

УДК 691.175

ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИАНГИДРИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО¹

Татаринцева О.С., Зимин Д.Е., Самойленко В.В.

*ФГБУН Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН,
г. Бийск, Россия*

РЕЗЮМЕ

Представлены результаты исследований по влиянию физической (вакуумирование и ультразвуковая обработка) и физико-химической (применение нанодобавки) модификации эпоксидного связующего на его технологические и механические характеристики. В ходе исследования с учетом данных по вязкости, жизнеспособности, теплостойкости и прочности оптимизированы рецептура и условия отверждения эпоксидангидридного связующего. Показано, что совместное применение ультразвука и вакуума повышает прочность отвержденного связующего на 23%. Установлено, что введение в состав связующего нанодисперсного кремнезема приводит к возрастанию вязкости в допустимых для его переработки пределах. При этом прочность образцов связующего на изгиб возрастает на 20-50%, в зависимости от удельной поверхности наномодификатора, достигая максимального значения при 0,75%-ном содержании.

Ключевые слова: модификация эпоксидного связующего; физико-механические характеристики; ультразвуковая обработка; вакуумирование; нанодисперсный кремнезем; вязкость; прочность

MODIFICATION EFFECT ON TECHNOLOGICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF EPOXY-ANHYDRIDE BINDER

Tatarintseva O.S., Zimin D.E., Samoilenko V.V.

*Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies Siberian Branch of the
Russian Academy of Sciences, Biysk, Russia*

SUMMARY

The results of the study into the effects of physical (vacuumizing and ultrasound treatment) and physicochemical (application of nanoadditive) modifications of the epoxy binder on its technological and mechanical characteristics are reported. In the course of the study, the formulation and curing conditions for the epoxy-anhydride binder were optimized, taking into account data on viscosity, pot life, heat resistance, and strength. The combined application of ultrasound and vacuum was shown to improve the strength of the cured binder by 23%. The

¹ Работа выполнена в рамках междисциплинарного интеграционного проекта №27 «Научные основы создания наномодифицированных базальтовых композиционных материалов с улучшенными физико-механическими и эксплуатационными свойствами» Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы V.45 Научные основы создания новых материалов с заданными свойствами и функциями, в том числе высококачественных, и наноматериалов.

incorporation of nano-sized silica into the binder composition was found to increase the viscosity within admissible limits for its processing, in which case the bending strength of the binder samples augments by 20-50% subject to the specific surface of the nanomodifier, reaching a maximum value at the content of 0.75%.

Key words: epoxy binder modification; physicomechanical characteristics; ultrasonic treatment; vacuumization; nano-sized silica; viscosity, strength

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы ведется интенсивная разработка высоких технологий, применимых для повышения качественных показателей существующих материалов строительного и промышленного назначения и для создания новых. К таким инновационным технологиям, безусловно, следует отнести технологии производства композитных материалов на основе базальтового непрерывного волокна – базальтопластиков, обладающих высокими прочностными характеристиками, долговечностью, температуростойкостью, химической и коррозионной устойчивостью [1,2]. Использование базальтопластиков в различных отраслях промышленности позволяет значительно снизить массу конструкционных изделий, уменьшить трудоемкость их изготовления, заменить дефицитные цветные сплавы и нержавеющей стали, а также обеспечить ряд специальных свойств, таких как радиопрозрачность, электрическая прочность, высокая теплостойкость, низкая теплопроводность.

Несмотря на перечисленные высокие технические и эксплуатационные свойства базальтопластиков, пути их совершенствования далеко не исчерпаны, и одним из таких перспективных путей является модификация связующих, в качестве которых чаще всего используются эпоксидные композиции, обладающие высокими прочностными и адгезионными характеристиками, низкой усадкой при отверждении, термостойкостью и технологическими свойствами, позволяющими осуществлять их переработку в изделия. Модификация связующего может быть физической либо физико-химической [3]. Первую осуществляют ультразвуковой обработкой, периодическим деформированием (вибрацией), высокоскоростным смешением, создающим большие сдвиговые деформации и другими методами. [4-6]. Вторая предполагает введение в полимер очень малых количеств веществ, оказывающих легирующее действие, совершенно несовместимых с полимером или ограниченно совместимых с ним: тонкодисперсных минеральных наполнителей, органосилоксанов, поверхностно-активных веществ [3,7,8]. В настоящей работе использованы оба эти приема.

1. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Создание крупносерийных производств базальтопластиковых изделий методами пултрузии или «мокрой» намотки ставит проблему разработки быстроотверждающегося, но технологичного связующего, поэтому за исходную базовую композицию для исследований было взято широко распространенное при получении пластиков, армированных стеклянными и базальтовыми волокнами, связующее на основе эпоксидной смолы ЭД-20, отверждаемой изометилтетрагидрофталиевым ангидридом (изо-МТГФА). Поскольку отверждение эпоксидных смол ангидридами протекает крайне медленно, в эти системы, как правило, вводят ускорители. Выбор в качестве ускорителя 2,4,6-трис

(диметиламинометил) фенола (УП 606/2) обусловлен его высокой каталитической активностью, связанной с наличием в этом соединении сразу трех третичных аминогрупп и кислого фенольного гидроксила. Однако проявляется она при довольно высоких температурах (выше 100°C). При температурах переработки технологичность связующего в присутствии ускорителя сохраняется.

Измерение условной вязкости связующих μ проводили по ГОСТ 8420-74 с использованием вискозиметра ВЗ-1, представляющего собой цилиндр с конусным днищем, в центре которого находится отверстие (сопло) диаметром 5,4 мм. Вискозиметр снабжен рубашкой для теплоносителя, с помощью которой поддерживается заданная температура. Условная вязкость выражается в секундах (время истечения через сопло вискозиметра определенного объема жидкости при температуре эксперимента).

Жизнеспособность связующих определяли по времени нарастания вязкости при температуре переработки от исходной до величины, при которой она еще возможна (60-70 с).

Кинетику отверждения изучали по глубине его прохождения при нагреве образцов связующего с интенсивностью 2°C/мин.

Одним из простых и доступных методов получения сведений о поведении материала при нагреве является метод определения теплостойкости по Мартенсу T_m . Сущность его заключается в определении температуры, при которой образец, нагреваемый с постоянной скоростью и находящийся под действием постоянного изгибающего момента, деформируется на заданную величину. Образцы для испытаний имели форму бруска длиной (120±2) мм, шириной (15±0,5) мм и толщиной (10±0,5) мм. К образцу прикладывалась нагрузка, создаваемая рычагом, верхней зажимной головкой и устанавливаемым на рычаге подвижным грузом так, чтобы максимальное изгибающее напряжение в образце составляло (4,9±0,05) Н/мм². Образец, закрепленный в зажимном устройстве, помещали в термощкаф, нагреватель которого обеспечивает равномерное повышение температуры на (50±5)°C/ч. В момент, когда отсчет на указателе деформации достигал значения (6±0,1) мм, снимали показания термометра с округлением до целых градусов Цельсия. С помощью этого метода получают термомеханические кривые в исследуемом диапазоне температур. Для упрощения интерпретации данных в методе определения T_m принято фиксированное значение изгиба, которое для эпоксидных композиций соответствует их переходу в высокоэластическое состояние, т.е. теплостойкость по Мартенсу можно рассматривать как температуру стеклования. Исходя из этого, величина T_m в настоящей работе служила одним из показателей, характеризующих качественную структуру трехмерной пространственной сетки эпоксидного полимера.

Механические характеристики отвержденного связующего оценивали по прочности на изгиб в соответствии с ГОСТ 4648-71 при расстоянии между неподвижными опорами 100 мм и скорости нагружения 10 мм/мин.

В процессе проведения рецептурно-технологических проработок варьировали содержание отвердителя в интервале 65-95 масс.ч. при концентрации ускорителя 0,9 и 1,4 масс.ч. на 100 масс.ч. смолы. В выбранном диапазоне концентраций ускорителя (0,9-1,4 масс.ч.) обеспечивается необходимая для технологической переработки связующего в пластики жизнеспособность.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Согласно литературным данным [9,10], ангидридные отвердители в композициях с эпоксидными диановыми смолами способствуют снижению их вязкости и увеличению жизнеспособности, что в полной мере подтверждают полученные в настоящей работе результаты (рис.1-3): с увеличением в системе доли низковязкого компонента – отвердителя – вязкость ее снижается с одновременным повышением времени технологической переработки. При этом зависимость времени переработки от содержания отвердителя носит линейный характер.

Полученные данные позволяют выбрать технологические режимы переработки эпоксидных композиций, варьируя концентрацией отвердителя – изо-МТГФА.

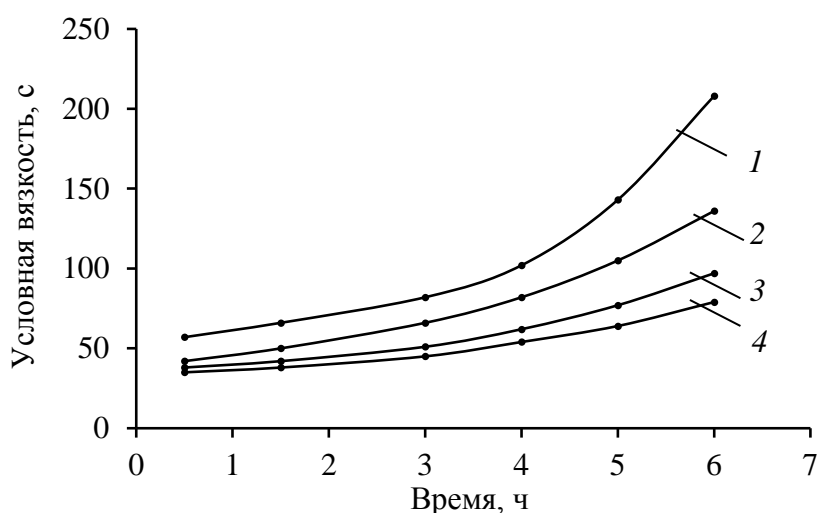


Рис.1. Зависимость условной вязкости связующего при температуре 40°C от времени переработки и от содержания отвердителя, масс.ч.: 65 (1); 75 (2); 85 (3); 95 (4).

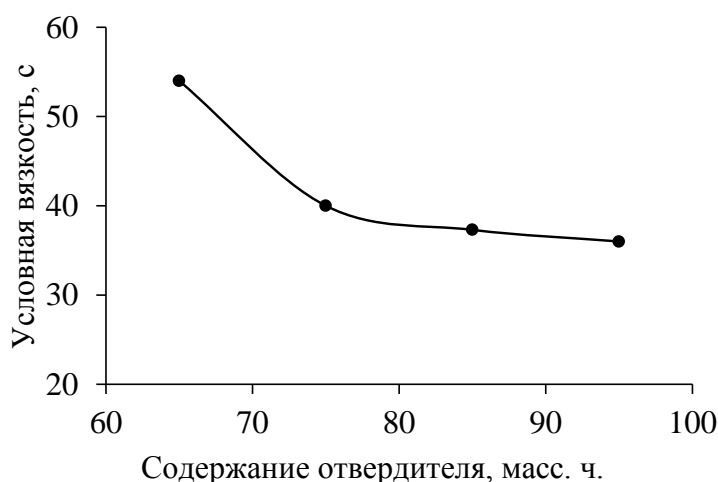


Рис.2. Зависимость условной вязкости связующего от содержания отвердителя при температуре 40°C и времени переработки 0.5 ч.

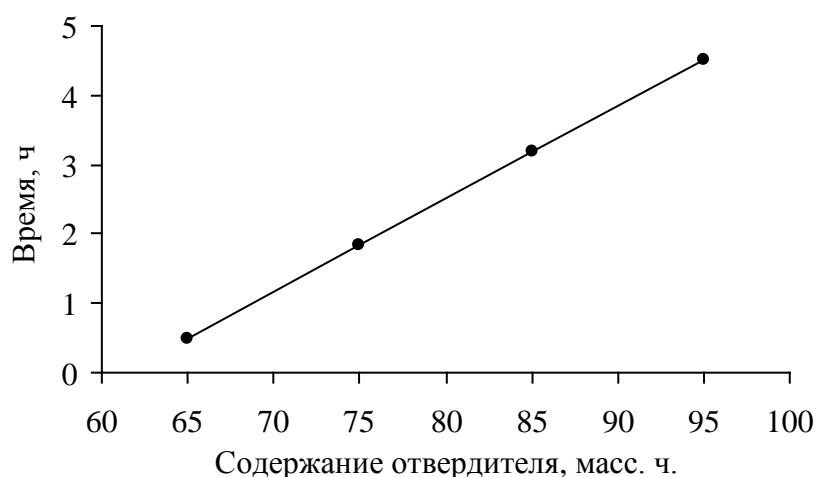


Рис.3. Зависимость времени переработки связующего от содержания отвердителя при температуре 40°C и условной вязкости 65 с.

Для эпоксидных полимеров, получаемых взаимодействием смолы с полифункциональным сшивающим агентом, характерно линейное возрастание температуры стеклования с увеличением степени сшивки [9]. Наиболее качественная пространственная структура полимера реализуется в случае, когда содержание отверждающего компонента близко к стехиометрическому. Эксперименты показали, что зависимость теплостойкости эпоксидангидридного связующего от содержания отвердителя носит экстремальный характер, характерный для обеих рассмотренных концентраций ускорителя (табл.1).

Таблица 1.

Зависимость теплостойкости и прочности образцов связующего от содержания отвердителя и ускорителя.

Наименование показателя	Значение показателя при содержании отвердителя, масс. ч.			
	65	75	85	95
	0,9 масс.ч. УП-606/2			
Теплостойкость, °С	73	90	100	86
Прочность на изгиб, МПа	52	54	56	59
	1,4 масс.ч. УП-606/2			
Теплостойкость, °С	74	92	102	97
Прочность на изгиб, МПа	52	55	58	60

Очевидно, что как недостаток, так и избыток отвердителя негативно влияют на структуру (степень сшивки) отвержденной смолы. При изменении содержания изо-МТГФА ниже оптимального (85 масс.ч.), обеспечивающего максимальное значение теплостойкости, молекулярная структура сшитого полимера имеет неполностью прореагировавшие функциональные группы, вследствие чего в нем уменьшается частота поперечных связей, доказательством чему служит снижение прочности. Избыточное содержание отвердителя снижает теплостойкость при сохранении и даже некотором увеличении прочности, что можно объяснить эффектом пластификации эпоксидной матрицы частью ангидрида, не участвующей в образовании пространственной структуры и тем самым снижающей внутренние напряжения в системе.

В результате варьирования содержания отвердителя и ускорителя установлено, что необходимые для переработки технологические характеристики и достаточно высокие прочностные показатели отвержденных композиций обеспечиваются рецептурой, включающей 100 масс.ч. эпоксидной смолы ЭД-20, 85 масс.ч. изо-МТГФА и 1,4 масс.ч. УП 606/2.

2.1. Физическая модификация эпоксидангидридного связующего.

Для физической модификации связующего использовали ультразвук. В ходе отработки методики работы с ультразвуковым технологическим аппаратом серии «Волна» (УЗТА-0,4/22-ОМ) было установлено, что максимальная мощность аппарата для объема связующего ~80 мл составляет 160 Вт. За предельные условия воздействия ультразвука на реакцию смесь, состоящую из вышеперечисленных компонентов, приняли температуру 80°C, т.к. при дальнейшем повышении температуры в связующем происходит термодеструкция и начинаются процессы отверждения, доказательством чему служит резкое возрастание вязкости во времени и уменьшение времени желатинизации. Опытным путем были подобраны условия максимального воздействия ультразвука, при которых композиция не прогревалась выше 80°C. При отработке режимов приготовления связующего необходимо учитывать экзотермический эффект, проявляющийся на начальной стадии процесса. В нашем случае при механическом перемешивании компонентов выделившаяся в ходе реакции теплота прогрела реакцию смесь до 30°C. В результате поставленного эксперимента, где функцией отклика служила прочность на статический изгиб образцов связующего, был выбран трехступенчатый режим: 1 – воздействие ультразвуком в течение 1 мин с повышением температуры от 30°C до 70°C; 2 – охлаждение на воздухе до 40°C; 3 – повторное УЗ-воздействие в течение 1 мин, обеспечивающее возрастание температуры до 80°C.

Экспериментально установлено, что ультразвуковая обработка положительно влияет на прочность образцов, увеличивая ее на 8-10%, что объясняется активизацией реакционных групп из-за внесения в систему большого количества энергии, вследствие чего полимеризация связующего происходит наиболее полно и глубоко. Однако исследования образцов связующего под микроскопом показали, что после ультразвукового воздействия в реакционной смеси остаются пузырьки воздуха (рис.4 а), интенсифицировать удаление которых можно либо снижением вязкости (повышением температуры), либо созданием внутреннего избыточного давления в системе, достигаемым вакуумированием.

Совместное применение ультразвука и вакуумирования при разряжении минус 0,8 атм. в течение 20 мин за счет практически полного удаления пузырей воздуха из системы (рис.4 б) обеспечило повышение прочности на изгиб отвержденного связующего на 23% (с 58 до 71 МПа).

Отработку условий отверждения связующего проводили с учетом технологических режимов, которые можно реализовать на промышленной линии изготовления базальтопластиковых изделий. Согласно [11], отверждение полимерных композитов на основе эпоксидных смол, армированных силикатными частицами, к которым относятся и базальтовые волокна микронных размеров, проходит в три этапа. Первый связан с интеркоаляцией эпоксидного олигомера между частицами силиката. Для второго характерно движение частиц в стороны друг от друга благодаря ускоренной (катализируемой органическими ионами) эпоксидной реакции. На третьем этапе происходят отверждение и

образование связей между молекулярными цепочками полимера, расположенными между силикатными частицами. В соответствии с этим для исследований был выбран трехступенчатый режим отверждения. На начальном этапе термостатирование эпоксидного связующего проводили при температуре 40°C в течение 3 ч, так как примерно столько времени требуется для полного его обновления в пропиточных ваннах в условиях производства изделий из стекло- или базальтопластика. Затем в течение примерно получаса температуру поднимали до 140-160°C и выдерживали образцы при заданной температуре 1-3 часа.

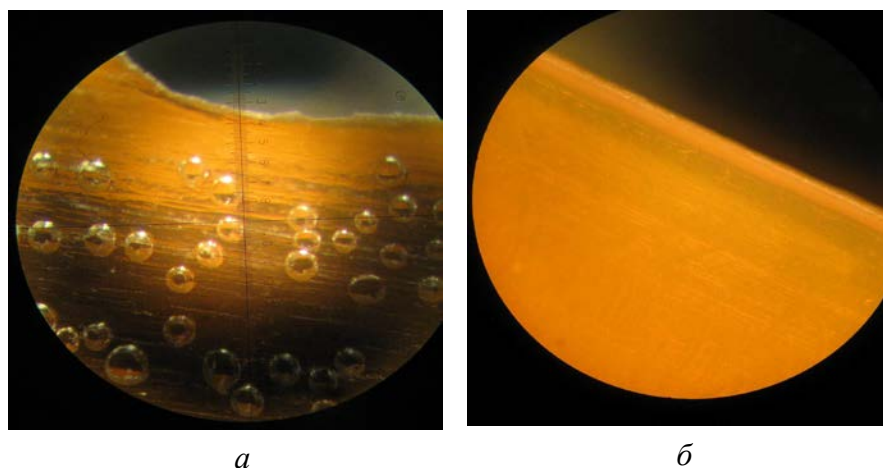


Рис.4. Связующее до (а) и после (б) физической модификации.

Анализ зависимостей, приведенных в таблице 2, показал, что снижение температуры и времени термообработки уменьшает теплостойкость и прочность образцов отвержденного связующего. Это свидетельствует о том, что процесс полимеризации не закончен, не все функциональные группы прореагировали между собой и полимер из линейного не полностью перешел в трехмерный. Увеличение температуры и/или времени несколько повышает теплостойкость и прочность образцов, но процесс становится весьма энергозатратным и в условиях промышленного производства экономически нецелесообразным.

Таблица 2.

Зависимость теплостойкости и прочности образцов связующего от условий термообработки.

Показатель	Значение показателя								
	140 °С			150 °С			160 °С		
	1 ч	2 ч	3 ч	1 ч	2 ч	3 ч	1 ч	2 ч	3 ч
Теплостойкость, °С	74	82	90	87	102	105	91	104	106
Прочность на изгиб, МПа	51	56	61	56	58	64	60	63	66

2.2. Физико-химическая модификация эпоксиангидридного связующего.

В последнее десятилетие для модификации эпоксидных композитов опробованы наночастицы различной природы: углеродные нанотрубки, фуллерены, астралены, ультрадисперсные алмазные порошки, наноалмазы, монтмориллонит, шунгит и другие легирующие добавки. В настоящей работе физико-химическую модификацию эпоксидного связующего осуществляли

введением в него нанодисперсных частиц кремнезема – аэросила различных марок. Это наиболее удачный объект для изучения модифицирующего влияния наполнителя на свойства полимерной матрицы, поскольку первичные частицы аэросила сферичны, поверхность их имеет хорошее сродство к эпоксиполимерам, а химия поверхности кремнезема достаточно хорошо изучена [12]. Известно также, что аэросил используется как загущающая добавка, повышающая прочность и термостойкость эпоксидных композиций [13,14].

Для исследования взяты образцы аэросила, синтезированные в Институте теоретической и прикладной механики им.С.А.Христиановича СО РАН, с размером частиц 20, 35, 50 нм и удельной поверхностью 150, 80 и 50 м²/г соответственно. Каждый из них (в концентрации 0,25; 0,50; 0,75; 1,00% масс.) вводили в связующее с разработанной оптимальной рецептурой.

Обязательным условием положительного влияния наномодификации на свойства полимерных матриц является равномерное распределение в ней наночастиц. Высокие значения удельной поверхности и поверхностной энергии наноматериалов приводят к мощному когезионному взаимодействию их частиц, вследствие чего в обычном сухом состоянии они находятся в виде довольно крупных агломератов. Для разрушения сил, связывающих агломераты, наиболее эффективной является предварительная подготовка растворов или суспензий наночастиц. Дисперсионная среда для модифицирующей суспензии обычно выбирается из используемых для получения композиционных материалов компонентов: смолы, отвердителя, пластификатора, реже других веществ входящих в состав рецептуры, либо их комбинаций.

Эксперименты по выбору дисперсионной среды, в которой участвовали компоненты связующего, показали, что наибольший эффект реализуется при введении частиц аэросила в смолу ЭД-20. При этом было установлено, что для равномерного распределения наночастиц достаточна 2,8%-ная их концентрация в смоле. Микроскопические исследования показали, что с увеличением содержания нанодобавки более 2,8% в смоле возрастает количество агломератов, оказывающих негативное влияние на распределение частиц в дисперсной среде.

Приготовление суспензии осуществляли следующим образом: навеску наночастиц прокаливали в сушильном шкафу при температуре 110°C до постоянной массы для удаления влаги с поверхности частиц. Проведенные ранее исследования показали, что попадание воды в связующее отрицательно сказывается на его реологических и термомеханических свойствах. При повышенном содержании влаги происходит резкое возрастание вязкости связующего и переход его в желеобразное состояние, непригодное для дальнейшей переработки в изделия. Даже при малом содержании влаги возможно неполное отверждение из-за взаимодействия гидроксильной группы воды с эпоксидными группами смолы, в результате чего нарушается стехиометрическое соотношение компонентов, а пространственная сетка имеет неполную поперечную сшивку. Влага ведет также к образованию раковин (пустот) в объеме изделия при полимеризации из-за вытеснения воды из структуры образующегося пространственного полимера, снижая физико-механические характеристики изделий.

Просушенные частицы аэросила вмешивали в смолу ЭД-20 при помощи стеклянной палочки 10-15 мин. Полученную суспензию помещали в водяную баню и нагревали до 80°C в течение 30 мин при перемешивании, после чего охлаждали до комнатной температуры и с помощью ультразвукового аппарата

перемешивали в течение 1 мин. Изготовленную таким образом суспензию добавляли в смолу ЭД-20 так, чтобы концентрация наночастиц составляла 0,25; 0,50; 0,75 и 1,00% масс. в пересчете на конечное связующее. После введения в реакционную массу остальных компонентов (отвердителя и ускорителя) она подвергалась УЗ-воздействию два раза по одной минуте с обязательным контролем температуры. После этого связующее охлаждали на воздухе до 40°C и вакуумировали в течение 20 мин при разряжении минус 0,8 атм.

Эксперименты показали, что при введении в состав связующего от 0,25 до 0,75% масс. нанодисперсного кремнезема вязкость композиции, измеренная при температуре 40°C, возрастает, оставаясь в течение 2,5-3,0 ч в пределах, позволяющих осуществлять переработку полимера в изделия методами «мокрой» намотки и пултрузии (рис.5).

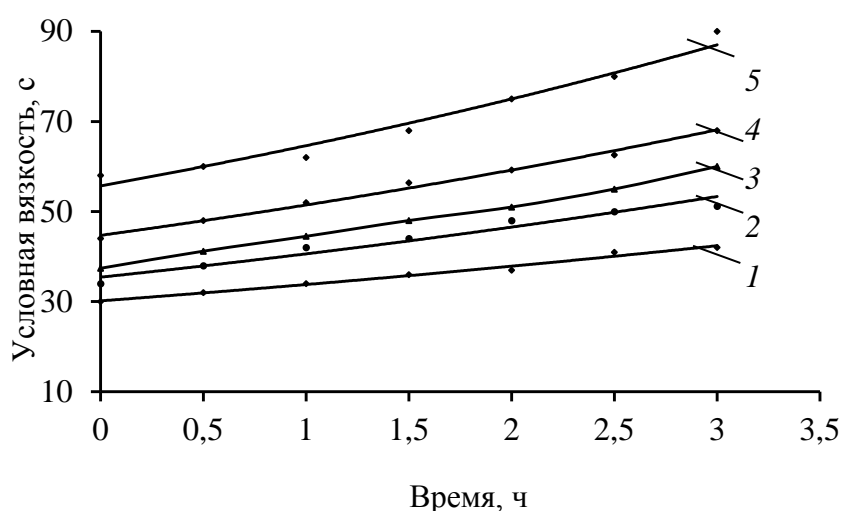


Рис.5. Временная зависимость вязкости связующего от содержания наномодификатора, % масс.: исх. (1); 0,25 (2); 0,50 (3); 0,75 (4); 1,00 (5).

Вследствие сильного взаимодействия между наночастицами и функциональными группами эпоксидной смолы кинетика реакции отверждения нанокompозита отличается от свойственной для ненаполненной полимерной матрицы. Ускоряющий отверждение эффект оказывается гидроксильными группами на поверхности частиц (доноров водородных связей). С другой стороны, введение наночастиц повышает вязкость композиции, приводящей к уменьшению подвижности молекул эпоксидной смолы и тем самым снижению скорости ее отверждения. Таким образом, эффект, оказываемый наночастицами на отверждение, является сочетанием двух конкурирующих факторов, что согласуется с данными, приведенными в работах [15,16]. В случае с нанодиоксидом кремния из-за недостаточного количества гидроксильных групп фактор замедления играет основную роль, в результате чего температурная зависимость превращения сдвигается в сторону более высоких температур (рис.6). При этом механизм отверждения не изменяется.

Испытания на статический изгиб показали, что с введением нанодисперсного наполнителя прочность композиции повышается, достигая максимального значения при его содержании в связующем 0,75% масс. (рис.7). Повышение прочности связано с увеличением количества межмолекулярных связей благодаря каталитическому эффекту наполнителя, а также способности его

заполнять пустоты в полимерной матрице. Дальнейшее увеличение концентрации наномодификатора приводит к снижению прочности на изгиб. Такой ход кривых объясняется противоположным влиянием на процессы роста дефектов в композите дисперсных частиц наполнителя и деформаций полимерной матрицы. При этом концентрационное положение максимумов усиления зависит от дисперсности нанонаполнителя и снижается с увеличением размера частиц.

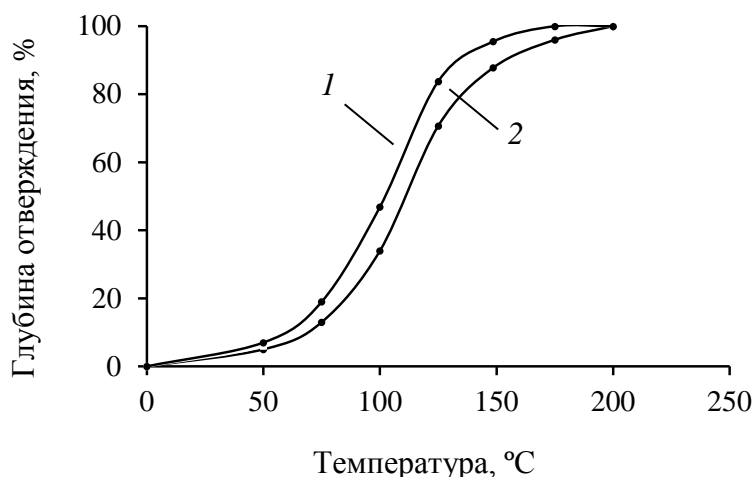


Рис.6. Кривые неизотермического отверждения эпоксидной смолы (1) и нанокompозита на ее основе (2).

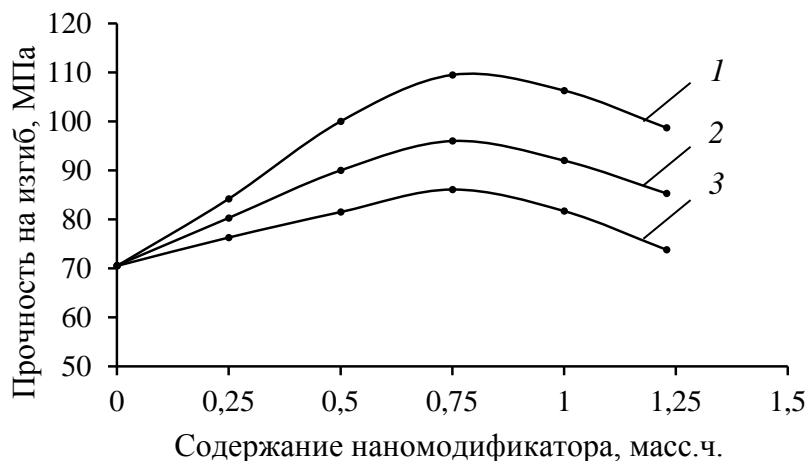


Рис.7. Зависимость прочности связующего от содержания наномодификатора с размером частиц, нм: 20 (1); 35 (2); 50 (3).

Полученные результаты находятся в соответствии с многочисленными опубликованными данными об экстремальных зависимостях прочностных свойств композиций (прочность на сжатие и изгиб, ударная вязкость, модуль упругости) от содержания наночастиц, на которых имеются максимумы в области 0,01-1,50% масс. [17-20].

ВЫВОДЫ

1. С учетом данных по вязкости, жизнеспособности, теплостойкости и прочности оптимизированы рецептура, режимы приготовления и условия отверждения эпоксидангидридного связующего, предназначенного для изготовления базальтопластиков.

2. Показана эффективность применения физической модификации эпоксидного связующего последовательным воздействием на него ультразвука с мощностью аппарата для объема связующего ~80 мл 160 Вт и вакуумирования при минус 0,8 атм, обусловивших повышение прочности композиций на 23%.

3. Установлено, что введение в связующее наномодифицирующей добавки аэросила в количестве 0,75% масс. повышает прочность образцов на изгиб на 20-50% в зависимости от удельной поверхности модификатора. При этом вязкость связующих остается на уровне, позволяющем осуществлять их переработку в базальтопластиковые изделия методами пултрузии и намотки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Джигирис Д.Д., Махова М.Ф. Основы производства базальтовых волокон и изделий. – М.: Теплоэнергетик, 2002. – 412 с.
2. Кадыкова Ю.А. Полимерный композиционный материал конструкционного назначения, армированный базальтовым волокном // ЖПХ. – 2012. – Т.85. – Вып.9. – С.1523-1527.
3. Хозин В.Г. Усиление эпоксидных полимеров. – Казань: Дом печати, 2004. – 446 с.
4. Кестельман В.Н. Физические методы модификации полимеров. – М.: Химия, 1980. – 224 с.
5. Каспаров С.Г., Афонин М.С., Петров С.С. Влияние вибрационного воздействия на скорость отверждения эпоксидного олигомера // Пласт. массы. – 1978. – №8. – С.24-25.
6. Колосов А.Е., Каримов А.А., Репелис И.А. и др. Пропитка волокнистых наполнителей полимерными связующими. Влияние параметров УЗО на прочностные свойства намоточных волокнистых композитов // Механика композит. материалов. – 1989. – №4. – С.724-731.
7. Сидоров О.И., Милехин Ю.М. Модификация связующего ЭДТ-10 // Пласт. массы. – 2009. – №10. – С.2-8.
8. Хозин В.Г., Мурафа А.В., Череватский А.М. Принципы усиления эпоксидных связующих // Механика композит. материалов. – 1987. – №1. – С.130-135.
9. Чернин И.З., Смехов Ф.М., Жердев Ю.В. Эпоксидные полимеры и композиции. – М.: Химия, 1982. – 230 с.
10. Белая Э.С., Непомнящая И.Р. Эпоксидные смолы и полимерные материалы на их основе. – Донецк.: НИИТЭХИМ, 1989. – 57 с.
11. Винг Май Мир материалов и технологий. Полимерные композиты. – М.: Техносфера, 2011. – 688 с.
12. Айлер Р.К. Химия кремнезема. – М.: Мир, 1982. – Ч.1,2. – 1128 с.
13. Билогубка О.Р., Малахова И.В., Шийчук О.В. Влияние дисперсных наполнителей на термомеханические и термические свойства эпоксидного компаунда // Полимерный журнал. – 2005. – Т.27. – №4. – С.268-271.
14. Kim W.G., Ryu J.H. Non-isothermal crystallization kinetics of polypropylene/silicon nitride nanocomposites // J. Appl. Polym. Sci. – 1997. – N10. – P.1975-1982.

15. Shi G., Zhang M.Q., Rong M.Z. et al. Wetzel and K. Friedrieh. Friction and wear of low nanometer Si₃N₄ filled epoxy composites // Wear. – 2003. – Vol.254. – P.784-796.
16. Zhang M.Q., Rong M.Z., Yu S.L. et al. Improvement of Tribological Performance of Epoxy by the Addition of Irradiation Grafted Nano-Inorganic Particles // Macromol. Mater. Eng. – 2002. – Vol.287. – N2. – P.111-115.
17. Симонов-Емельянов И.Д., Апексимов Н.В., Трофимов А.Н. и др. Структурообразование, составы и свойства дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитов // Пласт. массы. – 2012. – №6. – С.7-12.
18. Бабаевский П.Г., Кулик С.Г. // Трещиностойкость отвержденных полимерных композиций. – М.: Химия, 1991. – 336 с.
19. Kinloch F.J., Hunston D.L., Shaw B.J. The fracture of hybrid-particulate composites // J. Mater. Sci. – 1985. – Vol.20. – N12. – P.4169-4176.
20. Султанаев Р.М., Хозин В.Г., Воскресенский В.А. Влияние кремнеземистых наполнителей на физико-механические свойства эпоксидных полимеров // Изв. Вузов. Химия и химическая технология. – 1972. – Т.15. – №5. – С.771-773.

Поступила в редакцию 19 августа 2015 года.

Сведения об авторах:

Татаринцева Ольга Сергеевна – д.т.н., доц., зав. Лабораторией материаловедения минерального сырья, ФГБУН Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, г. Бийск, Алтайский край, Россия; e-mail: labmineral@mail.ru

Зимин Дмитрий Евгеньевич – к.т.н., н.с. Лаборатории материаловедения минерального сырья, ФГБУН Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, г. Бийск, Алтайский край, Россия; e-mail: labmineral@mail.ru

Самойленко Вячеслав Владимирович – с.н.с. Лаборатории материаловедения минерального сырья ФГБУН Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, г. Бийск, Алтайский край, Россия; e-mail: labmineral@mail.ru