

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ НА ПРОЦЕСС СОВМЕЩЕНИЯ С ТЕРМОПЛАСТИЧНЫМИ МОДИФИКАТОРАМИ

Гусева М.А., Беседнов К.Л., Ткачук А.И., Хасков М.А.

*ГНЦ РФ ФГУП Всероссийский научно-исследовательский институт
авиационных материалов, г. Москва, Россия*

АННОТАЦИЯ

Современные эпоксидные связующие представляют собой сложные многокомпонентные системы, важную роль в которых играет взаимная совместимость компонентов. В связи с этим в данной работе описано исследование процесса растворения в эпоксидных олигомерах различной химической природы ароматического полисульфона марки ПСК-1 и полиарилсульфона марки ПСФФ-30. Методами дифференциальной сканирующей калориметрии и ротационной вискозиметрии получены значения температурных интервалов и экзотермических тепловых эффектов растворения полисульфонов в диановом, новолачном и азотсодержащих эпоксидных олигомерах.

Установлено, что на кривых дифференциальной сканирующей калориметрии можно выделить два этапа: ступенчатое изменение теплового потока, соответствующее расстеклованию эпоксидного олигомера, и процесс растворения ПСФ в эпоксидном олигомере, характеризующийся появлением экзотермического пика. Показано, что при повторных измерениях экзотермические тепловые эффекты отсутствуют, что предполагает образование гомогенной системы.

Анализ результатов дифференциальной сканирующей калориметрии показал, что смеси с диановым эпоксидным олигомером характеризуются экзотермическими тепловыми эффектами на 10-15% выше, по сравнению с новолачным и азотсодержащим. Причем для галогенсодержащего олигомера значение теплового эффекта выше на 20-30%, в зависимости от марки используемого термопласта.

В результате реологических исследований установлено, что процесс растворения полисульфонов протекает в интервале температур 60-110°C и сопровождается экстремумами на зависимости вязкости от температуры. При этом экспериментальные значения температуры растворения, полученные с помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии и реологических измерений, хорошо коррелируют друг с другом.

Анализ патентной и научно-технической литературы показывает, что введение больших количеств порошкообразных композитов в разогретые расплавы эпоксидных олигомеров приводит к снижению температуры перемешиваемой системы. Поэтому требуется корректировка порционности введения и учета масштабного фактора. Полученные результаты могут быть использованы при разработке промышленных технологий изготовления эпоксидных связующих модифицированных полисульфонами.

Ключевые слова: композиционные материалы; полисульфон; эпоксидные олигомеры; реология; модификация; дифференциальная сканирующая калориметрия; термопласт

INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF THE EPOXY OLIGOMERS NATURE ON THEIR COMBINATION WITH THERMOPLASTIC MODIFIERS

Guseva M.A., Besednov K.L., Tkachuk A.I., Haskov M.A.

All-Russia Scientific Research Institute of Aviation Materials – State Research center of the Russian Federation, Moscow, Russia

ABSTRACT

Modern epoxy resins are complex multicomponent systems, an important role plays in which the mutual compatibility of the components. In this regard, this work describes the study of the process of dissolving in the epoxy oligomers of different chemical nature of the aromatic polysulfone PSK-1 and polyarylsulfone PSFF-30. Using differential scanning calorimetry and rotational viscometry values of the temperature intervals and exothermic thermal effects of dissolution of polysulfones in diane, novolac and nitrogen-containing epoxy oligomers.

It is established that the curves of differential scanning calorimetry it is possible to allocate two stages: step change in heat flux corresponding to devitrification epoxy oligomer and the process of dissolution of PSF in the epoxy oligomer characterized by appearance of exothermic peak. It is shown that in repeated measurements of the exothermic heat effects are absent, which suggests the formation of a homogeneous system.

Analysis of the results of differential scanning calorimetry showed that the mixture of diane epoxy oligomer is characterized by an exothermic heat effects 10-15% higher compared to the novolac and nitrogen-containing epoxy oligomers. Moreover, halogen-containing oligomer, the value of the heat effect up to 20-30%, depending on the brand used thermoplastics.

The result of rheological studies have found that the process of dissolution polysulfones occurs in the temperature range of 60-110°C and is accompanied by extrema in the dependence of viscosity on temperature. In this case the experimental values of the temperature of dissolution obtained using the method of differential scanning calorimetry and rheological measurements correlate well with each other.

Analysis of patent and scientific and technical literature shows that the introduction of large quantities of powder composites in the hot melt epoxy oligomers leads to a decrease in the temperature of the mixed system. Therefore, there is a need for adjusting the portioning and taking into account the scale factor. The obtained results can be used in the development of industrial technology of manufacturing of epoxy binders modified with polysulfone.

Keywords: composite materials; polysulfone; epoxy oligomers; rheology; modification; differential scanning calorimetry (dsc); thermoplast

ВВЕДЕНИЕ

Для увеличения деформационно-прочностных показателей полимерного композиционного материала (ПКМ) широко используется модификация эпоксидных связующих термостойкими термопластами [1-5]. Высокая термодинамическая совместимость эпоксидных олигомеров со многими промышленными модификаторами, в том числе и некоторыми типами термопластов, позволяет варьировать различные технологические режимы при изготовлении и последующей переработки в ПКМ эпоксидных связующих. Модификация эпоксидных олигомеров термопластичными полимерами позволяет получать стабильные расплавы с образованием непрерывной фазовой морфологией в отвержденной матрице. К механизмам упрочнения эпоксидных композиций термопластами относятся перекрывание и закрепление трещин, изменение направления распространения трещин, пластическая деформация частиц модификатора и другие [6,7]. Из анализа патентной и научно-технической литературы видно, что одним из наиболее перспективных термопластов в настоящее время являются добавки полисульфона (ПСФ) [8,9].

Модифицирование эпоксидной матрицы ПСФ, приводит к формированию на межфазной границе градиентных зон и реализации в них условий для вторичного фазового распада и, как следствие, многократного увеличения прочности адгезионного соединения термопласт – реактопласт, что обеспечивает высокие физико-механические показатели ПКМ [4,10-11].

Анализ научно-технической литературы [12-20] показывает, что процесс совмещения полисульфонов с эпоксидными олигомерами активно исследуется методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), реологии, интерферометрии и др. Описанные в работах ПСФ удается полностью совместить с эпоксидиановыми олигомерами в рассмотренных соотношениях при высоких температурах с образованием устойчивых смесей. При этом процесс формирования надмолекулярной структуры смесей эпоксидных олигомеров с термопластами во многом аналогичен процессу формирования надмолекулярной структуры смесей эпоксидных олигомеров с эластомерами [17-20] и включает в себя следующие основные стадии:

- 1) Смешение порошка термопласта с расплавом эпоксидного олигомера при повышенной температуре до формирования гомогенного раствора.
- 2) Введение в раствор термопласта в эпоксидном олигомере отвердителя. Формирование гомогенного расплава связующего.
- 3) Смешение связующего с наполнителями (например, стекло- или углеткань).
- 4) Отверждение эпоксидного олигомера, приводящее к фазовому разделению расплава. На этой стадии структурообразования наблюдается быстрый рост, созревание и коалесценция зародышей за счет сил межмолекулярного притяжения с образованием частиц дисперсной фазы, обогащённой макромолекулами термопласта. Это самопроизвольный процесс, сопровождающийся уменьшением свободной энергии системы. За счет взаимного растворения эпоксидного олигомера и термопласта на границе частиц дисперсной фазы формируется диффузионная зона, которая обеспечивает высокие деформационные характеристики ПКМ.

Однако, не смотря на то, что результаты применения ПСФ в качестве модификаторов при создании связующих описаны в большом объеме литературы, авторы вышеупомянутых работ не приводят данные о физико-химических процессах, протекающих на стадии совмещения системы полисульфон-эпоксидный олигомер, а также влияния химической природы компонентов на тепловые эффекты реакции растворения ПСФ и реологические характеристики, не рассматриваются технологические аспекты процессов совмещения термопластичных модификаторов с олигомерными системами.

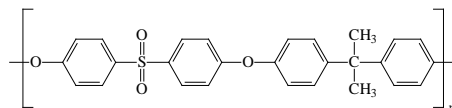
Настоящая работа является продолжением исследования растворимости порошков ПСФ марок ПСК-1, ПСФФ-30, ПСФФ-70, ПСФФ-90 с эпоксидными олигомерами различной химической природы методами ДСК и реологии [22].

Работа выполнена в рамках реализации комплексных научных направлений 15.1 «Многофункциональные клеящие системы» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [21].

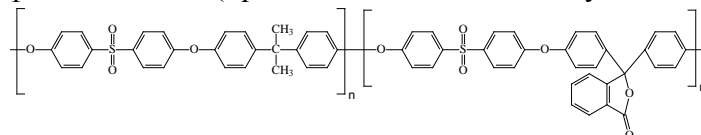
МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Характеристика исходных веществ:

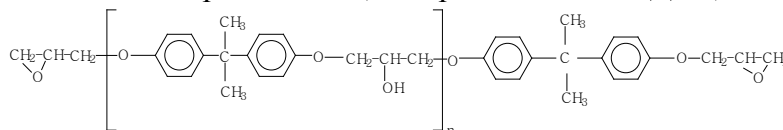
– полисульфон ПСК-1 (производство АО «Институт пластмасс»);



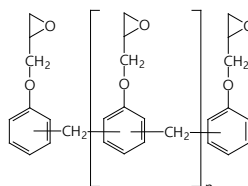
– полиарилсульфон ПСФФ-30 (производство АО «Институт пластмасс»);



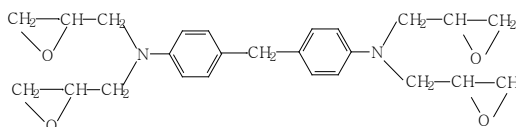
– эпоксидиановый олигомер DER-330 (импортный аналог ЭД-22);



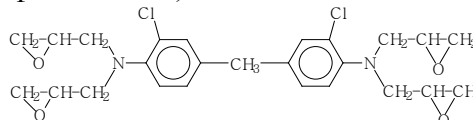
– эпоксिनволачный фенолоформальдегидный олигомер УП-643;



– азотсодержащий эпоксидный олигомер ЭМДА (N,N,N'N'-тетраглицидил-4,4'-диаминодифенилметан);



– галогенсодержащий эпоксидный олигомер ЭХД (N,N,N'N'-тетраглицидил-4,4'-диамино-3,3'-дихлор-дифенилметан).



Методика приготовления образцов:

Порошок полисульфона в количестве 25 масс.%. при комнатной температуре последовательно вносили в 75 масс.% эпоксидного олигомера. Смешение производилось с помощью верхнеприводной мешалки с перемешивающим элементом якорного типа. Затем из полученной массы отбирались пробы для дальнейших исследований.

Методы анализа:

Реологические испытания смесей проводили на реометре AR2000ex (США). Образец помещали на измерительную ячейку, термостатировали при заданной температуре около 5 минут, затем проводили измерения вязкости в динамическом режиме со скоростью нагрева 2°C/мин и постоянной скоростью сдвига 1 с⁻¹.

Калориметрические исследования проводились на дифференциальном сканирующем калориметре фирмы Neitzsch 201-F1. Скорость нагрева 5°C/мин, в атмосфере азота (чистота 99,999 %, скорость потока 50 мл/мин).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Типичные термограммы, полученные с помощью метода ДСК, показаны на рис.1. При первом сканировании на всех термограммах можно выделить два этапа: ступенчатое изменение теплового потока соответствующее расстеклованию эпоксидного олигомера и процесс растворения ПСФ в эпоксидном олигомере характеризующийся появлением экзотермического пика (рис.1 кривая 2, тепловой эффект лежит в интервале 4,6-7,9 Дж/г). При повторном сканировании на термограммах наблюдается ступенчатое изменение теплового потока соответствующее расстеклованию истинного раствора ПСФ в эпоксидной смоле ($T_{ст}$ системы DER330/ПСФФ30 = $-1,1^{\circ}\text{C}$), температура которого существенно отличается от температуры стеклования эпоксидного олигомера ($T_{ст}$ DER330 = $-17,2^{\circ}\text{C}$). Следует отметить, что при повторных измерениях отсутствуют экзотермические тепловые эффекты (рис.1 кривая 3), что также может свидетельствовать о гомогенности системы.

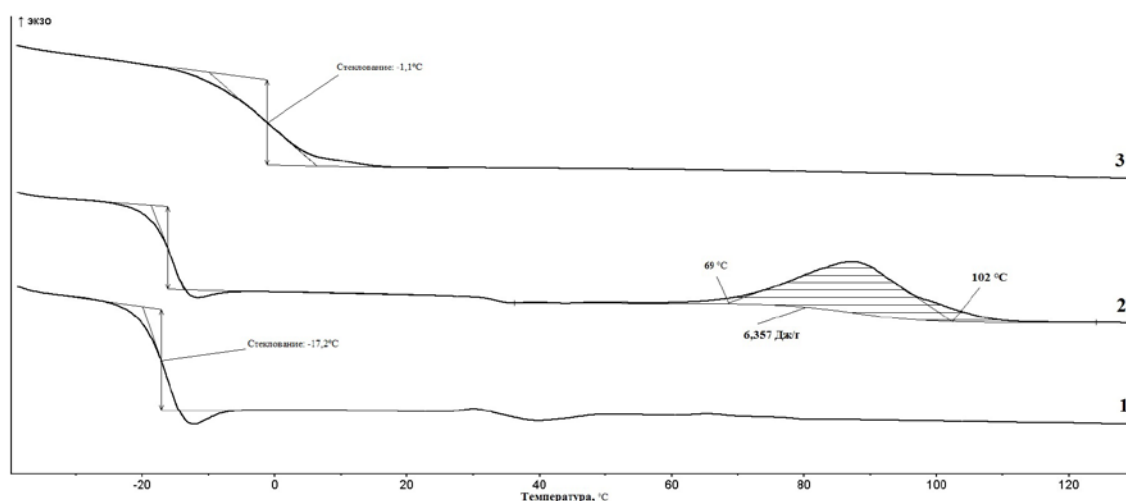


Рис.1. Кривые ДСК эпоксидного олигомера DER-330 (1) и смеси DER-330 с 25 масс.% ПСФФ-30 (2 – первичное сканирование; 3 – повторное сканирование). Скорость нагрева $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, атмосфера – воздух.

Характеристики термограмм представлены в таблице 1. Температурные интервалы и тепловые эффекты процесса растворения ПСФ в эпоксидных олигомерах в первую очередь зависят от химической природы компонентов. Смеси с DER330 характеризуются более высокими значениями экзотермических тепловых эффектов. Процесс растворения ПСФ в новолачном и азотсодержащем эпоксидном олигомере протекает с тепловыми эффектами на 10-15% ниже, чем в эпоксидиановом. Пониженные показатели энтальпии наблюдаются для азотсодержащего эпоксидного олигомера (ЭМДА), для галогенсодержащего олигомера значение теплового эффекта выше на 20-30% в зависимости от марки используемого термопласта. В смесях ПСФ – новолачный олигомер, несмотря на высокую исходную вязкость олигомера, наблюдается температура пика растворения ниже, чем у эпоксидиановых и азотсодержащих олигомеров. Данное явление, возможно, объясняется химической структурой новолачного олигомера (наличие более плотной упаковки эпоксидных групп в макромолекуле).

Таблица 1.

Значения температурных интервалов и тепловых эффектов процесса растворения 25% масс. полисульфонов в эпоксидных олигомерах.

Состав образца	Вязкость			ДСК			
	$T_{н.р.}, ^\circ\text{C}$	$T_{пик}, ^\circ\text{C}$	$T_{к.р.}, ^\circ\text{C}$	$T_{н.р.}, ^\circ\text{C}$	$T_{пик}, ^\circ\text{C}$	$T_{к.р.}, ^\circ\text{C}$	$Q_p, \text{Дж/г}$
DER-330/ПСК-1	72	75	80	50	74	96	8,06
DER-330/ПСФФ30	80	83	87	54	84	104	6,35
ЭМДА/ПСК-1	78	76	90	60	84	103	4,67
ЭМДА/ПСФФ-30	80	84	92	58	89	111	6,1
УП-643/ПСК-1	72	79	82	54	75	95	5,24
УП-643/ПСФФ-30	75	82	85	55	79	100	6,86
ЭХД/ПСК-1	88	91	95	72	85	108	4,6
ЭХД/ПСФФ-30	88	95	103	72	90,9	115	4,9

Для понимания процесса изменения вязкости при совмещении системы жидкий эпоксидный олигомер/порошкообразный ПСФ были проведены измерения реологических характеристик в сканирующем режиме. Ранее нами были представлены результаты исследования реологического поведения смеси олигомера ЭД-20 с порошкообразным ПСФ при нагреве с постоянной скоростью. Вязкость данной системы в области 70-90 $^\circ\text{C}$ изменяется через максимум, после образования однофазной системы, в соответствии с законами течения высоковязких растворов, значение вязкости с ростом температуры уменьшается [22,23]. В результате исследования процесса совмещения эпоксидных олигомеров различной химической природы с ПСФ марок ПСК-1 и ПСФФ30 установлено, что реологические кривые данных систем имеют схожий характер (рис.2 и 3).

Для всех изученных композиций наблюдается изменение кривых через максимум в интервале температур 60-100 $^\circ\text{C}$, который можно объяснить растворением полисульфона. Например, в системах УП643/ПСК-1 (рис.2, кривая 3) и УП643/ПСФФ-30 (рис.3, кривая 3) максимум на реокинетических кривых приходится на температуры 79 и 82 $^\circ\text{C}$ соответственно, что хорошо коррелирует с температурами экзотермических пиков полученных методом ДСК для смеси с ПСК-1 – 75 $^\circ\text{C}$ и с ПСФФ30 – 79 $^\circ\text{C}$. При этом вязкость, температура и тепловой эффект растворения в эпоксиноволачном олигомере с ПСК-1 ниже, чем в смеси с ПСФФ30, содержащего кардовые группы (процентное соотношение в макромолекуле ПСФ фенолфталеина).

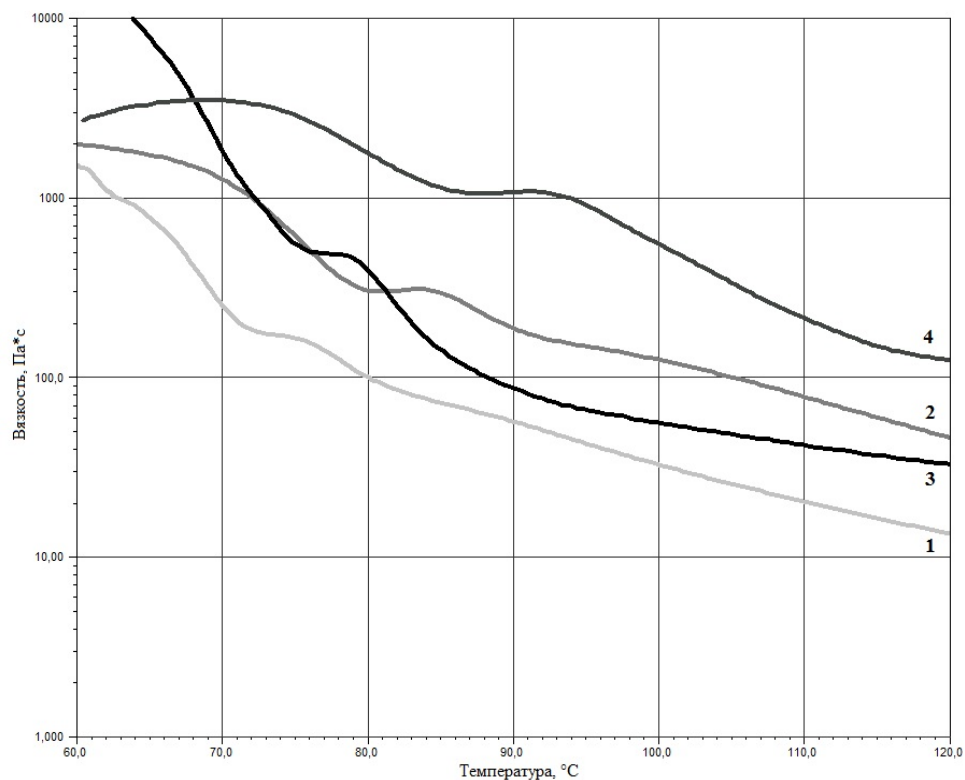


Рис.2. Реологические кривые при совмещении ПСК-1 с эпоксидными олигомерами DER330 (1), ЭМДА (2), УП-643 (3), ЭХД (4). Содержание ПСФ 25% масс.

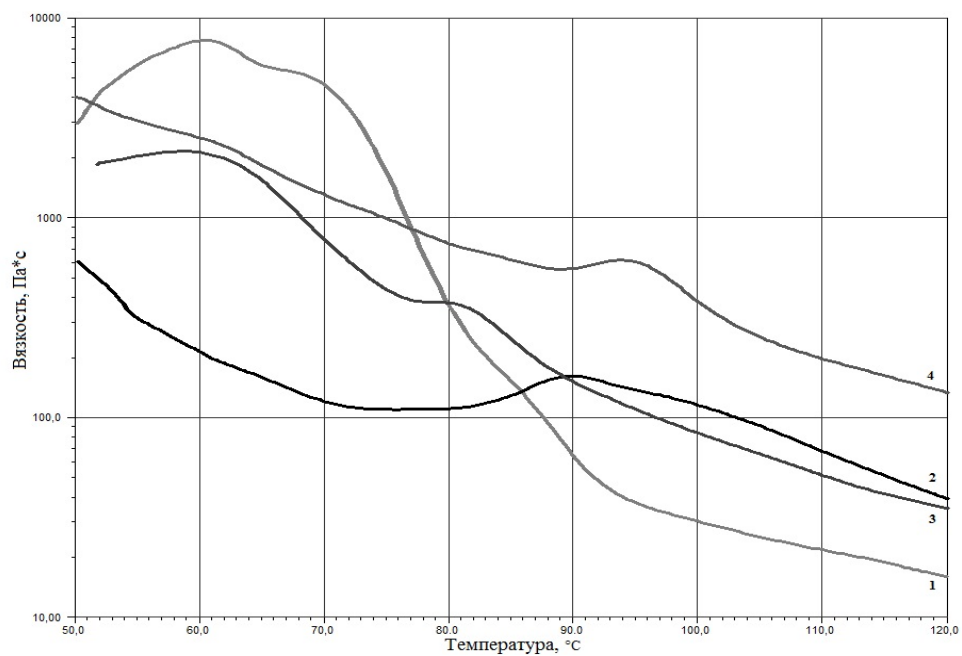


Рис.3. Реологические кривые при совмещении ПСФФ30 с эпоксидными олигомерами DER330 (1), ЭМДА (2), УП-643 (3), ЭХД (4). Содержание ПСФ 25% масс.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований установлено, что температура и тепловой эффект процесса растворения полисульфонов в эпоксидных олигомерах зависят от химической природы компонентов. Корректная интерпретация этого факта требует проведения дополнительных испытаний. В настоящее время исследовательская работа по изучению характеристик смесей эпоксидный олигомер–термопласт продолжается, и более подробно этот вопрос будет рассмотрен в последующих публикациях.

Процесс растворения полисульфонов протекает в интервале температур 60-110°C, и для приготовления гомогенного раствора термопласта в эпоксидном олигомере необходима температура выше температуры верхней границы совмещения. При этом экспериментальные значения температуры растворения, полученные с помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии и реологических измерений, хорошо коррелируют друг с другом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н., Чурсова Л.В., Бабин А.Н., Мухаметов Р.Р., Панина Н.Н. *Разработки ФГУП «ВИАМ» в области расплавных связующих для полимерных композиционных материалов* // Полимерные материалы и технологии. – 2016. – Т.2. – №2. – С.37-42.
2. Бейдер Э.Я., Петрова Г.Н. *Термопластичные связующие для полимерных композиционных материалов* // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. – 2015. – №11. – Ст.05. URL: <http://www.viam-works.ru>.
3. Петрова Г.Н., Ларионов С.А., Платонов М.М., Перфилова Д.Н. *Термопластичные материалы нового поколения для авиации* // Авиационные материалы и технологии. – 2017. – №5. – С.420-436.
4. Каблов Е.Н., Чурсова Л.В., Лукина Н.Ф., Куцевич К.Е., Рубцова Е.В., Петрова А.П. *Исследование эпоксидно-полисульфоновых полимерных систем как основы высокопрочных клеев авиационного назначения* // Клеи. Герметики. Технологии. – 2017. – 33. – С.7-12.
5. Бабин А.Н., Гусева М.А., Гребенева Т.А., Ткачук А.И. *Исследование реологических и структурных характеристик эпоксидных связующих, модифицированных полиизоцианатом* // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. – 2016. – №1. – Ст.11. URL: <http://www.viam-works.ru>.
6. Pearson R.A., Yee A.F. *Toughening mechanisms in the rmoplastic-modified epoxies: I. Modification using poly(phenylene oxide)* // Polymer. – 1993. – Vol.34. – No.17. – Pp.3658-3670.
7. Старцев О.В., Каблов Е.Н., Махоньков А.Ю. *Закономерности перехода эпоксидных связующих композиционных материалов по данным динамического механического анализа* // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. "Машиностроение". – 2011. – №SP2. – С.104-113.
8. Сопотов Р.И., Горбунова, И.Ю., Онучин, Д.В., Костенко В.А., Коротова А.И., Борносун Н.В. *Влияние модификаторов полисульфона и полиэфирсульфона на термомеханические свойства эпоксиаминного связующего* // Успехи в химии и химической технологии. – 2015. – Т.29. – №10(169). – С.62-64.
9. Булгаков Д.А., Солодилов В.И., Горбунова И.Ю. *Применение эпоксисульфоновых связующих для получения однонаправленных намоточных*

- стекло – и углепластиков // Успехи в химии и химической технологии. – 2010. Т.24. – №4(109). – С.18-23.
10. Муранов А.Н., Мфлышева Г.В., Нелюб В.А. и др. *Исследование свойств полимерных материалов на основе гетерогенной матрицы* // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2012. – №4. – С.2-6.
 11. Гуляев А.И., Журавлева П.Л. *Методологические вопросы анализа фазовой морфологии материалов на основе синтетических смол, модифицированных термoplastами (обзор)* // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. – 2015. – №6. – Ст.09. URL: <http://www.viam-works.ru>.
 12. Jin F.L., Park S.J. *Improvement in fracture behaviors of epoxy resins toughened with sulfonated poly(ether sulfone)* // Polym. Degrad. Stab. – 2007. – Vol.92. – No.3. – Pp.509-514.
 13. Yu Y., Gan W., Li S. *Phase separation and rheological behavior in thermoplastic modified epoxy systems* // Colloid Polym. Sci. – 2006. – Vol.284. – No.10. – Pp.1185-1190.
 14. Giannotti M.I., Mondragon I., Galante M.J., Oyanguren P.A. *Morphology profiles obtained by reaction-induced phase separation in epoxy/polysulfone/poly(ether imide) systems* // Polym. Int. – 2005. – Vol.54. – No.6. – Pp.897-903.
 15. Tang X., Zhang L., Wang T., Yu Y., Gan W., Li S. *Hydrodynamic effect on secondary phase separation in an epoxy resin modified with polyethersulfone* // Macromol. Rapid. Commun. – 2004. – Vol.25. – No.15. – Pp.1419-1424.
 16. Бабин А.Н., Гусева М.А. *Реологический метод исследования растворимости компонентов в полимерных композициях* // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2016. – №4. – С.17-20.
 17. Oyanguren P.A., Aizpurua B., Galante M.J. *Design of the ultimate behavior of tetrafunctional epoxies modified with polysulfone by controlling microstructure development* // J. Polym. Sci. Polym. Phys. – 1999. – Vol.37. – No.19. – Pp.2711-2725.
 18. Чалых А.Е., Герасимов В.К., Бухтеев А.Е., Шапагин А.В. и др. *Совместимость и эволюция фазовой структуры смесей полисульфон – отверждающиеся эпоксидные олигомеры* // Высокомолекулярные соединения, серия А. – 2003. – Т.45. – №7. – С.1148-1159.
 19. Ritzenthaler S., Girard-Reydet E., Pascault J.P. *Influence of epoxy hardener on miscibility of blends of poly(methyl methacrylate) and epoxy networks* // Polymer. – 2000. – Vol.41. – No.16. – Pp.6375-6386.
 20. Yingfeng Yu, Minghai Wang, Wenjun Gan, Qingsheng Tao, Shanjun Li. *Polymerization-Induced Viscoelastic Phase Separation in Polyethersulfone-Modified Epoxy Systems* // J. Phys. Chem. B. – 2004. – Vol.108. – Pp.6208-6215.
 21. Каблов Е.Н. *Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года»* // Авиационные материалы и технологии. – 2015. – №1. – С.3-33.
 22. Бабин А.Н., Гусева М.А., Ткачук А.И., Хасков М.А. *Исследование процесса совмещения эпоксидных олигомеров с термoplastичными модификаторами* // Механика композиционных материалов и конструкций. – 2016. – Т.22. – №4. – С.524-535.
 23. Новаков И.А., Сидоренко Н.В., Ваниев М.А. и др. *Фазовая стабильность и реологические характеристики систем термoplast-полимеризационно*

способное соединение в условиях приложения механического поля // Вестник Башкирского университета. – 2008. – Т.13. – №4. – С.911-915.

REFERENCES

1. Kablov E.N., Chursova L.V., Babin A.N., Mukhametov R.R., Panina N.N. *Razrabotki FGUP «VIAM» v oblasti rasplavnykh sviazuiushchikh dlia polimernykh kompozitsionnykh materialov [Development of VIAM in the field of molten binding for polymeric composite materials]*. Polimernye materialy i tekhnologii, 2016, Vol.2, No.2, Pp.37-42.
2. Bejder Je.Ja., Petrova G.N. *Termoplastichnye svjazujushhie dlia polimernykh kompozitsionnykh materialov [Thermoplastic binders for polymeric composite materials]*. Trudy VIAM, 2015, No.11, URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-11-5-5.
3. Petrova G.N., Larionov S.A., Platonov M.M., Perfilova D.N. *Termoplastichnye materialy novogo pokoleniia dlia aviatsii [Thermoflexible materials of new generation for aircraft]*. Aviatcionnye materialy i tekhnologii, 2017, No.S, Pp.420-436, DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-420-436.
4. Kablov E.N., Chursova L.V., Lukina N.F., Kutsevich K.E., Rubtsova E.V., Petrova A.P. *Issledovanie epoksidno-polisul'fonovykh polimernykh sistem kak osnovy vysokoprochnykh kleev aviatsionnogo naznacheniiia [Research of epoxy and polysulfonic polymeric systems as bases of high-strength adhesives of aviation assignment]*. Klei. Germetiki. Tekhnologii, 2017, 33, Pp.7-12.
5. Babin A.N., Guseva M.A., Grebeneva T.A., Tkachuk A.I. *Issledovanie reologicheskikh i strukturnykh harakteristik jepoksidnykh svjazujushchih, modifitsirovannykh poliizocianatom [Study of the rheological and structural characteristics of epoxy resins, modified polyisocyanate]*. Trudy VIAM, 2016, No.1, URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI 10.18577/2307-6046-2016-0-1-90-98.
6. Pearson R.A., Yee A.F. *Toughening mechanisms in the termoplastic-modified epoxies: 1. Modification using poly(phenylene oxide)*. Polymer, 1993, Vol.34, No.17, Pp.3658-3670.
7. Startsev O.V., Kablov E.N., Makhon'kov A.Iu. *Zakonomernosti perekhoda epoksidnykh sviazuiushchikh kompozitsionnykh materialov po dannym dinamicheskogo mekhanicheskogo analiza [Patterns of transition of epoxy binding composite materials according to the dynamic mechanical analysis]*. Vestnik MGTU im. N.E. Baumana. Ser. "Mashinostroenie", 2011, No.SP2, Pp.104-113.
8. Sopotov R.I., Gorbunova, I.Iu., Onuchin, D.V., Kostenko V.A., Korotova A.I., Bornosuz N.V. *Vliianie modifikatorov polisul'fona i poliefirsul'fona na termomekhanicheskie svoistva epoksiaminnogo sviazuiushchego [Influence of modifiers of polysulphone and polyethersulphone on thermomechanical properties of the epoxy-amine binding]*. Uspekhi v khimii i khimicheskoi tekhnologii, 2015, Vol.29, No.10(169), Pp.62-64.
9. Bulgakov D.A., Solodilov V.I., Gorbunova I.Iu. *Primenenie epoksisul'fonovykh sviazuiushchikh dlia polucheniiia odnonapravlennykh namotochnykh steklo – i ugleplastikov [Application of the epoxysulfonic binding for the production of unidirectional fiberglass and carbon plastic]*. Uspekhi v khimii i khimicheskoi tekhnologii, 2010, Vol.24, No.4(109), Pp.18-23.
10. Muranov A.N., Malysheva G.V., Neliub V.A. i dr. *Issledovanie svoistv polimernykh materialov na osnove geterogennoi matritsy [Study of properties of polymer*

materials based on a heterogeneous matrix]. Vse materialy. Entsiklopedicheskii spravochnik, 2012, No.4, Pp.2-6.

11. Guliaev A.I., Zhuravleva P.L. *Metodologicheskie voprosy analiza fazovoi morfologii materialov na osnove sinteticheskikh smol, modifitsirovannykh termoplastami (obzor) [Methodical questions of the analysis of the phase morphology of the materials based on synthetic resins, modified thermoplastics (overview)]*. Trudy VIAM: elektron. nauch.-tehnich. zhurn., 2015, No.6, 09 p. URL: <http://www.viam-works.ru> (data obrashcheniia 17.10.2017). DOI 10.18577/2307-6046-2015-0-6-9-9.
12. Jin F.L., Park S.J. *Improvement in fracture behaviors of epoxy resins toughened with sulfonated poly(ether sulfone)*. Polym Degrad Stab, 2007, Vol.92, No.3, Pp.509-514.
13. Yu Y., Gan W., Li S. *Phase separation and rheological behavior in thermoplastic modified epoxy systems*. Colloid Polym. Sci., 2006, Vol.284, No.10, Pp.1185-1190.
14. Giannotti M.I., Mondragon I., Galante M. J., Oyanguren P. A. *Morphology profiles obtained by reaction-induced phase separation in epoxy/polysulfone/poly(ether imide) systems*. Polym. Int., 2005, Vol.54, No.6, Pp.897-903.
15. Tang X., Zhang L., Wang T., Yu Y., Gan W., Li S. *Hydrodynamic effect on secondary phase separation in an epoxy resin modified with polyethersulfone*. Macromol. Rapid. Commun., 2004, Vol.25, No.15, Pp.1419-1424.
16. Babin A.N., Guseva M.A. *Reologicheskii metod issledovaniia rastvorimosti komponentov v polimernykh kompozitsiakh [Rheological method of research of solubility of components in polymeric compositions]*. Vse materialy. Entsiklopedicheskii spravochnik, 2016, No.4, Pp.17-20.
17. Oyanguren P.A., Aizpurua B., Galante M. J. *Design of the ultimate behavior of tetrafunctional epoxies modified with polysulfone by controlling microstructure development*. J. Polym. Sci Polym. Phys., 1999, Vol.37, No.19, Pp.2711-2725.
18. Chalykh A.E., Gerasimov V.K., Bukhteev A.E., Shapagin A.V. i dr. *Sovmestimost' i evoliutsiia fazovoi struktury smesei polisulfon – otverzhdaishchiesia epoksidnye oligomery [Compatibility and evolution of phase structure of mixed polysulphone – curing epoxy oligomers]*. Vysokomolekuliarnye soedineniia, seriia A, 2003, Vol.45, No.7, Pp.1148-1159.
19. Ritzenthaler S., Girard-Reydet E., Pascault J.P. *Influence of epoxy hardener on miscibility of blends of poly(methyl methacrylate) and epoxy networks*. Polymer, 2000, Vol.41, No.16, Pp.6375-6386.
20. Yingfeng Yu, Minghai Wang, Wenjun Gan, Qingsheng Tao, and Shanjun Li. *Polymerization-Induced Viscoelastic Phase Separation in Polyethersulfone-Modified Epoxy Systems*. J. Phys. Chem. B, 2004, Vol.108, Pp.6208-6215.
21. Kablov E.N. *Innovacionnye razrabotki FGUP «VIAM» GNC RF po realizacii «Strategicheskikh napravlenij razvitiia materialov i tehnologij ih pererabotki na period do 2030 goda» [Innovative developments of "VIAM" SRC of RF to implement the "Strategic directions of development of materials and technologies to process them for the period up to 2030]*. Aviacionnye materialy i tehnologii, 2015, No.1, Pp.3-33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
22. Babin A.N., Guseva M.A., Tkachuk A.I., Khaskov M.A. *Issledovanie protsessa sovmeshcheniia epoksidnykh oligomerov s termoplastichnymi modifikatorami [Study of the blending of epoxy oligomers with thermoplastic modifiers process]*. Mekhanika kompozitsionnykh materialov i konstruksii, 2016, Vol.22, No.4, Pp.524-535.

23. Novakov I.A., Sidorenko N.V., Vaniev M.A. i dr. *Fazovaja stabil'nost' i reologicheskie harakteristiki sistem termoplast-polimerizacionnosposobnoe soedinenie v uslovijah prilozhenija mehanicheskogo polja [The phase stability and rheological properties of systems thermoplastic-polymerizable compound in a mechanical field application]*. Vestnik Bashkirskogo universiteta, 2008, Vol.13, No.4, Pp.911-915.

Поступила в редакцию 15 августа 2017 года.

Сведения об авторах:

Гусева Марина Александровна – к.х.н., с.н.с., Лаборатория «Полимерные связующие, клеи и специальные жидкости», ГНЦ РФ ФГУП Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, г. Москва, Россия; e-mail: gus.mar.alex@gmail.com

Беседнов Кирилл Леонидович – инж., Лаборатория «Полимерные связующие, клеи и специальные жидкости», ГНЦ РФ ФГУП Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, г. Москва, Россия

Ткачук Анатолий Иванович – к.х.н., нач. сектора, Лаборатория «Полимерные связующие, клеи и специальные жидкости», ГНЦ РФ ФГУП Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, г. Москва, Россия

Хасков Максим Александрович – к.х.н., в.н.с., Лаборатория «Полимерные связующие, клеи и специальные жидкости», ГНЦ РФ ФГУП Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, г. Москва, Россия