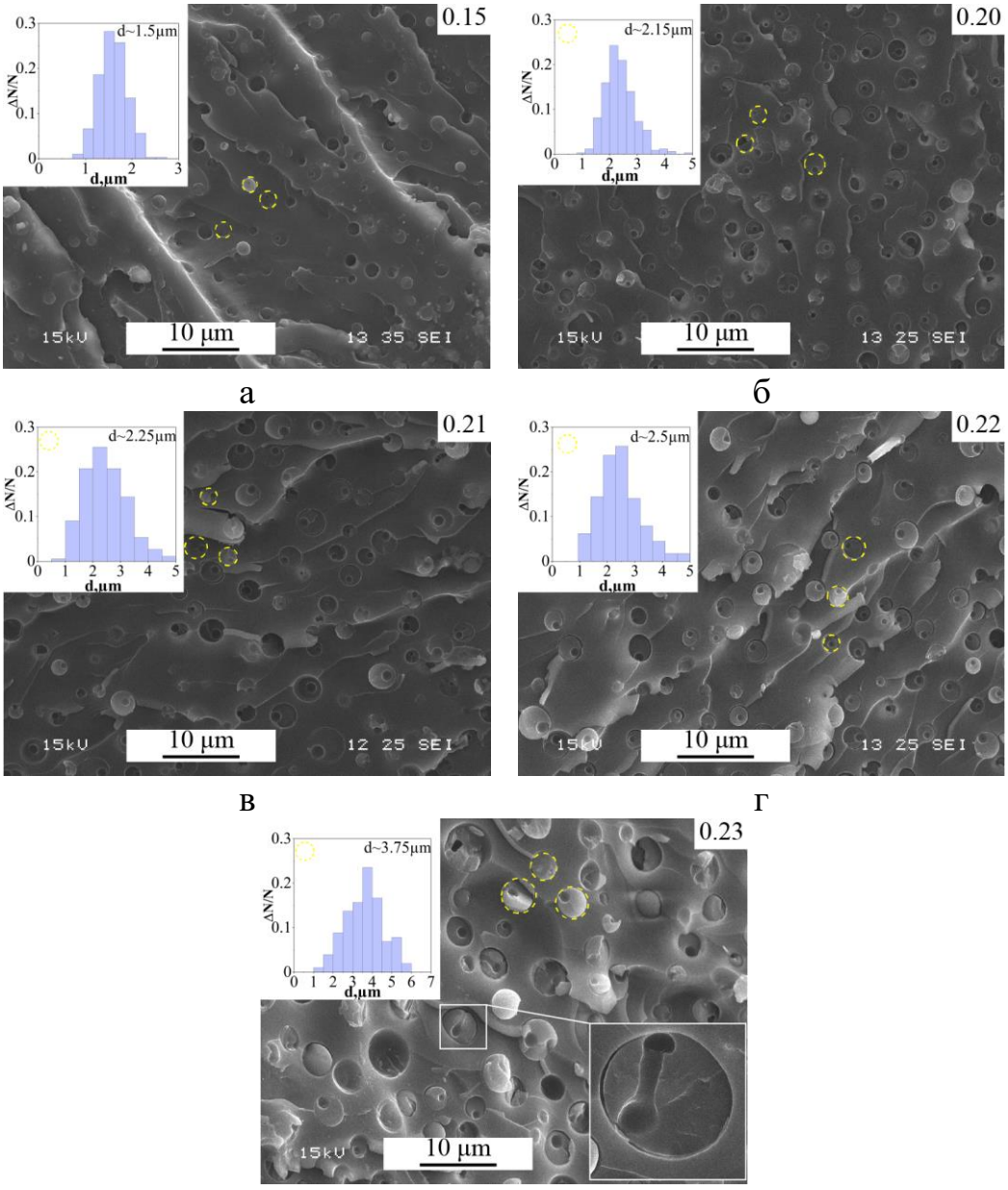


Рисунок 3.44 – СЭМ-изображения фазовой структуры, отвержденной при температуре 180 °С системы ПЛА–ДГЭБА+ДДС. Содержание ПЛА в смесях и соответствующие им распределения частиц дисперсной фазы по размерам указаны на рисунках

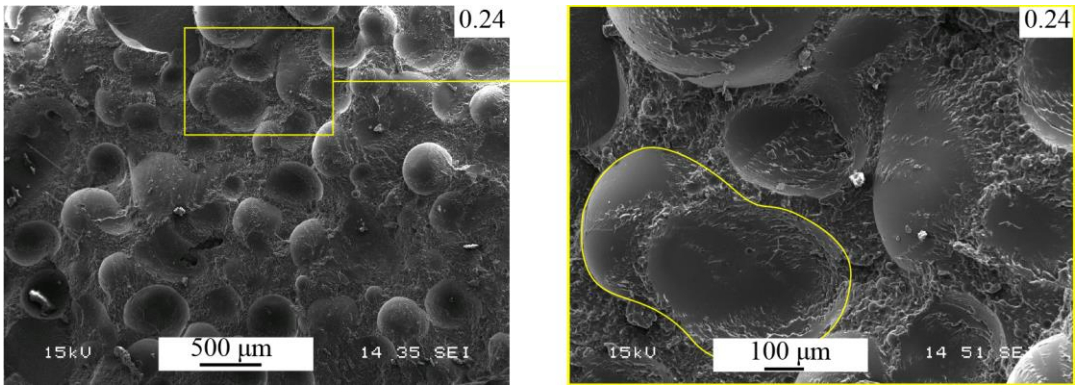
Средний размер дисперсной фазы с ростом концентрации термопласта увеличивается от 1,5 до 3,75 мкм. Это обусловлено двумя факторами: концентрационным – в системах с большим размером фаз концентрация ПЛА

выше; и кинетическим. Системы с большей концентрацией ПЛА на изотерме отверждения располагаются ближе к критической концентрации при пересечении ее бинодальной кривой в процессе отверждения. В результате чего данные системы в гетерогенную область попадут раньше и фазовый распад начнется при меньших степенях конверсии и, как следствие, будет проходить при более высокой диффузионной подвижности, что приведет к формированию более крупных фаз.

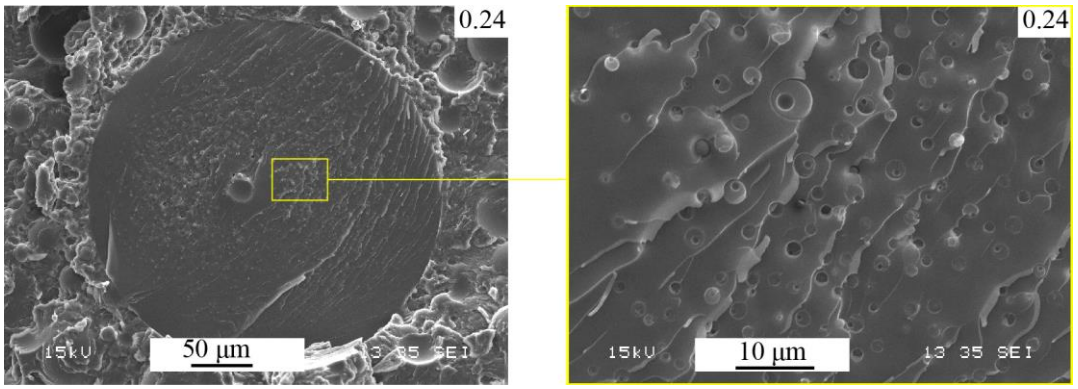
Также необходимо обратить внимание на то, что внутри дисперсной фазы наблюдаются полости, а при рассмотрении фазы в разрезе видно, что они имеют сквозной вид (рисунок 3.44д). Данная структурная особенность при формировании дисперсной фазы вероятно обусловлена усадочными процессами при охлаждении системы от 180 °С до 20 °С.

Рост концентрации ПЛА до 0,24 об.д. в системе ПЛА–ДГЭБА+ДДС приводит к формированию структуры, которая находится в области обращения фаз и близка к инвертированной (рисунок 3.45).

Видно, что среди крупных сферических дисперсных фаз, обогащенных ДГЭБА, имеются фазы такого же состава, но структуры типа «мостики». Такие структуры описаны в разделе 3.2.2, как структуры, формирующиеся в переходной зоне между областями фазовой диаграммы обращения фаз и инвертированной матрицей–дисперсией. При пересечении куполом бинодали изотермы отверждения система данного состава в начале фазового распада находится в инвертированной области, но из-за роста ММ эпоксида происходит смещение купола бинодали в сторону растворов, обогащенных ПЛА. Это приводит к увеличению дисперсной фазы, обогащенной ДГЭБА, в результате которого крупные сферические дисперсные фазы сливаются, что должно привести к образованию ВПФ.



а



б

Рисунок 3.45 – СЭМ-изображения фазовой структуры системы ПЛА–ДГЭБА+ДДС отвержденной при температуре 180 °С. Содержание ПЛА в смесях – 0,24 об.д. (а) гетерогенная структура на границе между областями ДФС обращения фаз и инвертированной матрица–дисперсия; (б) структура фазы, обогащенной эпоксидным полимером

Однако в результате снижения подвижности системы при достижении ей точки гелеобразования происходит фиксация структуры, что подтверждается экспериментальными данными, полученными с помощью оптической микроскопии (рисунок 3.46). Таким образом, в диапазоне 0,24–0,27 об.д. ПЛА в смеси образуются крупно- и мелкодисперсные фазы обогащенные ДГЭБА в матрице обогащенной ПЛА. При этом крупная фаза ДГЭБА содержит в себе дисперсную фазу ПЛА (рисунок 3.46б).

На рисунке 3.46 приведены оптические микрофотографии системы ПЛА–ДГЭБА+ДДС с концентрацией ПЛА 0,24 об.д. в процессе отверждения при 180 °С.

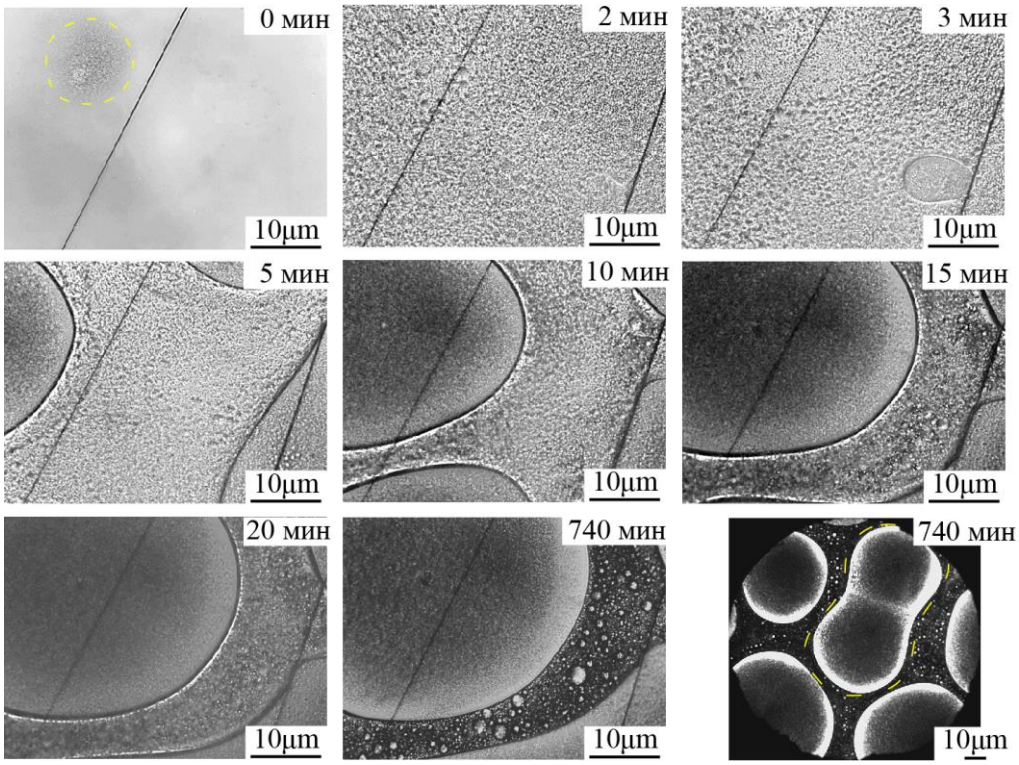


Рисунок 3.46 – Оптические микрофотографии системы ПЛА–ДГЭБА+ДДС с концентраций ПЛА 0.24 об.д. в процессе отверждения при 180 °С. Время с начала фазового распада указано на микрофотографиях

Для фокусировки в образец помещено углеродное волокно (диагональные линии на микрофотографиях). Оптическая микроскопия показывает, что механизм фазового распада спинодальный (0 мин, пунктирные линии), в результате которого на 2-й минуте образуется инвертированная структура с матрицей ПЛА и включениями – ДГЭБА; при дальнейшем росте ММ формируются крупные фазы ДГЭБА с последующим их слиянием (740 мин, пунктирные линии).

Установлено, что от начала фазового распада до фиксации проходит 15–20 мин, поскольку структуры через 20 и 740 мин отверждения сопоставимы. Это коррелирует с временным интервалом на кинетической зависимости (рисунок 3.42б), где время от начала фазового распада (8 мин) до точки геля (25 мин) составляет ~17 мин. Показано, что основное изменение структуры происходит до достижения системой точки геля. После преодоления системой точки геля не наблюдается дальнейшего слияния крупных эпоксидных фаз, которые могли привести к формированию структуры типа ВПФ. Таким

образом, по СЭМ и оптическим изображениям можно сделать вывод, что структура типа ВПФ формируется в концентрационном диапазоне от 0,23 до 0,24 об.д.

Сопоставление экспериментальных данных концентрационных диапазонов, соответствующих различным типам формирующихся фазовых структур, согласно оптической интерферометрии, дающей информацию о начале фазового распада, и СЭМ-изображениям, характеризующим конечную структуру, установлена разница в 6–11 % (рисунок 3.47), что объясняется началом фазового распада при низких степенях конверсии, то есть в условиях высокой диффузионной подвижности компонентов системы. Данные условия позволяют системе отрабатывать смещение бинодальной кривой на температурно-концентрационном поле ДФС в соответствии с теорией полимерных растворов Флори–Хаггинса [120], изменяя при отверждении как состав фаз, так и тип формирующейся фазовой структуры.

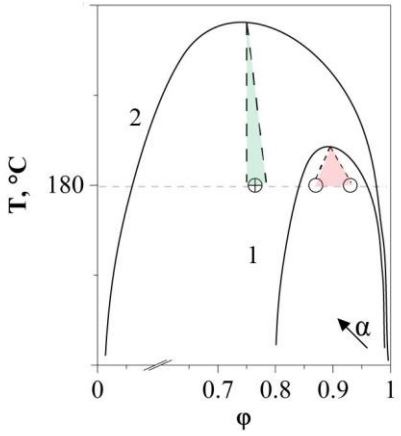


Рисунок 3.47 – Модельная ДФС системы ПЛА–ДГЭБА+ДДС, характеризующая смещение критической концентрационной точки при отверждении от начала фазового распада по данным оптической интерферометрии (бинодальная кривая 1, точки ○) до конца фазового распада по данным СЭМ (бинодальная кривая 2, точка ⊕) при 180 °С

Для концентрационного диапазона 0,24–0,27 об.д. ПЛА в смеси в оценку размера дисперсной фазы обогащенной ДГЭБА не входит более мелкая фаза, не участвующая в слиянии с крупными частицами (рисунок 3.48).

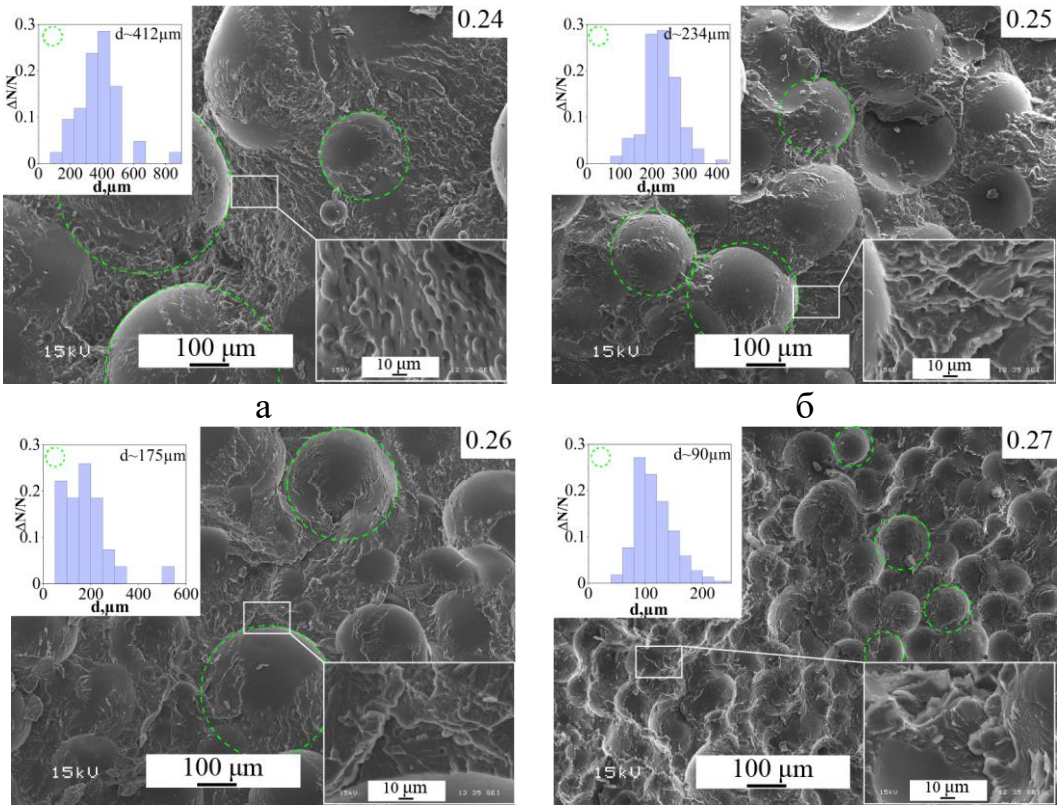


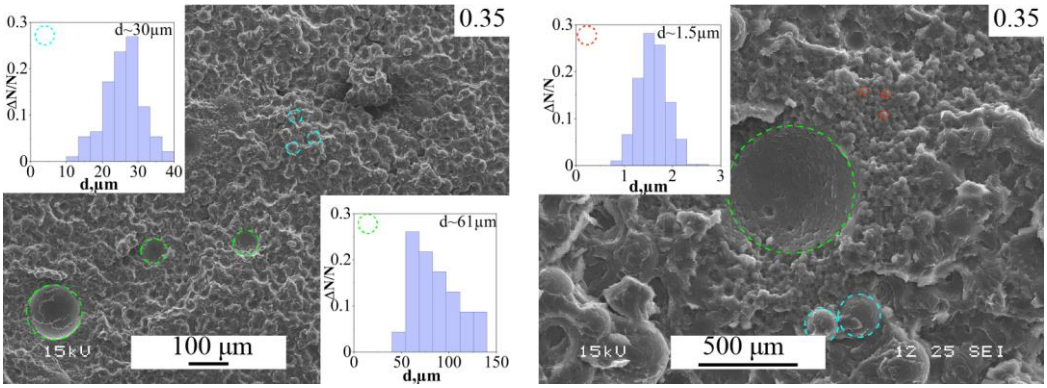
Рисунок 3.48 – СЭМ-изображения фазовой структуры системы ПЛА–ДГЭБА+ДДС отвержденной при 180 °С. Содержание ПЛА в смесях и гистограммы распределения частиц по диаметру указаны на изображениях

В данном случае концентрационный рост термопласта в смеси привел к формированию структуры близкой к инвертированной, но находящейся в области обращения фаз и дисперсная фаза обогащенная ДГЭБА с концентраций ПЛА 0,24 об.д. имеет средний размер 412 мкм. Дальнейший рост концентрации ПЛА в смеси приводит к уменьшению среднего размера дисперсной фазы обогащенной ДГЭБА до 90 мкм.

Таким образом, формирование и фиксация структуры происходит в течение 15–20 минут, что согласуется с оптической интерферометрией; при увеличении степени конверсии изменяется концентрация от расчетной методом оптической интерферометрии до фактически сформированной на 6–11 %.

При концентрации ПЛА 0,35 об.д. формируется инвертированная матрица–дисперсия с полимодальным распределением (рисунок 3.49):

средний диаметр большинства дисперсий – 30 мкм, крупные фазы – от 50 до 150 мкм, которые опоясываются мелкодисперсными фазами – 1,5 мкм.



а б

Рисунок 3.49 – СЭМ-изображения фазовой структуры, отвержденной при 180 °С системы ПЛА–ДГЭБА+ДДС. Содержание ПЛА в смесях и гистограммы распределения частиц по диаметру указаны на изображениях

Такого рода структура говорит о том, что формирование мелких фазовых структур происходило в результате нарастания концентрационного пресыщения в условиях низкой диффузионной подвижности. Состав фаз не успевает изменяться в соответствии с расширяющейся бинодальной кривой при отверждении системы, что приводит к формированию новых зародышей фаз, которые формируются на поздних стадиях отверждения, что ограничивает их конечные размеры.

3.2.6 Выводы к разделу 3.2

1. Установлена взаимосвязь фазовых равновесий, кинетики отверждения и структурообразования в реакто-термопластичных системах ПКЛ–ДГЭБА+ДДС и ПЛА–ДГЭБА+ДДС. Показано, что тип конечной фазовой структуры определяется совокупным влиянием положения бинодали ДФС, степени конверсии и коэффициентов взаимодиффузии компонентов в момент начала фазового распада.

2. Подтверждена применимость метода оптической интерферометрии для определения момента начала фазового распада и, соответственно, состава смеси для формирования структур типа ВПФ в системах с низкой

диффузионной подвижностью, то есть для смесей, в которых фазовый распад наступает при высоких степенях конверсии. Различия между фазовой структурой, определяемой методом оптической интерферометрии и конечной структурой объяснены смещением бинодали в процессе отверждения и высокой диффузионной подвижностью компонентов системы.

3. Выявлены закономерности определяющие размеры конечных фазовых структур. Показано, что увеличение концентрации термопласта приводит к росту размеров дисперсных фаз, а снижение температуры отверждения в случае системы с НКТС – к их уменьшению, вследствие более позднего начала фазового распада и снижения диффузионной подвижности компонентов.

4. Показано, что формирование структуры типа ВПФ является кинетически ограниченным процессом. Структура ВПФ для данных систем реализуется в узком концентрационном диапазоне. На основании полученных экспериментальных данных приведена схема эволюции фазовой структуры отвержденной реакто-термопластичной системы при различных концентрациях термопласта.

5. Продемонстрирована управляемость фазовой структуры через состав и режим отверждения. Изменение концентрации термопласта и температуры отверждения позволяет целенаправленно формировать структуры типа матрица–дисперсия, инвертированная матрица–дисперсия, переходные структуры и ВПФ.

6. Определены составы сосуществующих фаз в отвержденных системах. На основании количественного анализа СЭМ-изображений показано, что состав матрицы и дисперсии существенно различается.

7. По данным ДСК установлено, что сосуществующие фазы имеют аморфно-кристаллическую природу. Кристаллические структуры присутствуют в обеих фазах; фазы, обогащенные термопластом, характеризуются более высокими температурами плавления, а увеличение доли эпоксида приводит к депрессии температур плавления в обеих фазах.

3.3 Фазовая структура и физико-механические характеристики в системе эпоксидная смола–поликапролактон

На системе ПКЛ–ДГЭБА+ДДС подробно показано формирование фазовой структуры в зависимости от концентрации и температурного режима, а также определено, что фазовый распад наступает при высоких степенях конверсии (при 180 °С, α > 40 %, система характеризуется НКТС). Особый интерес представляли системы, в которых были созданы условия для получения гомогенной структуры в системе ПКЛ–ДГЭБА и исследование влияния структурно-морфологических особенностей на физико-механические свойства эпокси-термопластичных смесей при различных видах нагружения.

3.3.1 Влияние кинетики отверждения на фазовую структуру

На рисунке 3.50 представлены СЭМ-изображения смесей ПКЛ–ДГЭБА+ДДС отвержденных при 180 °С с содержанием ПКЛ 0, 10, 15, 17 и 20 об. % после физико-механических испытаний на растяжение. В случае модифицированных смесей для всех концентраций наблюдается гетерогенная структура. Рост концентрации модификатора приводит к закономерному изменению фазовой структуры материала. Полученные системы характеризуются структурой матрица–дисперсия с содержанием 10 об. % ПКЛ, ВПФ при 15 и 17 об. % ПКЛ и инвертированная матрица–дисперсия с содержанием 20 об. % ПКЛ. Необходимо отметить, что при определении по СЭМ-изображениям объемных долей фаз, смесь с содержанием 15 об. % ПКЛ содержит 0,20 об.д. протяженной фазы, обогащенной ПКЛ; тогда как при 17 об. % ПКЛ – 0,46 об.д. Максимальный размер дисперсной фазы обогащенной ДГЭБА в случае 15 об. % ПКЛ равен 12 мкм, а для 17 об. % ПКЛ – 18 мкм, что в совокупности указывает на чувствительность фазовой структуры к концентрации модификатора в области обращения фаз и коэффициентам диффузии компонентов в момент начала фазового распада.

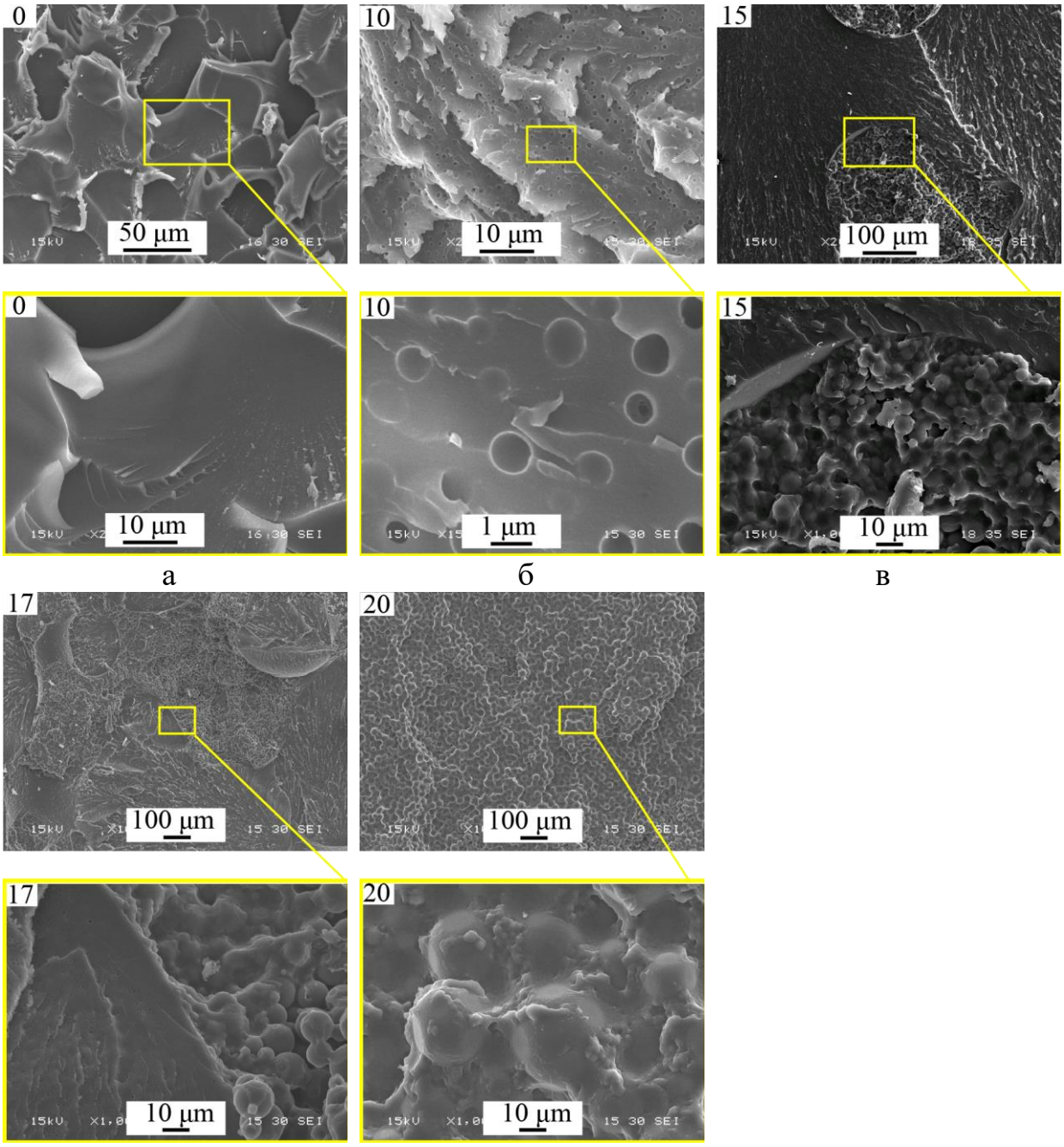
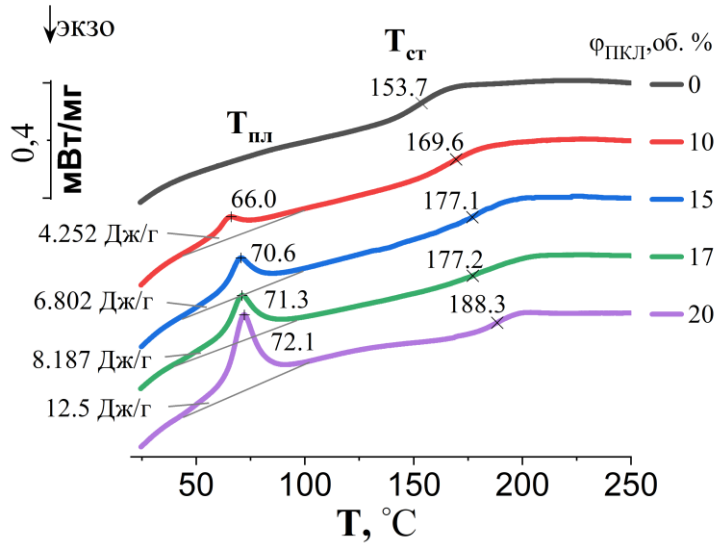
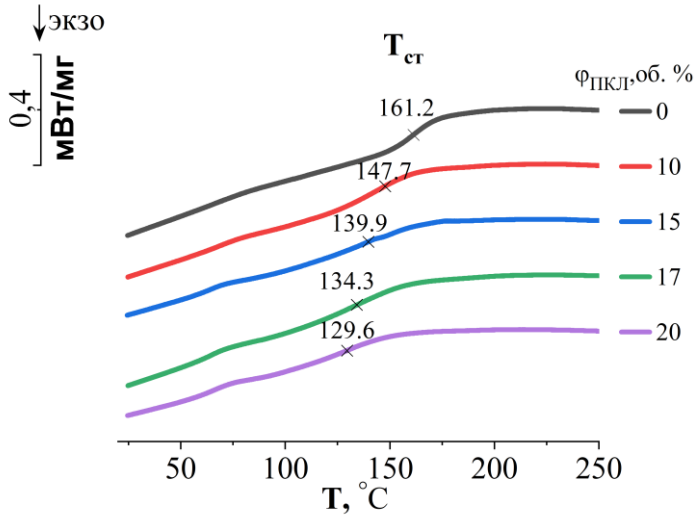


Рисунок 3.50 – СЭМ-изображения после физико-механических испытаний поверхности разрушения образцов системы ПКЛ–ДГЭБА+ДДС, отвержденной при 180 °С, где содержание ПКЛ: (а) 0; (б) 10; (в) 15; (г) 17; (д) 20 об. %

Гетерогенность структуры образцов подтверждается кривыми ДСК, полученными для исследуемых смесей после отверждения (рисунок 3.51а). Кривая, соответствующая системе ДГЭБА+ДДС, то есть без добавления ПКЛ, характеризуется наличием одной температуры стеклования равной 153,7 °С.



а



б

Рисунок 3.51 – Термограммы ДСК систем: (а) ПКЛ–ДГЭБА+ДДС; (б) ПКЛ–ДГЭБА+ДДМ. Содержание ПКЛ в смеси указано возле соответствующих кривых

При введении модификатора на термограммах появляется эндотермический пик, характерный для фазы, обогащенной ПКЛ. Увеличение концентрации модификатора в смеси сопровождается ростом энтальпии плавления и повышением температуры плавления данной фазы, что согласуется с установленной эволюцией морфологии и говорит о росте степени кристалличности в фазе, обогащенной ПКЛ. Также модификация приводит к смещению температуры стеклования системы в область более высоких значений – от 153,7 до 188,3 °С. Повышение температуры

стеклования обусловлено пластификацией фазы, обогащенной эпоксидным олигомером, что приводит к увеличению плотности сетки вследствие улучшения подвижности системы на поздних стадиях химической реакции отверждения.

Необходимо отметить хрупкий характер разрушения образцов в отсутствие модификатора (рисунок 3.50а), при котором выраженные признаки пластической деформации отсутствуют. В случае гетерогенной структуры типа матрица–дисперсия, поверхность разрушения становится неоднородной. Наличие дисперсной фазы приводит к изменению траектории движения фронта трещины и формированию развитой поверхности излома. Наблюдаются области, в которых дисперсная фаза препятствует распространению трещины, что отображается на морфологии поверхности разрушения в виде небольших изменений направления ее роста, а также участки, где трещина огибает дисперсную фазу, увеличивая свой путь, что сказывается на диссипации энергии ее роста. Описанные выше морфологические особенности поверхностей разрушения свидетельствуют о наличии эффекта трещиностойкости и о перераспределении напряжений в эпоксидной матрице [79]. Видимые признаки пластической деформации по-прежнему отсутствуют.

Характер разрушения образца с инвертированной фазовой структурой, в которой протяженная фаза обогащена термопластом, а дисперсная – эпоксидом, существенно отличается от морфологии матрица–дисперсия (рисунок 3.50д). На поверхности излома наблюдаются области отслоения дисперсной фазы эпоксида, проявляющиеся в виде небольших углублений, что свидетельствует о разрушении образца по межфазной границе с огибанием дисперсных фаз, обогащенных эпоксидом. Такое поведение системы при разрушении не характерно для хрупкого характера распространения трещины.

Совокупность механизмов разрушения, характерных для структур типа матрица–дисперсия и инверсия фаз, реализуется в системе со структурой типа ВПФ (рисунок 3.50г). Это обусловлено тем, что обе сформированные

протяженные фазы, а также их включения, совместно участвуют в процессе разрушения материала, обеспечивая сложный характер морфологической картины поверхности разрушения.

В случае системы с другим отвердителем ПКЛ–ДГЭБА+ДДМ, отвержденной в тех же условиях и в том же концентрационном диапазоне, что и смесь ПКЛ–ДГЭБА+ДДС, формируется полностью гомогенная структура. Это подтверждается отсутствием эндотермического пика плавления ПКЛ на ДСК-кривых (рисунок 3.51б), а также отсутствием заметных структурных изменений на СЭМ-изображениях при различном содержании ПКЛ (рисунок 3.52). С увеличением концентрации ПКЛ на термограммах ДСК наблюдается снижение температуры стеклования: от 161,2 °С для образца без модификатора до 129,6 °С для образца с 20 об. % ПКЛ. Это обусловлено пластификацией термопластом эпоксидной гомогенной системы, что приводит к увеличению подвижности макромолекулярных цепей и снижению плотности сшивки эпоксидной сетки [121].

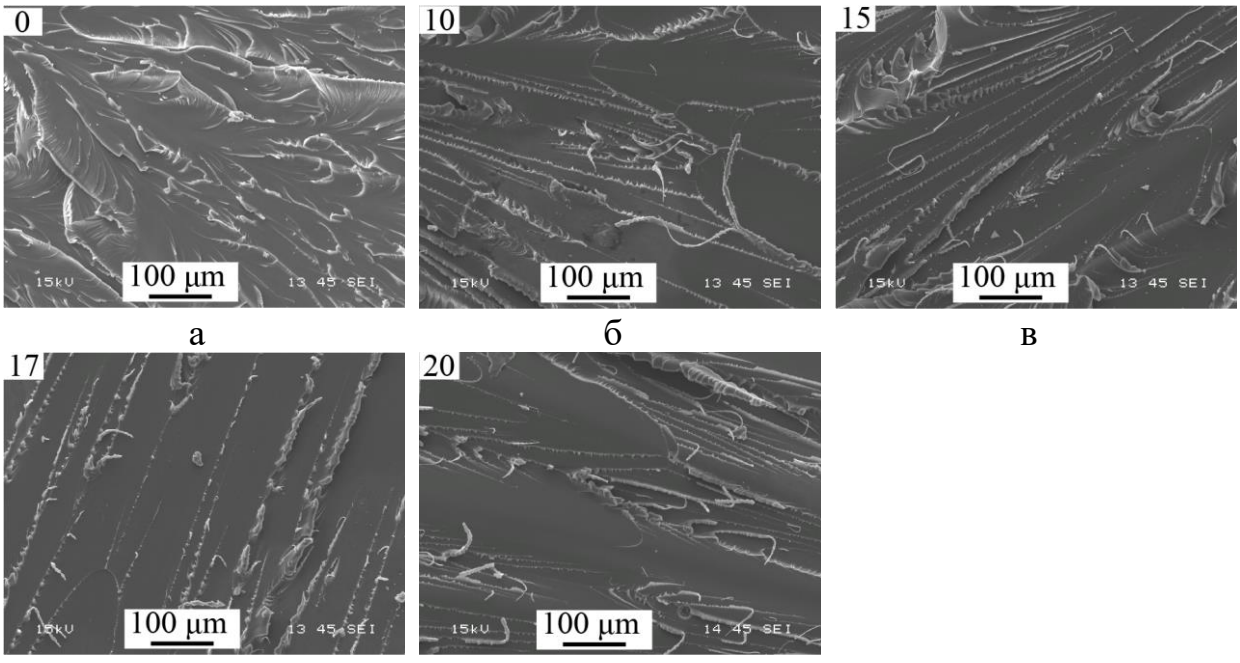


Рисунок 3.52 – СЭМ-изображения после физико-механических испытаний поверхности разрушения образцов системы ПКЛ–ДГЭБА+ДДМ, отвержденной при 180 °С, где содержание ПКЛ: (а) 0; (б) 10; (в) 15; (г) 17; (д) 20 об. %

Для смеси ПКЛ–ДГЭБА+ДДМ с содержанием ПКЛ 10, 15, 17, 20 об. % механизм разрушения носит однородный характер. При содержании ПКЛ 10 об. % морфология поверхности разрушения, характеризуется редкими пластическими деформациями в области линий сброса напряжения с преобладанием хрупкого механизма разрушения. С увеличением содержания ПКЛ до 20 об. % морфология поверхности разрушения становится более развитой, с проявлением большего числа «волосяных» элементов в результате пластических деформаций материала, что свидетельствует о более выраженной пластической деформации.

Следует отметить, что в отвержденных системах ДГЭБА+ДДС и ДГЭБА+ДДМ в отсутствие модификатора ПКЛ наблюдается различный характер разрушения. Температура стеклования для системы ДГЭБА+ДДС (153,7 °С) ниже, чем для ДГЭБА+ДДМ (161,2 °С). В то же время, согласно литературным данным [122], при полном отверждении эпоксидной смолы значения $T_{ст}$ для систем, отвержденных ДДС, как правило выше, чем для систем с ДДМ. Полученные в работе экспериментальные данные были определены на образцах, не подвергавшихся постотверждению, так как целью работы было выявление особенностей влияния фазовой структуры на физико-механические свойства эпокси-термопластичных систем, формирование которой заканчивается до стадии постотверждения. В связи с этим можно предположить, что в системе ДГЭБА+ДДС не была достигнута максимально возможная степень отверждения, что, в свою очередь, повлияло на более низкие по сравнению с литературными данными значения температуры стеклования и на наблюдаемое различие в системах механизма разрушения.

Из полученных результатов термофизических исследований видно, что тип отвердителя влияет на кинетику отверждения, что сказывается на фазовой структуре конечных систем. Для полного отверждения в системе ДГЭБА–ДДМ требуется ~25 мин, в то время как для ДГЭБА–ДДС ~ 180 мин (рисунок 3.53).

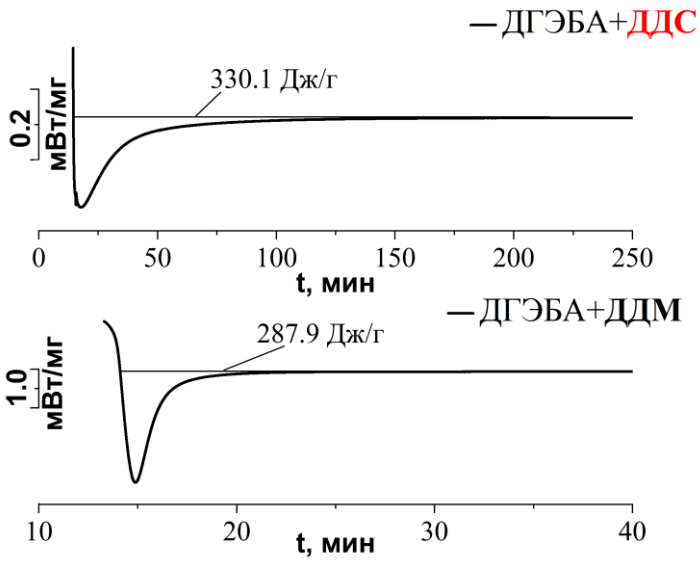


Рисунок 3.53 – Изотермы отверждения при 180 ºС систем ДГЭБА+ДДС и ДГЭБА+ДДМ

Данное различие в литературе объясняется тем, что энергия активации отверждения в системе с ДДС больше, чем с ДДМ, что обусловлено различной реакционной способностью отвердителей (ДДМ > ДДС). Электрон-акцепторная сульфонильная группа $–SO_2–$ в ДДС снижает нуклеофильность аминогрупп, в то время как донорная группа $–CH_2–$ в ДДМ повышает реакционную способность [123]. Вследствие этого точка геля и остекловывание системы ДГЭБА+ДДМ наступает значительно раньше, чем в системе ДГЭБА+ДДС [124], что обеспечивает гомогенность структуры, поскольку время для формирования фазовых структур сильно ограничено.

Следует отметить, что помимо влияния кинетического фактора химической реакции отверждения в ряде исследований системы ПКЛ–ДГЭБА с различными отвердителями, на формирование фазовой структуры, указывается роль межмолекулярных и внутримолекулярных взаимодействий [125–129]. Согласно данным работам, гомогенная структура наблюдается в тех случаях, когда между отвержденной ДГЭБА (гидроксильные группы) и ПКЛ (карбонильные группы) формируются прочные межмолекулярные связи. Напротив, формированию гетерогенной структуры способствует формирование внутримолекулярных водородных связей между отвердителем

и вторичными –ОН группами эпоксида, которые в свою очередь подавляют межмолекулярные и препятствуют формированию гомогенной структуры.

3.3.2 Влияние фазовой структуры на физико-механические свойства материала

Наблюдаемые различия в фазовой структуре отвержденных образцов оказывают существенное влияние на морфологию разрушения и физико-механические свойства материала.

Результаты физико-механических испытаний на растяжение модифицированных эпоксидных систем отвержденных различными отверждающими агентами представлены на рисунке 3.54а,б, полученные значения исследованных параметров на рисунке 3.54в,г.

Для системы ПКЛ–ДГЭБА+ДДС установлено, что все деформационно-прочностные зависимости характеризуются наличием пластических деформаций, а увеличение содержания ПКЛ в смеси приводит к снижению модуля упругости при растяжении, сопровождающемуся уменьшением напряжения разрушения. Немодифицированная система ДГЭБА+ДДС характеризуется высоким модулем упругости (3,22 ГПа) (таблица 3.5), что соответствует эпоксидным материалам с высокой плотностью химической сетки. Образцы с 10 об. % ПКЛ имеют прочностные свойства сопоставимые с образцом без модификатора (2,93 ГПа), что обусловлено наличием дисперсной фазы малых размеров (~1 мкм), которая не приводит к заметной диссипации энергии роста трещины через хрупкую непрерывную фазу, обогащенную эпоксидом.

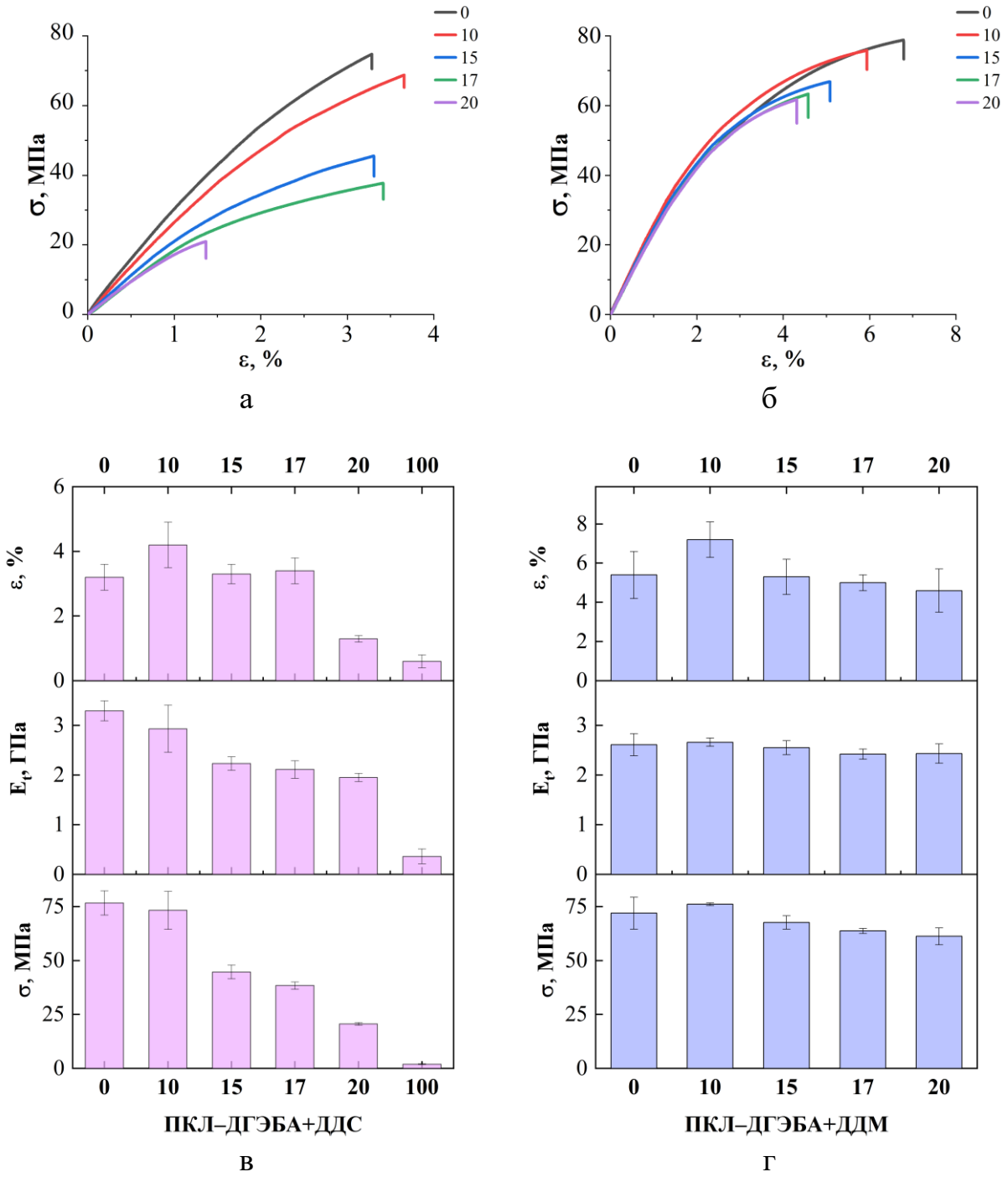


Рисунок 3.54 – Деформационно-прочностные зависимости при растяжении систем: (а) ПКЛ–ДГЭБА+ДДС; (б) ПКЛ–ДГЭБА+ДДМ и гистограммы результатов физико-механических характеристик систем: (в) ПКЛ–ДГЭБА+ДДС; (г) ПКЛ–ДГЭБА+ДДМ при различном соотношении компонентов

При увеличении содержания ПКЛ в смеси до 15 об. % реализуется структура типа ВПФ, что приводит к снижению модуля упругости. В этом случае объемная доля непрерывной фазы, обогащенной эпоксидом,

характеризующимся хрупким механизмом разрушения, снижается до ≈ 50 %, и вклад протяженной фазы, обогащенной ПКЛ, в прочностные свойства материала становится ощутимым. Дальнейшее снижение модуля упругости при 20 об. % обусловлено изменением типа фазовой структуры на инвертированную матрицу–дисперсию, где уже дисперсная фаза обогащена эпоксидом, а непрерывная матрица – термопластичным ПКЛ. Для чистого ПКЛ модуль упругости составляет 0,364 ГПа, что объясняет значительное снижение модуля упругости при переходе к системам с высокой долей ПКЛ.В системе ПКЛ–ДГЭБА+ДДМ (рисунок 3.54б) характер деформационно-прочностных кривых физико-механических испытаний существенно отличается от зависимостей, полученных для ПКЛ–ДГЭБА+ДДС (рисунок 3.54а). Несмотря на более высокую температуру стеклования, системы, отвержденные ДДМ, демонстрируют более выраженную деформируемость, что обусловлено наличием гибких $–CH_2–$ мостиков в структуре отвердителя, придающих подвижность сегментам пространственной сетки. При этом введение модифицирующего ПКЛ не приводит к заметным изменениям модуля упругости и деформации при разрушении. Различия в значениях данных показателей свойств находятся в пределах погрешности эксперимента. Некоторое снижение напряжения разрушения с ростом концентрации ПКЛ обусловлено пластификацией эпоксидной матрицы, сопровождающийся снижением эффективной плотности сшивки.

Таблица 3.5 – Результаты физико-механических испытаний на растяжение систем ПКЛ–ДГЭБА+ДДС и ПКЛ–ДГЭБА+ДДМ отвержденных при 180 °С и чистого ПКЛ

ДГЭБА+ДДС						
№ п/п	φПКЛ, об. %	n	$T_{ст}$	E, ГПа	σ, МПа	ε, %
1	0	10	153,7	3,220±0,199	76,8±5,62	3,2±0,4
2	10	12	169,6	2,930±0,431	73,4±8,77	4,2±0,7
3	15	14	177,1	2,230±0,136	44,8±3,18	3,3±0,3
4	17	10	177,2	2,110±0,176	38,5±1,70	3,4±0,4
5	20	10	188,3	1,950±0,0785	20,7±0,665	1,3±0,1
6	100	4	–	0,364±0,150	2,04±0,223	0,6±0,2
ДГЭБА+ДДМ						
№ п/п	φПКЛ, об. %	n	$T_{ст}$	E, ГПа	σ, МПа	ε, %
7	0	15	161,2	2,610±0,222	72,0±7,38	5,4±1,2
8	10	5	147,7	2,660±0,0845	76,2±0,614	7,2±0,9
9	15	9	139,9	2,550±0,140	67,7±3,07	5,3±0,9
10	17	3	134,3	2,420±0,100	63,8±1,20	5,0±0,4
11	20	5	129,6	2,430±0,193	61,3±3,95	4,6±1,1
12	100	–	–	–	–	–

Таким образом, различия в кинетике отверждения, обусловленные природой отвердителя, определяют фазовую структуру и, как следствие, морфологию разрушения систем и их деформационно-прочностные характеристики. Гомогенная структура, модифицированной в исследуемом диапазоне концентраций системы ПКЛ–ДГЭБА+ДДМ, обеспечивает стабильность механических свойств, тогда как развитие гетерогенной морфологии у системы ПКЛ–ДГЭБА+ДДС приводит к существенной перестройке механического поведения материала и может приводить к

снижению прочности. Однако образующаяся гетерогенная структура в модифицированных эпоксидах приводит к росту трещиностойкости, как это показано при модификации полиэфиримидом и полисульфоном в работах научной группы Солодилова В.И. [86, 130], причем чем выше объемная доля термопластичной фазы, тем выше сопротивление росту трещины. В таком случае максимальный эффект трещиностойкости достигается при формировании инвертированной фазовой структуры [131].

Вклад гетерогенной структуры в трещиностойкость системы ПКЛ–ДГЭБА+ДДС оценивался на образцах с содержанием ПКЛ 6, 8, 10 об. %. При выбранных концентрациях система сохраняет морфологию дисперсного типа, что позволяет целенаправленно исследовать влияние параметров дисперсной фазы, обогащенной термопластом, на трещиностойкость и механизм разрушения образцов в условиях различной скорости распространения трещины. Также малый шаг изменения концентрации (2 об. %) позволяет проследить переход от преимущественно хрупкого механизма разрушения к механизмам, включающим пластическую деформацию.

Установлено, что немодифицированные образцы эпоксидных систем (ПКЛ 0 об. %) характеризуются минимальным значением трещиностойкости, равным 0,18 кДж/м^2 (рисунок 3.55).

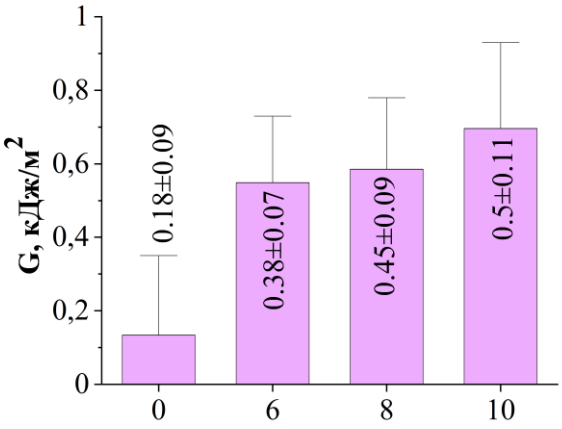


Рисунок 3.55 – Энергия растрескивания в системе ПКЛ–ДГЭБА+ДДС с содержанием ПКЛ 0, 6, 8, 10 об. %

Различия в морфологии модифицированных ПКЛ систем представлены на СЭМ-изображениях (рисунок 3.56).

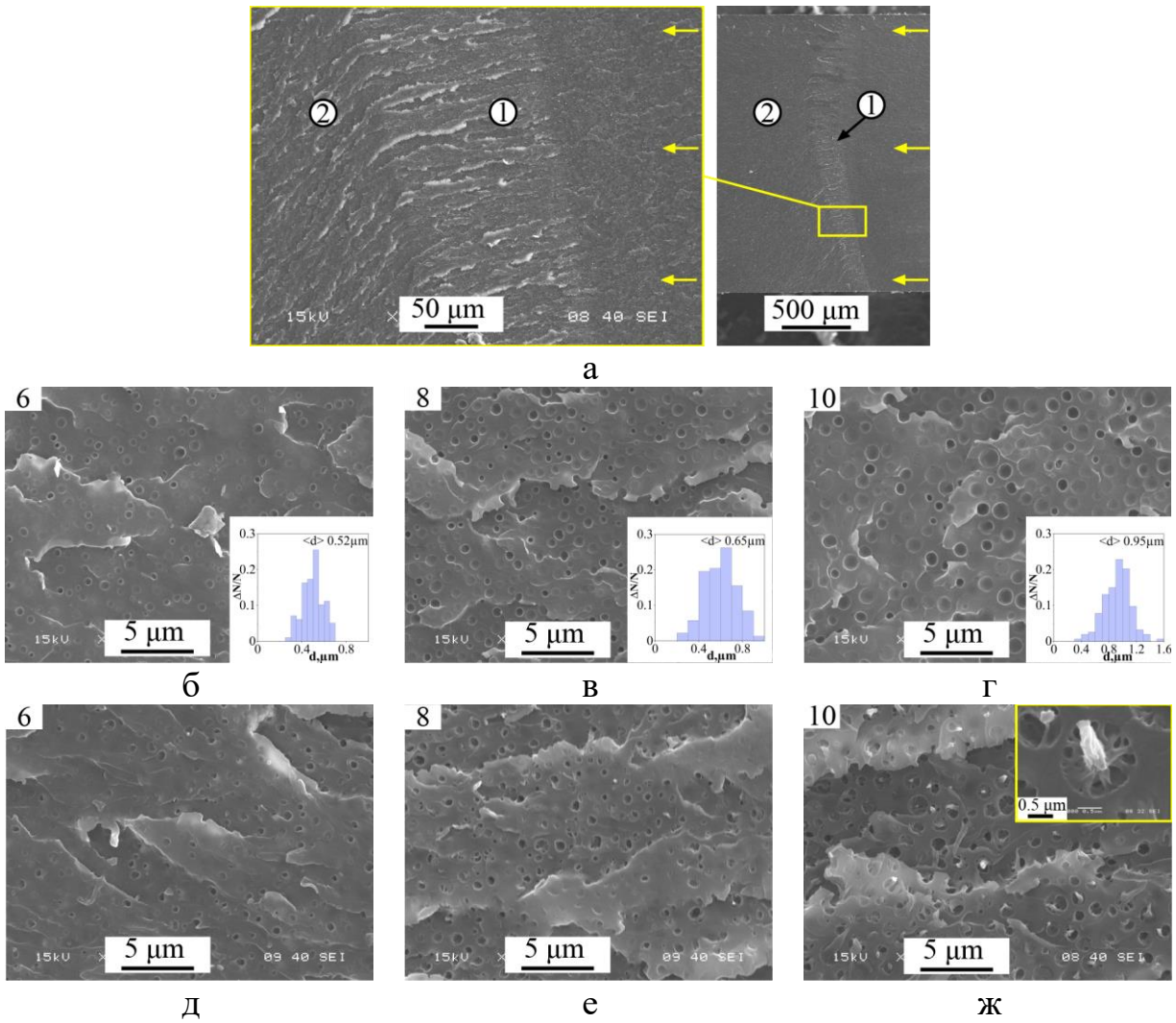


Рисунок 3.56 – СЭМ-изображения (а) структуры образцов ПКЛ–ДГЭБА+ДДС с содержанием ПКЛ 10 об. %, где области:1 – технологическая, 2 –быстрого разрушения; желтыми стрелками показано направление роста трещины. СЭМ-изображения (б, в, г) в области быстрого разрушения; (д, е, ж) в технологической области. Содержание ПКЛ об. % указано на изображениях

Увеличение содержания термопластичного компонента приводит к уменьшению расстояния между дисперсными частицами и возрастанию их размеров, что непосредственно влияет на процессы распространения и торможения трещины. Характер разрушения образцов соответствует хрупкому механизму с отсутствием видимой пластической деформации.

Введение модификатора в количестве 10 об. % приводит к увеличению значения трещиностойкости на 64 % в сравнении с немодифицированной системой, что обусловлено эффектом поглощения и рассеивания энергии роста трещины дисперсной фазой.

Разрушение образца можно разделить на две области в зависимости от скорости распространения трещины (рисунок 3.56а) [132]. В протяженной области с высокой скоростью прорастания трещины реализуется преимущественно хрупкий механизм разрушения (рисунок 3.56б-г). В этой области время релаксации напряжения ограничено, и эпоксидная матрица разрушается с быстрым развитием микротрещин. Дисперсные частицы ПКЛ не успевают реализовывать потенциал пластического деформирования, поскольку скорость роста трещины превышает скорость пластических процессов в фазе, обогащенной термопластом.

В технологической области, где трещина остановилась, а затем в результате следующего цикла нагружения возобновила свой рост, скорость распространения трещины снижена. Это увеличивает время действия локальных напряжений, что создает условия для развития пластической деформации термопластичных фаз (рисунок 3.56д-ж). Таким образом, в технологической области наблюдается деформация дисперсной фазы, обогащенной ПКЛ, которая значительно проявляется при содержании ПКЛ 10 об. %. При данной концентрации начало формирования фазовой структуры наступает при более высокой диффузионной подвижности компонентов, что способствует образованию достаточно крупных дисперсных фаз. Эти аспекты эволюции фазовых равновесий при отверждении и влияния технологических параметров и физико-химических свойств исходных компонентов системы ПКЛ–ДГЭБА на структуру, подробно рассмотрены в разделе 3.2. Для образцов с меньшим содержанием ПКЛ вытягивания фазы, обогащенной ПКЛ не наблюдается вследствие меньшего размеров фаз и большего расстояния между ними. То есть доля способной пластически деформироваться фазы снижена, что уменьшает сопротивление распространению трещины. В результате

трещина растет с высокой скоростью, не вовлекая дисперсную фазу в пластическую деформацию.

На рисунке 3.56ж прослеживаются несколько стадий в механизме вытягивания дисперсной фазы. Сначала происходит концентрация напряжений на границе раздела фаз матрица–дисперсия, далее вследствие хорошей межфазной адгезии реализуется пластическая деформация частицы, которая сопровождается ее вытягиванием в направлении действия растягивающих напряжений и формированием мостиков, соединяющих противоположные поверхности разрушения. Дисперсные частицы ПКЛ выполняют роль эффективных центров поглощения энергии разрушения, что указывает на существенный вклад гетерогенной структуры в повышение сопротивления распространению трещины.

Таким образом, двухфазная морфология, где присутствуют частицы, обогащенные компонентом способным к пластическим деформациям, предпочтительна для повышения трещиностойкости материала без существенного снижения его теплостойкости.

3.3.3 Влияние постотверждения на температуру стеклования

Температура отверждения является одним из важных технологических параметров, влияющих на конечные свойства материала. Деформационно-прочностные свойства для исследуемых систем исследованы на образцах без дополнительного отверждения при более высоких температурах, которое влияет на конечную степень конверсии реакционноспособных групп, и, как следствие, на температуру стеклования и физико-механические свойства [133].

Для исследуемых систем ДГЭБА+ДДС и ДГЭБА+ДДМ, отвержденных в двух температурных режимах при 180 °С (4 ч) и 180 °С (4 ч) с последующим доотверждением при 200 °С (2 ч), получены термограммы ДСК (рисунок 3.57).

Для обеих систем ДГЭБА+ДДС и ДГЭБА+ДДМ отвержденных при 180 °С (4 ч) при повторном нагреве на термограмме ДСК наблюдается

смещение ступени температуры стеклования в сторону больших значений. Для ДГЭБА+ДДМ температура стеклования увеличилась на 7,5 °С, а для ДГЭБА+ДДС на 11 °С. Такое изменение связано с неполной степенью превращения для отвержденных при 180 °С образцов.

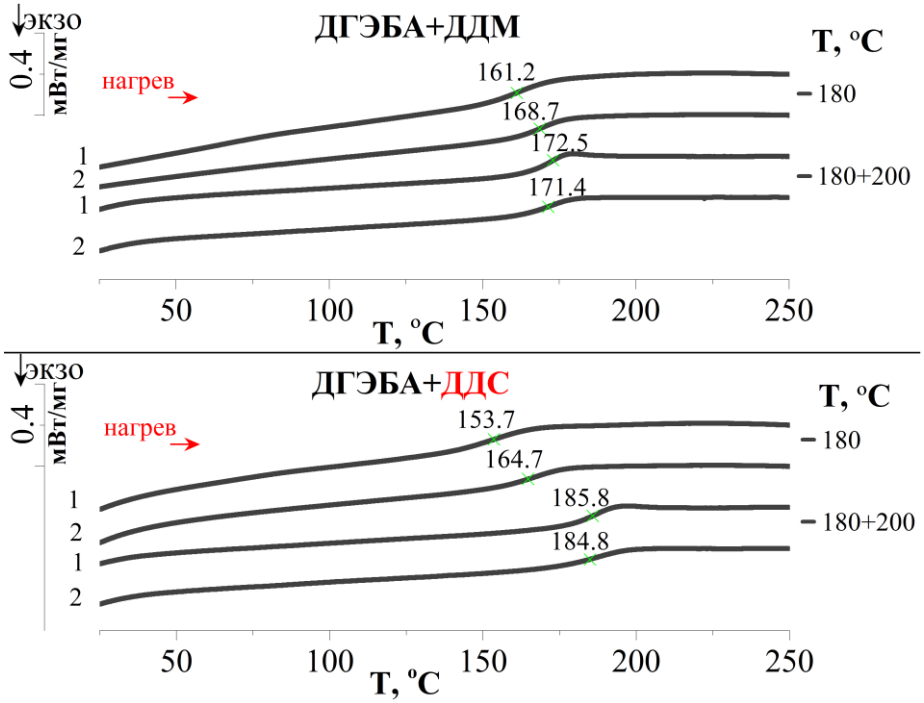


Рисунок 3.57 – Термограммы ДСК для ДГЭБА+ДДМ и ДГЭБА+ДДС отвержденных при 180 °С в течение 4 ч, а также отвержденных с последующим постотверждением при 200 °С в течение 2 ч

Вследствие первого нагрева образца до 250 °С, превышающей температуру стеклования отвержденной смеси, в системе возрастает диффузионная подвижность непрореагировавших макромолекул и происходит доотверждение, в результате которого увеличивается плотность сетки на 3,97 % для ДГЭБА+ДДМ и на 5,96 % для ДГЭБА+ДДС. Плотность сетки (ν) рассчитана эмпирически через молекулярную массу между узлами сетки M_c по уравнениям 3.6 и 3.7 [24, 25], рассчитанные значения приведены в таблице 3.6.

$$M_c = \frac{39000}{T_g - T_{g0}}, \text{моль/г}, \quad (3.6)$$

$$\nu = \frac{N_A}{\left(\frac{3}{2}M_c\right)}, г^{-1}, \quad (3.7)$$

где T_{g0} – температура стеклования системы до отверждения, число Авогадро $N_A \approx 6{,}02 \cdot 10^{23}$ моль$^{-1}$.

Для рассматриваемой эпоксидной системы узлом сшивки является атом азота; к каждому узлу присоединены 3 сегмента цепи, при этом каждый сегмент разделяется между двумя узлами. Таким образом, величина $\frac{3}{2}M_c$ соответствует молекулярной массе, приходящейся на один узел сшивки.

Таблица 3.6 – Значения температуры стеклования, M_c, плотность сшивки системы ДГЭБА+ДДС и ДГЭБА+ДДМ, полученные для разных режимов отверждения

$T_{отв}$, °С		ДГЭБА +ДДС	ДГЭБА +ДДМ	ДГЭБА+ДДС		ДГЭБА+ДДМ	
		$T_{ст}$, °С	$T_{ст}$, °С	M_c, г/моль	плотность сетки, 10^{21}/г	M_c, г/моль	плотность сетки, 10^{21}/г
180 (4 ч)	1	153,7	161,2	224,53	1,84	215,23	1,92
	2	164,7	172,5	211,15	1,96 (5,96 %)	206,68	2,00 (3,97 %)
180+200 (4+2 ч)	1	185,8	168,7	189,50	2,18 (15,60 %)	202,60	2,04 (5,87 %)
	2	184,8	171,4	–	–	–	–

Постотверждение при 200 °С (2 ч) для образцов обеих исследуемых систем приводит к увеличению $T_{ст}$ для ДГЭБА+ДДС на 32,1 °С (плотность сетки увеличилась на 15 %) и ДГЭБА+ДДМ на 11,3 °С (плотность сетки увеличилась на 6 %). При повторном нагреве на термограмме ДСК для образцов 180+200 °С температура стеклования изменяется в пределах погрешности ее определения.

Таким образом, температура отверждения влияет на плотность сетки, от плотности которой зависит температура стеклования и в конечном счете свойства эпоксидного материала.

3.3.4 Выводы к разделу 3.3

1. Установлено, что природа отверждающего агента (ДДС, ДДМ) влияет на кинетику реакции отверждения системы ПКЛ–ДГЭБА и, как следствие, характер фазового разделения и морфологию материала.

2. Показано, что при использовании ДДМ формируется преимущественно гомогенная структура, для которой характерен хрупкий механизм разрушения. Установлено, что применение ДДС приводит к образованию гетерогенной фазовой структуры, при этом механизм разрушения определяется типом морфологии: для структуры матрица–дисперсия – хрупкий, для инвертированной – пластический, для взаимопроникающих фаз – комбинированный.

3. Установлено, что формирование двухфазной морфологии повышает трещиностойкость материала; для системы с 10 об. % ПКЛ увеличение трещиностойкости составляет 64 % по сравнению с немодифицированной матрицей.

4. Показано, что варьирование природы отвердителя и температурных режимов отверждения и постотверждения обеспечивает управление фазовой структурой, плотностью сетки и механизмами разрушения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе установлены количественные закономерности формирования фазовой структуры в реакто-термопластичных системах на основе эпоксидного олигомера (ДГЭБА), модифицированного аморфно-кристаллическими термопластами (ПКЛ и ПЛА), в условиях реакционно-индуцированного аморфно-кристаллического фазового разделения.

1. Разработана и апробирована методика определения типа фазовой организации для отвержденных реакто-термопластичных систем по заданной температуре и концентрационному соотношению компонентов. В основу методики заложено определение критической концентрации при пересечении изотермы отверждения бинодальной кривой диаграммы фазовых состояний.

2. Предложены подходы к прогнозированию размеров и состава фазовых структур, заключающиеся в экспериментальном получении ДФС на разных стадиях реакции отверждения и анализе фазовой структуры и размеров дисперсных фаз отвержденных систем при различных концентрациях термопластичного модификатора.

3. Установлен общий механизм структурообразования в отверждающихся реакто-термопластичных системах, характеризующихся как верхней, так и нижней критической температурой отверждения. Механизм основан на взаимном влиянии термодинамической совместимости исходных компонентов, скорости химической реакции отверждения, степени конверсии начала фазового распада и диффузионной подвижности компонентов в процессе формирования фазовых структур.

4. Исследовано влияние кинетики реакции отверждения на фазовую структуру систем. Показано, что увеличение скорости химической реакции, сопровождающееся ускорением снижения диффузионных констант, и, как следствие, замедлением процессов массопереноса, что сказывается на уменьшении размеров фазовых структур. Увеличение скорости химической

реакции препятствует реализации фазового распада.

5. Показана взаимосвязь морфологии с физико-механическими свойствами для отвержденных систем, модифицированные небольшими количествами (до 10 мас. %) термопласта, что не вызывает технологических трудностей, связанных с возрастанием вязкости системы. Установлено, что двухфазная морфология типа «матрица-дисперсия» с содержанием 10 об. % ПКЛ приводит к повышению трещиностойкости на 64 %. Полученные закономерности могут быть использованы для получения ударопрочных полимерных систем.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

$t_{геля}$	–	время гелеобразования
$\alpha_{геля}$	–	степень конверсии в точке гелеобразования
ВКТС	–	верхняя критическая температура смешения
ГКМ	–	гибридные композиционные материалы
ДДМ	–	4,4'-диаминодифенилметан
ДДС	–	4,4'-диаминодифенилсульфон
ДФС	–	диаграмма фазовых состояний
ККМ	–	керамические композиционные материалы
КМ	–	композиционные материалы
МКМ	–	металлические композиционные материалы
ММ	–	молекулярная масса
НКТС	–	нижняя критическая температура смешения
ПКЛ	–	поликапролактон
ПКМ	–	полимерные композиционные материалы
ПЛА	–	полилактид
$T_{кр}$	–	температура кристаллизации
$T_{пл}$	–	температура плавления
$T_{размягч}$	–	температура размягчения
$T_{ст}$	–	температура стеклования
$T_{эксп}$	–	температура эксперимента
УУКМ	–	углерод-углеродные композиционные материалы
ЭО	–	эпоксидный олигомер
ЭП	–	эпоксидный полимер
ЭС	–	эпоксидная смола

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sajan S., Philip Selvaraj D. A review on polymer matrix composite materials and their applications // Materials Today: Proceedings. – 2021. – Vol. 47. – P. 5493–5498.

2. Дориомедов М. С. Российский и мировой рынок полимерных композитов (обзор) // Труды ВИАМ. – 2020. – Т. 6. – № 89. – С. 29–37.

3. Săftoiu G.-V., Constantin C., Nicoară A.-I., Pelin G., Ficai D., Ficai A. Glass Fibre-Reinforced Composite Materials Used in the Aeronautical Transport Sector: A Critical Circular Economy Point of View // Sustainability. – 2024. – Vol. 16. – No. 11. – Article no. 4632.

4. Chen F., Zhang H., Li S., Chen Y., Liang M., Heng Z., Zou H. Design of high-performance resin by tuning cross-linked network topology to improve CF/bismaleimide composite compressive properties // Composites Science and Technology. – 2023. – Vol. 242. – Article no. 110170.

5. Kornmann X., Lindberg H., Berglund L. A. Synthesis of epoxy–clay nanocomposites: influence of the nature of the clay on structure // Polymer. – 2001. – Vol. 42. – No. 4. – P. 1303–1310.

6. Pukánszky B. Interfaces and interphases in multicomponent materials: past, present, future // European Polymer Journal. – 2005. – Vol. 41. – No. 4. – P. 645–662.

7. Cherevinskiy A. P., Ponomarenko A. D., Budylin N. Yu., Shapagin A. V. Interfacial strength and its regulation in the carbon monofiber/epoxy binder system // Polymer. – 2024. – Vol. 309. – Article no. 127430.

8. Li G., Zhao T., Zhu P., He Y., Sun R., Lu D., Wong C. Structure-property relationships between microscopic filler surface chemistry and macroscopic rheological, thermo-mechanical, and adhesive performance of SiO_2 filled nanocomposite underfills // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2019. – Vol. 118. – P. 223–234.

9. Колосова А. С., Сокольская М. К., Виткалова И. А., Торлова А. С., Пикалов Е. С. Современные полимерные композиционные материалы и их применение // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2018. – № 5–1. – С. 245–256.

10. Handbook of Thermoplastics / ed. O. Olabisi, K. Adewale. – Boca Raton: CRC Press, 2016. – 956 p.

11. Берлин А. А., Пахомова Л. К. Полимерные матрицы для высокопрочных армированных композитов (обзор) // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1990. – Т. 32. – № 7. – С. 1347–1382.

12. Алентьев А. Ю., Яблокова М. Ю. Связующие для полимерных композиционных материалов. – Москва: МГУ, 2010. – 69 с.

13. Reis J. P., De Moura M., Samborski S. Thermoplastic Composites and Their Promising Applications in Joining and Repair Composite Structures: A Review // Materials. – 2020. – Vol. 13. – No. 24. – Article no. 5832.

14. Lin J.-H., Pan Y.-J., Liu C.-F., Huang C.-L., Hsieh C.-T., Chen C.-K., Lin Z.-I., Lou C.-W. Preparation and Compatibility Evaluation of Polypropylene/High Density Polyethylene Polyblends // Materials. – 2015. – Vol. 8. – No. 12. – P. 8850–8859.

15. Sutar H., Sahoo P. C., Sahoo P. S., Sahoo S., Murmu R., Swain S., Mishra S. C. Mechanical, Thermal and Crystallization Properties of Polypropylene (PP) Reinforced Composites with High Density Polyethylene (HDPE) as Matrix // Materials Sciences and Applications. – 2018. – Vol. 9. – No. 5. – P. 502–515.

16. Fortelny I., Ujcic A., Fambri L., Slouf M. Phase Structure, Compatibility, and Toughness of PLA/PCL Blends: A Review // Frontiers in Materials. – 2019. – Vol. 6. – Article no. 206.

17. Shin B. Y., Han D. H. Compatibilization of immiscible poly(lactic acid)/poly(ε-caprolactone) blend through electron-beam irradiation with the addition of a compatibilizing agent // Radiation Physics and Chemistry. – 2013. – Vol. 83. – P. 98–104.

18. Gardella L., Calabrese M., Monticelli O. PLA maleation: an easy and effective method to modify the properties of PLA/PCL immiscible blends // Colloid and Polymer Science. – 2014. – Vol. 292. – No. 9. – P. 2391–2398.

19. Ye G., Gu T., Chen B., Bi H., Hu Y. Mechanical, thermal properties and shape memory behaviors of PLA/PCL/PLA-G-GMA blends // Polymer Engineering & Science. – 2023. – Vol. 63. – No. 7. – P. 2084–2092.

20. Чурсова Л. В., Панина Н. Н., Гребенева Т. А., Кутергина И. Ю. Эпоксидные смолы, отвердители, модификаторы и связующие на их основе. – Санкт-Петербург: Профессия, 2020. – 574 с.

21. Boey F. Y. C., Qiang W. Determining the gel point of an epoxy–hexahydro-4-methylphthalic anhydride (MHHPA) system // Journal of Applied Polymer Science. – 2000. – Vol. 76. – No. 8. – P. 1248–1256.

22. Сопотов Р. И. Связующие для композиционных материалов на основе эпоксидного олигомера, модифицированного смесями термопластов: дис. … канд. техн. наук / Сопотов Ростислав Игоревич. – Москва: РХТУ, 2016. – 190 с.

23. Pascault J.-P., Williams R. J. J. General Concepts about Epoxy Polymers // Epoxy Polymers: New Materials and Innovations / ed. J. Pascault, R. J. J. Williams. – Weinheim: Wiley-VCH, 2010. – P. 1–12.

24. Chang T. D., Carr S. H., Brittain J. O. Studies of epoxy resin systems: Part B: Effect of crosslinking on the physical properties of an epoxy resin // Polymer Engineering & Science. – 1982. – Vol. 22. – No. 18. – P. 1213–1220.

25. Nielsen L. E. Cross-linking–effect on physical properties of polymers // Journal of Macromolecular Science, Part C. – 1969. – Vol. 3. – No. 1. – P. 69–103.

26. Enns J. B., Gillham J. K. Time–temperature–transformation (TTT) cure diagram: Modeling the cure behavior of thermosets // Journal of Applied Polymer Science. – 1983. – Vol. 28. – No. 8. – P. 2567–2591.

27. 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 // Journal of Applied Polymer Science. – 1973. – Vol. 17. – No. 7. – P. 2067–2088.

28. Urbaniak M., Grudziński K. Time–temperature–transformation (TTT) cure diagram for EPY epoxy system // Polimery. – 2007. – Vol. 52. – No. 2. – P. 117–126.

29. Li Q., Li X., Meng Y. Curing of DGEBA epoxy using a phenol-terminated hyperbranched curing agent: Cure kinetics, gelation, and the TTT cure diagram // Thermochimica Acta. – 2012. – Vol. 549. – P. 69–80.

30. Yang Y., Boom R., Irion B., Van Heerden D.-J., Kuiper P., De Wit H. Recycling of composite materials // Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. – 2012. – Vol. 51. – P. 53–68.

31. Krauklis A. E., Karl C. W., Gagani A. I., Jørgensen J. K. Composite Material Recycling Technology—State-of-the-Art and Sustainable Development for the 2020s // Journal of Composites Science. – 2021. – Vol. 5. – No. 1. – Article no. 28.

32. Sharma J., Shukla S., Ramana G. V., Behera B. K. Advances in carbon and glass fiber recycling: optimal composite recycling and sustainable solutions for composite waste // Journal of Material Cycles and Waste Management. – 2025. – Vol. 27. – No. 5. – P. 3166–3195.

33. Gopinath A., Kumar M. S., Elayaperumal A. Experimental Investigations on Mechanical Properties of Jute Fiber Reinforced Composites with Polyester and Epoxy Resin Matrices // Procedia Engineering. – 2014. – Vol. 97. – P. 2052–2063.

34. Rohen L. A., Neves A. C. C., Dos Santos J. L., Nascimento L. F. C., Monteiro S. N., De Assis F. S., Simonassi N. T., Da Silva L. C. Comparative Analysis of the Tensile Properties of Polyester and Epoxy Composites Reinforced with Hemp Fibers // Materials Science Forum. – 2018. – Vol. 930. – P. 201–206.

35. Ramadan N., Taha M., La Rosa A. D., Elsabbagh A. Towards Selection Charts for Epoxy Resin, Unsaturated Polyester Resin and Their Fibre-Fabric Composites with Flame Retardants // Materials. – 2021. – Vol. 14. – No. 5. – Article no. 1181.

36. Иржак В. И. Эпоксидные полимеры и композиты с эпоксидной матрицей. – Москва: РАН, 2022. – 285 с.

37. Мошинский Л. Я. Эпоксидные смолы и отвердители: структура, свойства, химия и топология отверждения. – Москва: Аркадия Пресс, 1995. – 370 с.

38. Межиковский С. М. Физикохимия реакционноспособных олигомеров. – Москва: Наука, 1998. – 233 с.

39. Профили основных игроков рынка эпоксидных смол в России [Электронный ресурс]. – URL: https://www.megaresearch.ru/knowledge_library/profili-osnovnyh-igrokov-rynka-epoksidnyh-smol-v-rossii-938 (дата обращения: 25.09.2025).

40. Wei H., Wang D., Xing W. Strengthening and Toughening Technology of Epoxy Resin // Journal of Physics: Conference Series. – 2023. – Vol. 2468. – No. 1. – Article no. 012066.

41. Zhu T., Lu C., Lu X., Zhi J., Song Y. Curing process optimization and mechanical properties improvement of epoxy resin copolymer modified by epoxy-terminated hyperbranched polyether sulfone // Polymer. – 2022. – Vol. 241. – Article no. 124535.

42. Xue S., Yu Z., Tang Z., Liu Y. Simultaneous reinforcement and toughening methods and mechanisms of thermosets: a review // Materials Horizons. – 2025. – Vol. 12. – Article no. 10390.

43. Guerra É. S. S., Silva B. L., Melo J. D. D., Kalinka G., Barbosa A. P. C. Microscale evaluation of epoxy matrix composites containing thermoplastic healing agent // Composites Science and Technology. – 2023. – Vol. 232. – Article no. 109843.

44. Rubber-Toughened Plastics / ed. C. K. Riew. – Washington, DC: American Chemical Society, 1989. – 439 p.

45. Yee A. F., Pearson R. A. Toughening mechanisms in elastomer-modified epoxies: Part 1 Mechanical studies // Journal of Materials Science. – 1986. – Vol. 21. – No. 7. – P. 2462–2474.

46. Toughened Plastics I: Science and Engineering / eds. C. K. Riew, A. J. Kinloch. – Washington, DC: American Chemical Society, 1993. – 575 p.

47. Farooq U., Teuwen J., Dransfeld C. Toughening of Epoxy Systems with Interpenetrating Polymer Network (IPN): A Review // Polymers. – 2020. – Vol. 12. – No. 9. – Article no. 1908.

48. Byerlin A. A., Pakhomova L. K. Polymeric matrices for high-strength reinforced composites. Review // Polymer Science U.S.S.R. – 1990. – Vol. 32. – No. 7. – P. 1275–1311.

49. Ma H., Aravand M. A., Falzon B. G. Phase morphology and mechanical properties of polyetherimide modified epoxy resins: A comparative study // Polymer. – 2019. – Vol. 179. – Article no. 121640.

50. Park S. J. Photopolymerization-Induced Crystallization in Relation to Solid–Liquid Phase Diagrams of Blends of Poly(ethylene oxide)/Multi-functional Acrylate Monomers: PhD thesis / Park Soo Jeoung. – Akron, 2008. – 200 p.

51. Манделькерн Л. Кристаллизация полимеров / пер. с англ.; под ред. С. Я. Френкеля. – Москва; Ленинград: Химия, 1966. – 336 с.

52. Guo Q., Groeninckx G. Crystallization kinetics of poly(ε-caprolactone) in miscible thermosetting polymer blends of epoxy resin and poly(ε-caprolactone) // Polymer. – 2001. – Vol. 42. – No. 21. – P. 8647–8655.

53. Utracki L. A., Wilkie C. A. Polymer Blends Handbook: in 2 vol. – Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2002. – 1442 p.

54. Bucknall C. B., Gomez C. M., Quintard I. Phase separation from solutions of poly(ether sulfone) in epoxy resins // Polymer. – 1994. – Vol. 35. – No. 2. – P. 353–359.

55. Chalykh A. E., Budylin N. Yu., Shapagin A. V. Diffusion in epoxy oligomers and polymers // Multifunctional Epoxy Resins: Self-Healing, Thermally and Electrically Conductive Resins. – Singapore: Springer Nature Singapore, 2023. – P. 41–105.

56. Полимерные смеси: в 2 т. / под ред. Д. Пола, К. Бакнелла; пер. с англ. – Санкт-Петербург: Научные основы и технологии, 2009. – Т. 2. – 606 с.

57. Межиковский С. М., Иржак В. И., Чалых А. Е. Химическая физика отверждения олигомеров. – Москва: Юрайт, 2020. – 276 с.

58. Ishii Y., Ryan A. J. Processing of Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether) with Epoxy Resin. 1. Reaction-Induced Phase Separation // Macromolecules. – 2000. – Vol. 33. – No. 1. – P. 158–166.

59. Шапагин А. В. Структурообразование в системах эпоксидные олигомеры–термопласты: дис. … канд. хим. наук / Шапагин Алексей Викторович. – Москва: ИФХЭ РАН, 2004. – 167 с.

60. Chalykh A. E., Nikulova U. V., Gerasimov V. K. Simulation of binodal and spinodal curves of phase state diagrams for binary polymer systems // Polymers. – 2022. – Vol. 14. – No. 13. – Article no. 2524.

61. Tercjak A. Phase separation and morphology development in thermoplastic-modified thermosets // Thermosets / ed. Q. Guo. – 2nd ed. – Amsterdam: Elsevier, 2018. – P. 147–171.

62. Žerjal B., Jelčić Ž., Malavašič T. Miscibility in thermoplastic polyurethane elastomer/poly(styrene-co-acrylonitrile) blends // European Polymer Journal. – 1996. – Vol. 32. – No. 11. – P. 1351–1354.

63. Чалых А. Е., Герасимов В. К., Михайлов Ю. М. Диаграммы фазового состояния полимерных систем. – 2-е изд. – Москва: Янус-К, 1998. – 214 с.

64. Jyotishkumar P., Özdilek C., Moldenaers P., Sinturel C., Janke A., Pionteck J., Thomas S. Dynamics of phase separation in poly(acrylonitrile-butadiene-styrene)-modified epoxy/DDS system: kinetics and viscoelastic effects // The Journal of Physical Chemistry B. – 2010. – Vol. 114. – No. 42. – P. 13271–13281.

65. Girard-Reydet E., Vicard V., Pascault J. P., Sautereau H. Polyetherimide-modified epoxy networks: influence of cure conditions on morphology and mechanical properties // Journal of Applied Polymer Science. – 1997. – Vol. 65. – No. 12. – P. 2433–2445.

66. Pillai J. P., Pionteck J., Häßler R., Sinturel C., Mathew V. S., Thomas S. Effect of cure conditions on the generated morphology and viscoelastic properties of a poly(acrylonitrile–butadiene–styrene) modified epoxy–amine system // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2012. – Vol. 51. – No. 6. – P. 2586–2595.

67. Kim H., Char K. Effect of phase separation on rheological properties during the isothermal curing of epoxy toughened with thermoplastic polymer // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2000. – Vol. 39. – No. 4. – P. 955–959.

68. Riccardi C. C., Borrajo J., Williams R. J. J., Girard-Reydet E., Sautereau H., Pascault J. P. Thermodynamic analysis of the phase separation in polyetherimide-modified epoxies // Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. – 1996. – Vol. 34. – No. 2. – P. 349–356.

69. Grishchuk S., Gryshchuk O., Weber M., Karger-Kocsis J. Structure and toughness of polyethersulfone (PESU)-modified anhydride-cured tetrafunctional epoxy resin: effect of PESU molecular mass // Journal of Applied Polymer Science. – 2012. – Vol. 123. – No. 2. – P. 1193–1200.

70. Tognana S., Salgueiro W., Silva L. Spherulitic growth and crystallization kinetics in PHB/DGEBA blends // Thermochimica Acta. – 2016. – Vol. 623. – P. 1–8.

71. Staub M. C., Li C. Y. Polymer crystallization at liquid–liquid interface // Polymer Crystallization. – 2018. – Vol. 1. – No. 4. – Article no. e10045.

72. Li Y., Stein M., Jungnickel B.-J. Competition between crystallization and phase separation in polymer blends I. Diffusion controlled supermolecular structures and phase morphologies in poly(ε-caprolactone)/polystyrene blends // Colloid & Polymer Science. – 1991. – Vol. 269. – No. 8. – P. 772–780.

73. Хасбиуллин Р. Р. Фазовые равновесия и диффузия низкомолекулярных веществ в расплавах полиэтилена: дис. … канд. хим. наук / Хасбиуллин Рамиль Равильевич. – Москва: ИФХЭ РАН, 2003. – 147 с.

74. Goossens S., Groeninckx G. Mutual influence between reaction-induced phase separation and isothermal crystallization in POM/epoxy resin blends // Macromolecules. – 2006. – Vol. 39. – No. 23. – P. 8049–8059.

75. Goossens S., Goderis B., Groeninckx G. Reaction-induced phase separation in crystallizable micro- and nanostructured high melting thermoplastic/epoxy resin blends // Macromolecules. – 2006. – Vol. 39. – No. 8. – P. 2953–2963.

76. Goossens S., Groeninckx G. High melting thermoplastic/epoxy resin blends: influence of the curing reaction on the crystallization and melting behavior // Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. – 2007. – Vol. 45. – No. 17. – P. 2456–2469.

77. Białkowska A., Bakar M., Kucharczyk W., Zarzyka I. Hybrid epoxy nanocomposites: improvement in mechanical properties and toughening mechanisms—A review // Polymers. – 2023. – Vol. 15. – No. 6. – Article no. 1398.

78. Johnsen B. B., Kinloch A. J., Mohammed R. D., Taylor A. C., Sprenger S. Toughening mechanisms of nanoparticle-modified epoxy polymers // Polymer. – 2007. – Vol. 48. – No. 2. – P. 530–541.

79. Ma H., Geng P., Xu T., Kumar Bandaru A., Aravand A., Falzon B. G. Analytical fracture toughness model for multiphase epoxy matrices modified by thermoplastic and carbon nanotube/thermoplastic // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2024. – Vol. 177. – Article no. 107948.

80. Mullins M. J., Liu D., Sue H.-J. Mechanical properties of thermosets // Thermosets / ed. Q. Guo. – 2nd ed. – Amsterdam: Elsevier, 2018. – P. 35–68.

81. Calderón-Villajos R., Fernández Sánchez-Romate X., Jiménez-Suárez A., Prolongo S. G. An analysis of the effect of activation temperature and crack geometry on the healing efficiency of polycaprolactone (PCL)/epoxy blends // Polymers. – 2023. – Vol. 15. – No. 2. – Article no. 336.

82. Petrova T. V., Tretyakov I. V., Bulgakov D. A., Solodilov V. I. The mechanism of destruction of epoxy matrices modified with thermoplastic and active diluent and fiberglass-based plastics under low-speed impact // Polymer Science, Series D. – 2025. – Vol. 18. – No. 2. – P. 288–295.

83. Giannotti M. I., Galante M. J., Oyanguren P. A., Vallo C. I. Role of intrinsic flaws upon flexural behaviour of a thermoplastic modified epoxy resin // Polymer Testing. – 2003. – Vol. 22. – No. 4. – P. 429–437.

84. Mimura K., Ito H. The characteristic of epoxy resin that makes decomposition easy by blending thermoplastic polymer // Journal of Applied Polymer Science. – 2003. – Vol. 89. – No. 2. – P. 527–534.

85. Копицына М. Н., Бессонов И. В., Котомин С. В. Трещиностойкость эпоксидных связующих, модифицированных термопластичным полисульфоном и фурфуролацетоновой смолой // Химическая физика. – 2016. – Т. 35. – № 5. – С. 52–58.

86. Korokhin R. A., Solodilov V. I., Zvereva U. G., Solomatin D. V., Gorbatkina Yu. A., Shapagin A. V., Lebedeva O. V., Bamborin M. Yu. Epoxy polymers modified with polyetherimide. Part II: physicomechanical properties of modified

epoxy oligomers and carbon fiber reinforced plastics based on them // Polymer Bulletin. – 2020. – Vol. 77. – No. 4. – P. 2039–2057.

87. Shapagin A. V., Budylin N. Yu., Chalykh A. E., Solodilov V. I., Korokhin R. A., Poteryaev A. A. Phase equilibrium, morphology, and physico-mechanics in epoxy–thermoplastic mixtures with upper and lower critical solution temperatures // Polymers. – 2020. – Vol. 13. – No. 1. – Article no. 35.

88. Bakar M., Białkowska A., Molenda J., Piasek J. Preparation and properties evaluation of thermoplastic modified epoxy nanocomposites // Journal of Macromolecular Science, Part B. – 2012. – Vol. 51. – No. 6. – P. 1159–1171.

89. Kostrzewa M., Hausnerova B., Bakar M., Siwek E. Effects of various polyurethanes on the mechanical and structural properties of an epoxy resin // Journal of Applied Polymer Science. – 2011. – Vol. 119. – No. 5. – P. 2925–2932.

90. Sun Z., Xu L., Chen Z., Wang Y., Tusiime R., Cheng C., Zhou S., Liu Y., Yu M., Zhang H. Enhancing the mechanical and thermal properties of epoxy resin via blending with thermoplastic polysulfone // Polymers. – 2019. – Vol. 11. – No. 3. – Article no. 461.

91. Лобанов М. Л., Зорина М. А. Методы определения коэффициентов диффузии: учебное пособие для студентов вузов, обучающихся по направлениям 22.03.01, 22.04.01 – Металловедение и технологии материалов; 22.03.02, 22.04.02 – Металлургия. – Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2017. – 102 с.

92. Берштейн В. А., Егоров В. М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. – Ленинград: Химия, Ленинградское отделение, 1990. – 256 с.

93. Höhne G. W. H., Hemminger W. F., Flammersheim H.-J. Differential scanning calorimetry. – 2nd ed. – Berlin; Heidelberg: Springer, 2003. – 298 p.

94. ISO 527-2:2012. Plastics – Determination of tensile properties – Part 2: Test conditions for moulding and extrusion plastics (2nd ed.). – Geneva: International Organization for Standardization, 2012. – 11 p.

95. Díez-Rodríguez T. M., Blázquez-Blázquez E., Barranco-García R., Pérez E., Cerrada M. L. Synergistic effect of mesoporous SBA-15 particles and processing strategy for improving PLA crystallization capability in their composites // Macromolecular Materials and Engineering. – 2022. – Vol. 307. – No. 10. – Article no. 2200308.

96. Nicácio P. H. M., Severo A. M. C., Barros A. B. S., Albuquerque A. K. C., Wellen R. M. R., Koschek K. Approaches on the complex crystallization in PLA/Babassu based on modulated differential scanning calorimetry analyses // Journal of Polymers and the Environment. – 2022. – Vol. 30. – No. 9. – P. 3840–3851.

97. Serra I. S., Kyritsis A., Escobar Ivirico J. L., Gómez Ribelles J. L., Pissis P., Salmerón-Sánchez M. Molecular mobility in biodegradable poly(ε-caprolactone)/poly(hydroxyethyl acrylate) networks // The European Physical Journal E. – 2011. – Vol. 34. – No. 4. – Article no. 37.

98. Sharifi S. Dielectric spectroscopy of diglycidyl ether of bisphenol-A at glass transition temperature // Natural Science. – 2012. – Vol. 4. – No. 2. – P. 136–141.

99. Чалых А. Е., Шмалий О. Н., Бухтеев А. Е. Взаимодиффузия в эпоксидных олигомерах // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2002. – Т. 44. – № 11. – С. 1985–1991.

100. Djellali S., Sadoun T., Haddaoui N., Bergeret A. Viscosity and viscoelasticity measurements of low density polyethylene/poly(lactic acid) blends // Polymer Bulletin. – 2015. – Vol. 72. – No. 5. – P. 1177–1195.

101. Fox D., Labes M. M., Weissberger A. Physics and Chemistry of the Organic Solid State. Vol. 2. – New York: Interscience Publishers, 1965. – 975 p.

102. Remiro P. M., Cortazar M. M., Calahorra M. E., Calafel M. M. Miscibility and crystallization of an amine-cured epoxy resin modified with crystalline poly(ε-caprolactone) // Macromolecular Chemistry and Physics. – 2001. – Vol. 202. – No. 7. – P. 1077–1088.

103. Koenig M. F., Huang S. J. Biodegradable blends and composites of polycaprolactone and starch derivatives // Polymer. – 1995. – Vol. 36. – No. 9. – P. 1877–1882.

104. Shamsah A. H., Cartmell S. H., Richardson S. M., Bosworth L. A. Material characterization of PCL:PLLA electrospun fibers following six months degradation in vitro // Polymers. – 2020. – Vol. 12. – No. 3. – Article no. 700.

105. Bicy K., Geethamma V. G., Kalarikkal N., Rouxel D., Thomas S. Poly(ε-caprolactone)/functionalized carbon nanotube electrospun nanocomposites: crystallization and thermal properties // Macromolecular Symposia. – 2018. – Vol. 381. – No. 1. – Article no. 1800140.

106. Wunderlich B. Macromolecular physics. Vol. 3. Crystal melting. – New York: Academic Press, 1980. – 363 p.

107. Kammer H. W. On immiscibility-loop phase behaviour of polymer blends // Polymer. – 1999. – Vol. 40. – No. 21. – P. 5793–5797.

108. Chalykh A. E., Gerasimov V. K., Mironov A. V., Kuptsov S. A., Kil'deeva N. R. Phase equilibria of poly(ε-caprolactone)-co-poly(acryl methacrylate)-methylene chloride systems and the phase structure of polymer binary mixtures // Polymer Science Series A. – 2012. – Vol. 54. – No. 4. – P. 282–289.

109. Phuong V. T., Coltelli M.-B., Cinelli P., Cifelli M., Verstichel S., Lazzeri A. Compatibilization and property enhancement of poly(lactic acid)/polycarbonate blends through triacetin-mediated interchange reactions in the melt // Polymer. – 2014. – Vol. 55. – No. 17. – P. 4498–4513.

110. Mandelkern L. Crystallization of polymers. Vol. 2. Kinetics and mechanisms. – Cambridge: Cambridge University Press, 2004. – 520 p.

111. Di Lorenzo M. L. Determination of spherulite growth rates of poly(L-lactic acid) using combined isothermal and non-isothermal procedures // Polymer. – 2001. – Vol. 42. – No. 23. – P. 9441–9446.

112. Saeidlou S., Huneault M. A., Li H., Park C. B. Poly(lactic acid) crystallization // Progress in Polymer Science. – 2012. – Vol. 37. – No. 12. – P. 1657–1677.

113. Fukushima K., Tabuani D., Camino G. Nanocomposites of PLA and PCL based on montmorillonite and sepiolite // Materials Science and Engineering: C. – 2009. – Vol. 29. – No. 4. – P. 1433–1441.

114. Luyt A. S., Kelnar I. Effect of blend ratio and nanofiller localization on the thermal degradation of graphite nanoplatelets-modified PLA/PCL // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2019. – Vol. 136. – No. 6. – P. 2373–2382.

115. Liu Y., Yang X., Yue L., Li W., Gan W., Chen K. Selective dispersion of silver nanowires in epoxy/polyetherimide binary composites with enhanced electrical conductivity: a study of curing kinetics and morphology // Polymer Composites. – 2019. – Vol. 40. – No. 11. – P. 4390–4401.

116. Mi X., Liang N., Xu H., Wu J., Jiang Y., Nie B., Zhang D. Toughness and its mechanisms in epoxy resins // Progress in Materials Science. – 2022. – Vol. 130. – Article no. 100977.

117. Yoon T., Kim B. S., Lee D. S. Structure development via reaction-induced phase separation in tetrafunctional epoxy/polysulfone blends // Journal of Applied Polymer Science. – 1997. – Vol. 66. – No. 12. – P. 2233–2242.

118. Schindelin J., Arganda-Carreras I., Frise E., Kaynig V., Longair M., Pietzsch T., Preibisch S., Rueden C., Saalfeld S., Schmid B., Tinevez J.-Y., White D. J., Hartenstein V., Eliceiri K., Tomancak P., Cardona A. Fiji: an open-source platform for biological-image analysis // Nature Methods. – 2012. – Vol. 9. – No. 7. – P. 676–682.

119. Hillert M. Phase equilibria, phase diagrams and phase transformations: their thermodynamic basis. – 2nd ed. – Cambridge: Cambridge University Press, 2009. – 510 p.

120. Paul D. R. Polymer Blends. Vol. 1. – Amsterdam: Elsevier, 2012. – 520 p.

121. Barone L., Carciotto S., Cicala G., Recca A. Thermomechanical properties of epoxy/poly(ε-caprolactone) blends // Polymer Engineering & Science. – 2006. – Vol. 46. – No. 11. – P. 1576–1582.

122. Silveira M. R. S., Moritz V. F., Ferreira C. A., Ferry L., Lopez-Cuesta J.-M. Flammability of Novolac epoxy cured with aromatic diamines // Thermochimica Acta. – 2024. – Vol. 741. – Article no. 179870.

123. Mustafa M. F., Cook W. D., Schiller T. L., Siddiqi H. M. Curing behavior and thermal properties of TGDDM copolymerized with a new pyridine-containing

diamine and with DDM or DDS // Thermochimica Acta. – 2014. – Vol. 575. – P. 21–28.

124. Grillet A., Galy J., Pascault J.-P., Bardin I. Effects of the structure of the aromatic curing agent on the cure kinetics of epoxy networks // Polymer. – 1989. – Vol. 30. – No. 11. – P. 2094–2103.

125. Parameswaranpillai J., Sidhardhan S. K., Jose S., Hameed N., Salim N. V., Siengchin S., Pionteck J., Magueresse A., Grohens Y. Miscibility, phase morphology, thermomechanical, viscoelastic and surface properties of poly(ε-caprolactone) modified epoxy systems: Effect of curing agents // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2016. – Vol. 55. – No. 38. – P. 10055–10064.

126. Jiménez-Suárez A., Del Rosario G., Sánchez-Romate X. X., Prolongo S. G. Influence of morphology on the healing mechanism of PCL/epoxy blends // Materials. – 2020. – Vol. 13. – No. 8. – Article no. 1941.

127. Zheng S., Lü H., Chen C., Nie K., Guo Q. Epoxy resin/poly(ethylene oxide) (PEO) and poly(ε-caprolactone) (PCL) blends cured with 1,3,5-trihydroxybenzene: miscibility and intermolecular interactions // Colloid and Polymer Science. – 2003. – Vol. 281. – No. 11. – P. 1015–1024.

128. Guo Q., Harrats C., Groeninckx G., Reynaers H., Koch M. Miscibility, crystallization and real-time small-angle X-ray scattering investigation of the semicrystalline morphology in thermosetting polymer blends // Polymer. – 2001. – Vol. 42. – No. 14. – P. 6031–6041.

129. Clark J. N., Daly J. H., Garton A. Hydrogen bonding in epoxy resin/poly(ε-caprolactone) blends // Journal of Applied Polymer Science. – 1984. – Vol. 29. – No. 11. – P. 3381–3390.

130. Solodilov V. I., Tretyakov I. V., Petrova T. V., Kireynov A. V., Korokhin R. A., Yurkov G. Yu. Influence of polyethersulfone on the fracture toughness of epoxy matrices and reinforced plastics on their basis // Mechanics of Composite Materials. – 2023. – Vol. 59. – No. 4. – P. 743–756.

131. Petrova T. V., Tretyakov I. V., Kireynov A. V., Shapagin A. V., Budylin N. Yu., Alexeeva O. V., Beshtoev B. Z., Solodilov V. I., Yurkov G. Yu., Berlin A. A. Structure and properties of epoxy polysulfone systems modified with an active diluent // Polymers. – 2022. – Vol. 14. – No. 23. – Article no. 5320.

132. Cardwell B. J., Yee A. F. Toughening of epoxies through thermoplastic crack bridging // Journal of Materials Science. – 1998. – Vol. 33. – No. 22. – P. 5473–5484.

133. Min B.-G., Hodgkin J. H., Stachurski Z. H. The dependence of fracture properties on cure temperature in a DGEBA/DDS epoxy system // Journal of Applied Polymer Science. – 1993. – Vol. 48. – No. 7. – P. 1303–1312.