

УДК 678.072+678.073

ОБРАЗОВАНИЕ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ МАТРИЦ ДЛЯ ВЫСОКОПРОЧНЫХ КОМПОЗИТОВ

Розенберг Б. А., Олейник Э. Ф.

Обобщены результаты работ по кинетике и термодинамике образования, а также по структуре и свойствам эпоксидных сетчатых полимеров, выполненных в последние 7—8 лет в Институте химической физики АН СССР. Рассмотрена молекулярная, топологическая и надмолекулярная структура эпоксидных полимеров и проанализирована связь свойств, проявляемых этими полимерами в стеклообразном и каучукоподобном состояниях, с их структурой. Обсуждены успехи, достигнутые в области направленной модификации физико-механических свойств эпоксидных связующих. Рассмотрены особенности структуры и свойств эпоксидных полимеров, сформированных на границе с твердой поверхностью.

Библиография — 136 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	273
II. Структурная организация эпоксидных сеток	274
III. Физико-механические и релаксационные свойства	280
IV. Модификация эпоксидных связующих	283
V. Особенности структуры и свойств эпоксидных полимеров на границе с твердой поверхностью	284

I. ВВЕДЕНИЕ

Одна из центральных проблем при проектировании и создании изделий из композиционных материалов состоит в необходимости выбора полимерной матрицы, обеспечивающей максимальную реализацию в композите возможностей, заложенных в высокопрочных армирующих волокнах. Эта задача является весьма многоплановой: один из ее важнейших аспектов относится к проблеме связи между структурой полимерной матрицы и ее свойствами, с одной стороны, и связи условий синтеза со структурой, с другой.

Ниже рассмотрены основные результаты работ, выполненных под общим руководством Н. С. Ениколопова и направленных на решение указанных выше проблем. В работах были исследованы густосетчатые эпоксидные полимеры, которые по комплексу эксплуатационных и технологических свойств являются в настоящее время наиболее перспективными связующими для высокопрочных композитов. Отдельные аспекты этих работ обобщены ранее в монографии [1] и в ряде обзоров [2—15].

Структуру полимеров обычно принято делить на молекулярную и надмолекулярную. При анализе структуры сетчатых полимеров, в отличие от линейных, возникает необходимость введения еще одного уровня структурной организации полимеров, который был назван топологическим; он характеризует степень связности элементов полимерной системы. Термины: линейный, разветвленный, лестничный или сетчатый полимер характеризуют именно топологический уровень его организации, количественной мерой которого является функция распределения соответствующего элемента структуры полимерной системы: ветвлений меж-узловых цепей, циклов и т. п.

Разные уровни структурной организации полимера определяют различные его свойства. Между всеми уровнями структурной организации в принципе нет однозначной, простой связи, однако изменение структуры на любом из рассматриваемых уровней может существенно сказаться на свойствах полимера.

Для понимания тех или иных физико-механических свойств полимера необходимо прежде всего детальное и адекватное описание каждого из уровней его структурной организации, причем практические вопросы современного материаловедения требуют количественного описания. Достижения теории позволяют в большинстве случаев количественно описать молекулярный и топологический уровни структурной организации, что, к сожалению, обычно не удается сделать для надмолекулярного уровня.

Однако возможность количественного описания молекулярной и топологической структуры полимера еще не устраняет серьезных трудностей. Такие трудности связаны прежде всего с тем, что связь между микрохарактеристиками, адекватно описывающими молекулярную структуру и топологию полимера, и макроскопическими свойствами материала, во многих случаях неизвестна. Это характерно в первую очередь для полимерных матриц в стеклообразном состоянии, которое является основным рабочим состоянием полимера в композите. Поэтому поиск закономерностей, устанавливающих такую связь, относится к важнейшим направлениям современных исследований в области полимеров и композитов на их основе.

II. СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ЭПОКСИДНЫХ СЕТОК

1. Молекулярная структура

В первую очередь необходимо найти характеристики молекулярной структуры исходных эпоксидных олигомеров, которые обычно синтезируют путем конденсации эпихлоргидрина и соединений, содержащих подвижный атом водорода — фенолов, спиртов, кислот, аминов, амидов и т. п.

Наибольшее распространение получили эпоксидные олигомеры на основе дифенилолпропана, выпуск которых в общем объеме производства эпоксидных смол составляет более 90%. Именно на этом соединении и на соответствующих модельных соединениях изучены важнейшие кинетические закономерности образования эпоксидных олигомеров и установлен механизм этого процесса.

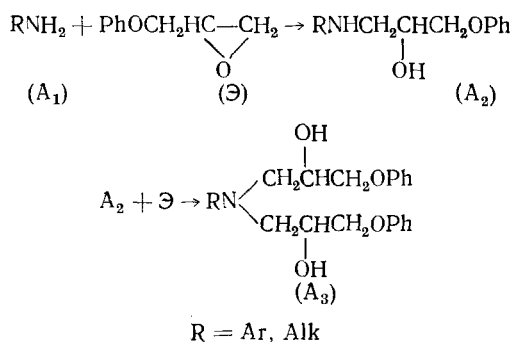
Эпоксидные олигомеры получают обычно по реакции эпихлоргидрина с фенолом, причем эпоксидное кольцо эпихлоргидрина взаимодействует с фенольным гидроксилом [16—18]. Реакция протекает по ионному механизму и катализируется основаниями. В результате этого взаимодействия происходит увеличение молекулярной массы олигомера, а избыток эпихлоргидрина в реакционной системе обеспечивает получение конечных олигомеров бифункциональных по эпоксидным группам. Однако наряду с основными всегда протекают побочные реакции, сводящиеся главным образом к расходу эпоксидных групп в реакциях сольволиза и присоединения к внутренним, вторичным гидроксильным группам олигомеров [19], что приводит к изменению функциональности и молекулярной структуры конечного олигомера. Целевые продукты образуются в основном на первой стадии синтеза [20, 21], тогда как на глубоких стадиях все больший вклад вносят побочные реакции [22, 23].

В результате исследований была установлена молекулярная структура эпоксидных олигомеров, созданы кинетические модели процессов их синтеза, количественно описывающие процесс [24—27], разработаны новые способы проведения синтеза, позволившие увеличить долю основных реакций в процессе формирования структуры и функциональности олигомеров и уменьшить скорость побочных реакций [28—31]. Установление связи молекулярной структуры и молекулярно-массового распределения (ММР) образующихся олигомеров с условиями проведения процесса дало возможность регулировать процесс таким образом, чтобы получать эпоксидные олигомеры с заданными молекулярной структурой и свойствами [32]. Разработанный Н. С. Ениколоповым с сотрудниками метод проведения процесса положен в основу промышленного

способа синтеза диановых эпоксидных олигомеров по непрерывной технологической схеме.

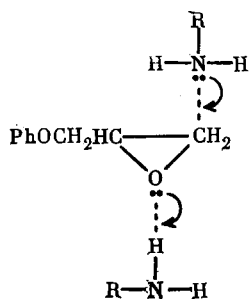
Большой цикл работ был выполнен также по установлению молекулярной структуры сетчатых эпоксидных полимеров, полученных отверждением тщательно очищенных и охарактеризованных эпоксидных олигомеров и индивидуальных бифункциональных мономеров. В ходе этих исследований удалось решить не только главную целевую задачу — получение связующих с необходимым комплексом свойств [1—12, 33—36], но и выявить основные кинетические закономерности процессов отверждения эпоксидных олигомеров различными отверждающими агентами [37—62], установить ряд неизвестных ранее деталей механизма этих процессов [7—12, 36, 39, 41, 44—52], осуществить количественное их описание и определить значения термодинамических и кинетических параметров [8, 12, 14, 63—68], установить связь между реакционной способностью и химической природой реагентов [50, 69—71], разработать принципы рационального выбора отверждающей системы и регулирования молекулярной структуры образующейся трехмерной сетки, создать научно-обоснованные принципы выбора режима отверждения, обеспечивающего интенсификацию самого процесса и получение материалов с необходимыми свойствами [8, 14, 63].

Наибольшее внимание в этом цикле исследований было уделено изучению кинетики и механизма процессов отверждения эпоксидных олигомеров под действием аминов — наиболее широко употребляемых в практике отверждающих агентов. Основные реакции¹, протекающие в этом процессе, можно представить следующей схемой:



Механизм раскрытия эпоксидного кольца под действием нуклеофильных реагентов до постановки этих работ оставался дискуссионным; было неясно, протекает ли подобное взаимодействие непосредственно или при этом необходимо электрофильное содействие. В работах [7, 8, 10, 12, 39] показано, что для раскрытия эпоксидного кольца под действием нуклеофильных реагентов необходимо электрофильное содействие, т. е. предварительная активация эпоксида за счет взаимодействия его с какими-либо нуклеофильными реагентами. Идея о необходимости активации является ключевой для понимания кинетических закономерностей взаимодействия эпоксидных соединений с различными нуклеофильными соединениями, в том числе и с аминами. Именно с этой точки зрения становится понятной обнаруженная в этих работах возможность некаталитического протекания реакции эпоксидных соединений с первичными или вторичными аминами и второй порядок реакции по амину [10, 23, 36]. В этом случае одна молекула амина выступает как нуклеофильный реагент, вторая — как протонодонор. Переходное состояние при этом может быть представлено следующим образом:

¹ Для простоты записи приведены реакции для монофункциональных соединений.



Второй важный вывод, касающийся механизма исследованных реакций, состоит в том, что компоненты реагирующей системы — исходные вещества и продукты реакции — связаны в гетеро- и аутокомплексы, характеризующиеся различной реакционной способностью. Эти комплексы могут образовываться как меж-, так и внутримолекулярно; их наличие строго доказано и определены термодинамические параметры реакций комплексообразования [7, 8, 10, 12, 41, 52, 53, 64, 68].

Только на основе представлений о комплексообразовании в указанных системах можно понять такие особенности кинетики реакций эпексисоединений с первичными и вторичными аминами как весьма необычное одновременное протекание реакций автоускорения и автоингибирования, каталитическое и ингибирующее действие различных растворителей, явно выраженный *орто*-эффект ряда заместителей в ароматических аминах и др. [7—12, 37, 44, 45, 52, 54].

Механизм процессов отверждения эпексидных олигомеров под действием аминов является весьма сложным; в первом приближении он может быть описан кинетической схемой, учитывающей все электронно-акцепторные взаимодействия исходных реагентов и продуктов реакции друг с другом. Кинетика процессов отверждения эпексидных олигомеров под действием ароматических аминов (при умеренно высоких температурах $t < 150^\circ \text{C}$) и молекулярная структура образующегося полимера практически полностью описываются такой схемой. При более высоких температурах имеет место также конденсация образовавшихся гидроксильных групп с непрореагировавшими эпексидными группами и между собой, что приводит к образованию дополнительных узлов сшивки [59].

При использовании в качестве отверждающих агентов первичных или вторичных алифатических аминов или аминов ароматического ряда, содержащих в своем составе азотсодержащий гетероцикл, наряду с реакциями поликонденсации протекает также анионная полимеризация эпексидных олигомеров под действием третичных аминов [10, 12, 36, 46—49]. В результате образуется полимер, имеющий химическую структуру простого полиэфира и содержащий в качестве концевых групп двойные связи винилиденового типа, гидроксильные и алкильные группы или третичную аминогруппу. Указанные концевые группы получают при распаде активного растущего центра — алкоголята четвертичного аммония по нескольким направлениям и последующего повторного инициирования [12, 46—48].

Если в качестве третичного амина использовать азотсодержащие гетероциклы типа пиридина и его производных, то протекает новая реакция, приводящая к раскрытию пиридинового кольца [46—48]. В этом случае образующаяся полиеновая структура становится фрагментом полиэфирной цепи. Молекулярная структура полученного при этом полимера очень сложна; тем не менее она может быть надежно предсказана, если изучен детальный механизм реакции и определены кинетические характеристики элементарных актов процесса.

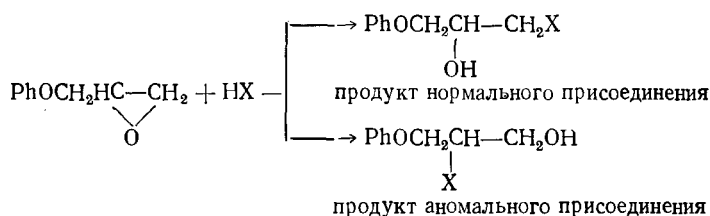
Аналогичные работы, направленные на изучение кинетики и механизма реакций и, в конечном счете, на установление молекулярной структуры образующихся эпексидных полимеров ведутся сейчас с другими

отвердителями — фенолами, спиртами, карбоновыми кислотами и их ангидридами и др. [16—29, 33, 56, 57].

Полученные в этих работах первые результаты подтвердили основные идеи о важной роли комплексообразования и о необходимости электрофильного содействия в реакции нуклеофильного присоединения реагентов к эпоксидному кольцу. Однако в отличие от аминов в ряде случаев реакция может протекать и по ионному механизму.

Характерной кинетической особенностью реакции конденсации фенолов и карбоновых кислот с эпоксидами является тот факт, что продукт присоединения второй молекулы эпоксидного соединения к оксифиру может образовываться не только последовательно, но и параллельно путем прямого взаимодействия двух молекул комплекса эпоксид — фенол (или карбоновая кислота) [56, 57].

Наконец, большой интерес представляют новые данные по определению направления раскрытия эпоксидного кольца. Тщательное исследование [33, 36], выполненное с помощью различных вариантов метода ЯМР, показало, что вопреки распространенному мнению о предпочтительности нормального присоединения при нуклеофильной атаке эпоксидного кольца существенную долю (до 50%) составляет и аномальное присоединение нуклеофильного остатка X:



Ряд работ посвящен определению устойчивости эпоксидных полимеров к действию высоких температур и кислорода воздуха. Детальное исследование термической [72] и термоокислительной [73] деструкции сетчатых полимеров, полученных на основе диглицидиловых эфиров дифенолов с ароматическими и алифатическими аминами, проведено с помощью метода полевой масс-спектрометрии. Анализ продуктов термической и термоокислительной деструкции низкомолекулярных соединений [74], моделирующих строение исследуемых полимеров, показал, что слабейшими являются связи $\text{C}^{\beta}-\text{C}^{\alpha}\text{N}$ в оксипропиленовом мостике $\text{HC}-\text{CN}$ в алифатическом аминe и $\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4$ в дифенилолпропановом участке цепи, а весь процесс деструкции описывается в рамках радикально-цепного механизма. Иницирование процесса происходит в результате окисления алифатических участков полимера кислородом воздуха и последующего распада образующихся гидроперекисей. При передаче цепи на гетероалифатические участки полимера образуются аминильные, алкильные и ароксильные макрорадикалы, распад которых приводит к образованию производных фенолов, ацетальдегида, ацетона, формальдегида, $\text{H}_2\text{C}=\text{NCH}_3$ [75].

При увеличении времени воздействия кислорода снижается температура появления тех продуктов деструкции, которые идентичны продуктам термического разложения полимеров в вакууме. При термоокислительной деструкции образуется большое количество тяжелых продуктов с массами, превышающими массу исходного модельного соединения в 1,5—2,5 раза. Окисление непрореагировавших с эпоксидом вторичных NH-групп у производных ароматических аминов приводит к образованию стабильных аминильных и нитроксильных радикалов, являющихся ингибиторами деструкции, а у производных алифатических аминов — к образованию аминильного радикала $\sim\text{CH}_2\text{CH}_2\dot{\text{N}}\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OH})\sim$, который активно участвует в реакции передачи цепи. Процесс дегидратации является наиболее высокотемпературным как в условиях воздействия кислорода, так и при последующей деструкции полимера в вакууме.

2. Топологическая структура

Аналитические методы описания топологической структуры сетчатых полимеров страдают тем существенным недостатком, что не дают возможности учесть наличие в сетках циклов различного размера и сложности [1]. Однако именно это обстоятельство определяет топологическую структуру полимерной сетки. Циклизация оказывает существенное влияние на долю эластически активных цепей, определяющих механическое поведение полимерных сеток выше температуры стеклования. Учет этого обстоятельства в различных вариантах кинетической теории высокоэластичности обычно производится за счет введения эмпирического параметра — фронт-фактора [1]. Указанные трудности были успешно преодолены путем создания статистической топологической модели структуры сетчатых полимеров, которая позволила установить количественную взаимосвязь между химическим строением исходных веществ, механизмом и условиями процесса образования сетки, а также топологической структурой и некоторыми механическими свойствами сеток в высокоэластическом состоянии [1, 6—8, 60, 61, 76—80].

В основу модели структуры густосшитого полимера положено представление о сетке как о совокупности случайно связанных циклов с некоторым распределением их по размерам. Цикл, т. е. минимальный замкнутый контур в сетчатой структуре, был принят за элементарную структурную единицу. Такой подход позволил конкретизировать задачу об описании топологии сетчатой структуры и свести ее к нахождению функции распределения циклов по размерам. Процесс образования сетчатой структуры путем конденсации бифункциональных молекул диэпоксида и тетрафункциональных молекул диамина моделировали на ЭВМ методом Монте-Карло. Следует отметить, что схема модельного процесса учитывала реакции внутримолекулярного сшивания (циклообразования) как в предгелевой области, так и на глубоких стадиях реакции, за точкой гелеобразования. Алгоритм расчета позволил рассмотреть влияние на кинетику образования и топологию сетки таких факторов, как моноциклизация, различные соотношения исходных реагентов, различие в реакционной способности функциональных групп реагентов и ее изменение в ходе реакции. Экспериментальный анализ гель- и золь-фракций отвержденных систем подтвердил адекватность модели реальной сетчатой системе [78].

В работе [81] впервые описаны кинетические особенности образования сетки, и, в частности, предсказано и обнаружено уменьшение константы скорости реакции в кинетической области на глубоких стадиях реакции, отверждения из-за высокой топологической сложности системы. Возрастание топологической сложности системы по ходу процесса приводит в конце концов к нетривиальному физическому эффекту. В стехиометрических смесях реакция в принципе не доходит до конца, несмотря на присутствие в системе достаточного количества функциональных групп, способных к реакции. Этот предел реакции (выход $< 100\%$), названный топологическим [77], появляется из-за того, что реакционноспособные группы, вошедшие в ходе процесса в различные топологические образования сетки, не могут встретиться и прореагировать между собой даже при полном отсутствии диффузионных ограничений.

Разработанная статистическая модель позволила провести количественный анализ равновесной упругости сетчатого полимера в каучукоподобном состоянии. Такой анализ в силу малых размеров межузельных цепей в исследуемых системах не мог быть выполнен в рамках традиционных представлений кинетической теории высокоэластичности. В каучукоподобном состоянии равновесная упругость сетки определяется упругостью межузловой цепи и топологией сетчатого полимера. В работе [79] показано, что прикладывая механическое напряжение к границам модельной полициклической сетки, можно численным путем с помощью ЭВМ без использования каких-либо эмпирических параметров находить функцию распределения напряжений по межузловым цепям и

равновесный модуль упругости сетки с учетом деталей ее молекулярной структуры.

Экспериментальная проверка теории показала прекрасное количественное согласие результатов расчета и данных эксперимента, т. е. предложенная модель адекватно описывает структуру и равновесные упругие свойства сеток. Наблюдаемое согласие в значениях модуля упругости означает, что вся неоднородность реальной сетки лежит в пределах статистического разброса. Пространственная неоднородность в распределении реагентов, например за счет микросинерезиса, привела бы, очевидно, к снижению значения равновесного модуля высокоэластичности E_{∞} . Этот вывод подтвердился также при анализе топологической структуры и равновесной упругости сетчатых систем, проявляющих конформационную склонность к реакциям моноциклизации [60, 61].

Топологическая модель сетчатого полимера успешно использована для теоретического анализа долговечности и характера разрушения сетки в высокоэластическом состоянии [79], причем несомненное достоинство этой модели для решения данной задачи заключается в возможности учета неравномерности разгрузки межузловых цепей из-за топологической неоднородности сетки. Численное моделирование позволило также получить информацию о конформационных особенностях коротких межузельных цепочек в густых эпоксидных сетках. Зависимость упругости коротких цепей от удлинения носит ступенчатый характер, и их конформационное поведение существенно отличается от общепринятых приближений Ланжевена и Гаусса [80].

Наряду с созданием указанной выше статистической топологической теории образования полимерных сеток были продолжены работы по развитию традиционных статистических методов описания сетчатых полимеров с помощью математического аппарата теории ветвящихся процессов [82—85]. В частности, предложен новый параметр теории — вероятность обрыва цепи развития сетки, величина которого определяет не только кинетику процесса гелеобразования, но и топологическую структуру и, соответственно, свойства сетчатого полимера в высокоэластическом состоянии, причем информацию о структуре геля можно получить из легко анализируемой экспериментально золь-фракции полимера. При наличии побочных взаимодействий, приводящих к прекращению роста сетки, золь-фракция содержит продукты этих реакций, в том числе и реакций моноциклизации.

3. Надмолекулярная структура

Следующий уровень структурной организации полимера, отражающий взаимное расположение его цепей в пространстве, должен быть охарактеризован типом межмолекулярного взаимодействия цепей и степенью их упорядоченности. Первая характеристика влияет на величину свободного объема и плотность упаковки, вторая проявляет себя через морфологические особенности полимера [1, 3, 4, 6].

Широкие систематические исследования морфологии густосетчатых ($>10^{21}$ узлов/см³) эпоксидных полимеров показали [1, 3, 4, 6], что типичным структурным элементом, который можно обнаружить методом электронной микроскопии, в подобных системах являются глобулы. Важная особенность этих систем — то, что любые попытки изменить характер глобулярной структуры за счет варьирования химического строения исходных эпоксидных олигомеров и отверждающих агентов, изменения условий отверждения или воздействия на уже сформированный сетчатый полимер тепловых и механических полей не приводили к существенному изменению морфологии системы; во всех случаях она оставалась глобулярной, менялись лишь размеры глобул.

Эти работы позволили сделать заключение, что довольно распространенное мнение о глобулах, как о более сшитых образованиях по сравнению с межглобулярным пространством сетчатого полимера, является в общем случае неверным. Поэтому вряд ли справедливы и гипотезы, в

которых вариации в механических свойствах сетчатых полимеров в стеклообразном состоянии приписываются различиям в плотности сшивки глобул.

Разница в плотности глобул и межглобулярного пространства полимера составляла весьма малую величину $\sim 0,1\%$ [86]. Физико-механические характеристики сетчатых эпоксидных полимеров весьма слабо чувствительны к предварительным воздействиям на уже готовый полимер тепловых механических и электромагнитных полей в широком диапазоне условий. Вариации свойств полимеров при этом не превышают 20%. В то же время даже незначительные изменения химической структуры приводят к довольно заметным изменениям физико-механических характеристик полимера.

Эти результаты являются принципиальными, так как показывают, что формирующиеся в процессе отверждения топологическая и надмолекулярная структуры полимера фиксируются пространственной сеткой и в дальнейшем не могут быть значительно изменены за счет конформационных перестроек межузловых цепей без разрыва химических связей.

Рассмотренные выше наблюдения привели к важному выводу о том, что для густосетчатых полимеров характерна значительно более тесная связь между различными уровнями их структурной организации по сравнению с линейными полимерами. Более высокие уровни структуры — топологическая и надмолекулярная — в значительной мере определяются первичной молекулярной структурой полимера [1, 3, 6]. Это приводит к тому, что различные внешние предварительные воздействия на уже готовый полимер, способные кардинальным образом изменить свойства линейных полимеров, в случае густосетчатых полимеров оказывают гораздо менее существенное влияние на свойства полимеров, которые в значительной мере определяются их молекулярной структурой [87–98].

Исследования плотности эпоксидных полимеров в стеклообразном состоянии показали, что коэффициент молекулярной упаковки оказался неожиданно высоким ($K=0,71-0,72$) и заметно выше, чем для стеклообразных линейных полимеров [6, 87, 91]. Это означает, с одной стороны, что образование химических сшивок не накладывает каких-либо кинетических ограничений на упаковку элементов сетки, а с другой стороны, что межузельные цепи, несмотря на незначительную длину (8–12 скелетных атомов), обладают гибкостью, достаточной для реализации плотнейшей упаковки. Дальнейшие экспериментальные исследования молекулярной подвижности эпоксидных полимеров полностью подтвердили этот вывод.

Интересные и важные результаты были получены при экспериментальном и теоретическом исследовании кинетики и механизма формирования надмолекулярной структуры эпоксидных полимеров [1, 43, 51, 86].

Был сформулирован весьма общий механизм формирования надмолекулярной организации аморфного полимера, учитывающий кинетические особенности процесса его образования и его молекулярную подвижность и разработана математическая модель процесса. В этой модели размер образующегося полимерного кластера тем больше, чем больше фактор автоускорения процесса отверждения (независимо от его конкретного механизма) и чем ниже молекулярная подвижность полимера [98].

III. ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И РЕЛАКСАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

Другая важная проблема — установление связи свойств сшитых эпоксидных полимеров в стеклообразном состоянии с особенностями их структуры. Как было указано выше, равновесные механические свойства сетчатых эпоксидных полимеров в каучукоподобном состоянии полностью описываются их топологической структурой и конформационными характеристиками межузельных цепей. Однако при переходе к стек-

лообразному состоянию ситуация коренным образом меняется [1, 3—6, 91, 97]. Полимерные матрицы в высокопрочных композитах используются при температурах ниже температуры стеклования, поэтому исследование свойств эпоксидных полимеров в этих условиях представляет особый интерес; кроме того, вообще свойства полимеров в стеклообразном состоянии — одна из наименее изученных областей физики полимеров.

Учитывая практические аспекты применения полимерных матриц, естественно, что в первую очередь были исследованы механические свойства этих полимеров. В цикле работ, выполненном на эпоксидных сетчатых полимерах различного химического строения, были изучены статические и динамические механические свойства, релаксация напряжения, ползучесть, некоторые вопросы разрушения и долговечности и связь этих свойств с молекулярной и топологической структурами эпоксидных сеток [1, 3—6, 71, 87, 88, 94, 96, 99—107].

Изучение диаграмм $\sigma - \varepsilon$ (растяжение, сжатие, сдвиг) показало, что в большинстве эпоксидных полимеров, несмотря на наличие в них высокой концентрации химических сшивок, при температурах более чем на 100° ниже T_g и умеренных скоростях деформирования реализуется пластическая (вынужденно-эластическая) деформация, а часто наблюдаемая хрупкость образцов обусловлена их макроскопической дефектностью [1, 3, 6, 91]. При этом предельные деформации при разрушении могут быть весьма велики (10—15%). Этот вывод существенен, поскольку опровергает весьма распространенную точку зрения о том, что системы со столь высокой плотностью сшивки не могут проявлять пластичности.

Измерение модуля Юнга и модуля сдвига, а также предела текучести показали, что эти важные механические свойства практически не зависят от топологических особенностей сетки (плотности узлов, содержания моноциклов [1, 3, 6, 91, 97]): лишь прочность оказалась чувствительной к содержанию моноциклов [1, 3, 95, 97]. В то же время, как мы уже отмечали выше, механические свойства сеток в высокоэластическом состоянии полностью определяются их топологической структурой [1, 6, 8, 60, 61, 78, 79].

Эти результаты являются принципиальными, так как показывают, что свойства сетчатых полимеров в стеклообразном состоянии должны быть связаны с особенностями их упаковки [1, 6, 89, 91, 93, 108], т. е. что поведение сеток, даже густых, не отличается в этом смысле от линейных полимеров. В работах [91, 97] показано, что процесс перехода жидкость — стекло в ходе формирования сетки существенно влияет на физико-механические свойства образовавшегося полимера. Чем медленнее застекловывается полимер в ходе отверждения (при пониженных температурах) тем лучше его механические свойства в стеклообразном состоянии, несмотря на пониженные значения конверсии при низких температурах отверждения. В то же время значения коэффициента молекулярной упаковки для одного и того же полимера с существенно различающимися механическими свойствами оказались близкими [91, 97].

Возможное объяснение этих фактов предлагает гипотеза о том, что свойства стеклообразного полимера определяются не только общей долей свободного объема в нем, но и характером его распределения в образце. Прямые измерения доли свободного объема для эпоксидных систем в зависимости от концентрации химических сшивок свидетельствуют в пользу этого предположения [1, 3, 89, 93, 108].

В работах [99—105] изучены особенности деформирования и разрушения эпоксидных полимеров в стеклообразном состоянии. Несмотря на высокую плотность химических сшивок, в эпоксидных полимерах, так же как и в линейных, при распространении трещины по материалу в устье развивающейся трещины наблюдаются значительные пластические деформации, необратимые в данных условиях. Именно эти деформации, предшествующие разрывам химических связей, во многом определяют стойкость материала к распространению трещин, а следова-

тельно, и его прочность. Эти наблюдения свидетельствуют о том, что весьма короткие межузловые связи в эпоксидных полимерах обладают достаточной гибкостью и способны в условиях деформирования к конформационным перестройкам.

Размер пластической зоны вдоль оси растяжения для пленок из густосшитых полимеров (плосконапряженное состояние) равен толщине пленки, что дало возможность сформулировать критерий их разрушения [104].

Процесс деформирования густосетчатых полимеров при величинах деформации, близких или равных пределу текучести, сопровождается разрывами химических связей [99—102]. Такое локальное разрушение связей в процессе деформирования задолго до разрушения всего образца связано, по-видимому, в первую очередь с малой длиной межузловых цепей и неоднородным распределением напряжений по межузловым цепям. Такая механическая деструкция может служить одним из объяснений эффекта «аномального» релаксационного и деформационного упрочнения густосшитых полимеров, обнаруженного в работах [3, 99—102]. Суть явления заключается в том, что в отличие от линейных полимеров в ходе последовательных релаксаций напряжения или в ходе деформирования релаксационные свойства густосшитых полимеров улучшаются (время релаксации уменьшается).

Практическим итогом проведенных исследований явилось создание эпоксиаминных связующих с рекордными значениями модуля упругости ($600\div 700$ кг/мм²) и предела текучести (17 кг/мм²) при комнатных температурах и обычных скоростях нагружения [3, 6, 91, 96].

Одной из важнейших характеристик связующего является его теплостойкость. В цикле работ [1, 3, 6, 34, 35, 89, 91, 109, 110] было установлено, что температура стеклования T_g однозначно определяется молекулярной и топологической структурами эпоксидной сетки. Обнаружено [59], что T_g эпоксидного полимера может быть повышена при его высокотемпературной обработке ($>150^\circ\text{C}$) за счет взаимодействия непрореагировавших (вследствие топологического предела) эпоксидных групп с гидроксильными группами межузельных цепей. Однако такой способ повышения теплостойкости эпоксидных матриц для композитов нельзя признать перспективным технологическим приемом, поскольку вместе с ростом теплостойкости матрицы и некоторым, хотя и незначительным, повышением значения модуля Юнга, наблюдается заметное увеличение хрупкости полимера.

Однозначная связь молекулярной структуры сетчатого полимера с T_g позволяет использовать метод инкрементов, для априорного расчета T_g полимеров различного химического строения. Такой подход позволил предложить, а затем и синтезировать ряд высокотеплостойких эпоксидных связующих.

Проведенное изучение температур стеклования и механического поведения эпоксидных сеток привело к нетривиальному и практически важному результату. Оказалось, что такие важные для связующих характеристики, как теплостойкость и механические свойства, определяются различными структурными параметрами: в первом случае — химическим строением сетки, во втором — упаковкой цепей в полимерном стекле. Это дает возможность направленно и в определенной мере независимо регулировать указанные свойства полимерных связующих.

Разработка названных выше задач позволила также пролить свет на некоторые общие фундаментальные проблемы теории стеклообразного состояния вещества. В частности, была разработана флуктуационная теория стеклования [111] и диффузионная модель объемной релаксации стекол. Впервые было экспериментально доказано [112], что релаксация свободного объема в полимерных стеклах протекает не только по механизму локальной упругости, но и по диффузионному механизму, который проявляется в двух новых нетривиальных эффектах: в масштабном эффекте плотности эпоксидных пленок и в масштабном эффекте скорости их отжига.

Был обнаружен также новый, пока не очень понятный, эффект, который заключается в том, что релаксация свободного объема в полимерных стеклах, протекающая по диффузионному механизму, сопровождается упорядочением структуры поверхностных слоев полимера [113].

Важная информация о структуре сетчатых эпоксидных полимерных стекол получена при исследованиях их молекулярной подвижности [1, 3, 6, 64, 87–95, 106, 108–110, 114–123]. Применение широкого набора методов — механической и диэлектрической релаксации, дилатометрии, термостимулированной деполяризации, ЯМР, ЭПР и калориметрии позволило установить, что в густосшитых эпоксидных полимерах имеется весь спектр молекулярных движений, характерных для линейных полимеров. В то же время молекулярные движения в этих системах характеризуются рядом важных особенностей [1, 3, 6, 89, 90, 92, 109, 110, 114, 119]:

- 1) химические узлы эпоксидных сеток (их концентрация, тип) не оказывают заметного влияния на кинетические параметры локальных движений всех типов;

- 2) полуширины α -переходов в сетчатых полимерах обычно заметно меньше, чем в линейных полимерах;

- 3) энергия активации сегментальной подвижности всегда ниже, чем у линейных полимеров и уменьшается с увеличением густоты сшивки, тогда как температура стеклования при этом растет.

Последние два факта свидетельствуют, с одной стороны, о более однородном распределении сегментов в сетчатом полимере по длинам, а с другой — о меньшей их протяженности по сравнению с сегментами линейных полимеров. Прямые экспериментальные измерения подтвердили этот вывод и показали, что сегментом в сетке, сформированной из индивидуальных диэпоксидов и диаминов, является цепочка между двумя соседними химическими узлами [123].

IV. МОДИФИКАЦИЯ ЭПОКСИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ

Одним из традиционных методов направленного изменения свойств связующих является их химическая и физическая модификация. В цикле работ [3, 6, 71, 88, 94, 95, 106, 107, 110–121, 124–129] изучены физико-механические и релаксационные свойства эпоксидных композиций при широком варьировании химической структуры эпоксидных олигомеров и отверждающих агентов. Исследованы свойства эпоксидных композиций, химическая структура которых направленно изменялась за счет проведения реакций сополиконденсации или одновременного протекания в отверждающейся системе реакций поликонденсации и полимеризации одного и того же или разнородных мономеров, либо за счет других приемов. Особое внимание было уделено исследованию физико-химической модификации эпоксидных связующих путем добавки к ним низкомолекулярных каучуков [3, 107, 124–128]. Этим путем удастся примерно на два порядка повысить значение эффективной поверхностной энергии разрушения эпоксидных связующих, что весьма важно для повышения их ударной прочности [107]. Широкие термодинамические и кинетические исследования процессов образования фазовой структуры эпоксидных полимеров с включениями каучуков различной химической природы позволяют подойти к пониманию взаимосвязи между химической природой компонентов и условиями получения композиций и фазовой структурой композиционного материала.

Фазовое равновесие в исходных эпоксидно-каучуковых системах удовлетворительно описывается в рамках теории Флори — Хаггинса [128]. Термодинамический анализ изменения фазового состояния отверждающихся эпоксидно-каучуковых систем показал, что в ходе отверждения термодинамическое сродство между эпоксидным полимером и каучуком уменьшается, что приводит в конечном счете к исчерпанию их взаимной растворимости.

Показано [124—128], что кинетические условия формирования фазовой структуры эпоксидно-каучуковых композиций определяются соотношением скоростей химической реакции отверждения и взаимной диффузии компонентов. На основании этих исследований разработаны представления о механизме формирования фазовой структуры эпоксидно-каучуковых композиций, особенностью которого является рост зародышей новой фазы в условиях постоянно изменяющихся коэффициентов взаимной диффузии компонентов. Развитые представления дают объяснение антибатной зависимости между исходной термодинамической совместимостью компонентов и шириной распределения частиц дисперсной фазы каучука по размерам. Они дают возможность понять также часто наблюдающееся полимодальное распределение частиц дисперсной фазы по размерам.

Предложенная в работах [124—128] модель формирования фазовой структуры, по-видимому, имеет общее значение для любых дисперсно-упрочненных полимерных композиций, образование которых связано с фазовым разделением первоначально гомофазной смеси исходных компонентов, и дает возможность направленно воздействовать на их фазовую структуру, а следовательно, и на эксплуатационные свойства.

V. ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ГРАНИЦЕ С ТВЕРДОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

Выше рассмотрена связь физико-механических свойств эпоксидных связующих в стеклообразном и каучукоподобном состояниях с различными уровнями их структурной организации. Однако процессы отверждения связующих в композиционном материале часто протекают в тонких слоях, в тесном контакте с поверхностью наполнителя. Многочисленные исследования показали, что наполнитель может существенным образом влиять на матрицу, и в ней формируются так называемые «граничные слои» с отличным по сравнению с блочными полимерами свойствами [131—132]. Причину возникновения таких граничных слоев обычно связывают с химическим влиянием твердой поверхности наполнителя на процесс формирования связующего, с избирательной сорбцией компонентов реакционной системы, с ориентирующим влиянием поверхности на молекулы реагента и продукта реакции и т. п. Однако большую толщину граничных слоев (до десятков и даже сотен микрометров) вряд ли можно объяснить с точки зрения существующих, термодинамических в своей основе, концепций.

Следует отметить, что данные, опубликованные в литературе по этому вопросу, исключительно противоречивы. По-видимому, это связано с тем, что имеются какие-то не учитываемые ранее кинетические факторы, которые и являются определяющими в наблюдаемых изменениях свойств матрицы, сформированной на твердой поверхности.

Проведенные в работах [133—136] различные модельные эксперименты позволили предположить, что таким определяющим фактором могут быть внутренние напряжения, возникающие непосредственно в ходе формирования (отверждения) полимерной матрицы в композите. Внутренние напряжения (усадочные и термические) обязательно возникают в ходе процесса отверждения связующего в композите. Существенную роль в процессах формирования композиционных материалов могут играть и другие источники внутренних напряжений: 1) напряжения, вызванные релаксацией объема предварительно деформированного наполнителя и 2) напряжения, обусловленные изменением объема вследствие фазового превращения наполнителя. Последние два типа напряжений могут быть легко смоделированы. Поэтому соответствующие эксперименты оказались весьма информативными с точки зрения выявления роли внутренних напряжений в процессах формирования композиционных материалов с эпоксидной матрицей.

Исследования с широким использованием различных релаксационных методов и метода фотоупругости позволили изучить кинетику фор-

мирования внутренних напряжений, их пространственное распределение вблизи границы включения, градиент свойств (T_g) матрицы вблизи включения, влияние на указанные параметры характера адгезионного взаимодействия между матрицей и включением, режима отверждения и других факторов. Обнаружена четкая корреляционная зависимость между наблюдаемым градиентом свойств матрицы у предварительно деформированного включения и градиентом развивающихся напряжений. Аналогичные результаты получены и в других модельных экспериментах. Эти данные свидетельствуют о явно выраженной причинной связи между изменениями свойств матрицы, сформированной на твердой поверхности, и возникающими при этом внутренними напряжениями.

Кроме уменьшения T_g полимера, сформированного в поле механических сил, наблюдаются также увеличение доли золь-фракции в этом полимере, уменьшение равновесного модуля высокоэластичности, возникновение в образце структурных напряжений, т. е. остаточных напряжений, не отжигаемых ни при каких условиях. Все эти изменения в матрице тем существенней, чем выше действующие в процессе отверждения напряжения.

Наблюдаемые изменения свойств матрицы можно легко понять, если предположить, что процесс отверждения матрицы сопровождается механодеструкцией цепей сетки [134, 135]. На основании полученных данных можно представить следующую картину процесса механодеструкции отверждающихся полимерных систем при действии механических напряжений. В области докритических глубин превращения, когда отверждающаяся система остается жидкой и мало вязкой, приложенное напряжение релаксирует. В области гелеобразования, когда вязкость системы резко повышается, скорость релаксации падает, и хотя действующие напряжения весьма малы, тем не менее они могут оказаться сравнимыми с разрушающими напряжениями, так как количество эластически активных, т. е. «держущих» нагрузку цепей в сетке в области гелеобразования также невелико и прочность такой системы низка. После точки гелеобразования количество эластически активных цепей, а следовательно, и прочность полимера резко возрастают, и система уже может выдерживать нагрузку (внешнюю или внутреннюю) без разрушения.

Таким образом, в процессе формирования сетчатого полимера имеется достаточно узкая по глубине превращения область вблизи точки гелеобразования, в которой сетчатый полимер очень уязвим по отношению к механическим нагрузкам. Степень поврежденности полимера, очевидно, зависит от уровня действующих напряжений и от кинетики процесса отверждения, которая определяет время пребывания формирующегося полимера в «опасной» области.

Хотя качественная картина кажется вполне удовлетворительной, количественные соответствия отсутствуют. Расчеты показывают, что необходимое для объяснения наблюдаемых изменений температуры стеклования полимера количество деструктированных межузловых цепей оказывается на два порядка выше, чем это определено экспериментально методом ингибиторов. Поэтому для окончательного суждения о механизме влияния внутренних напряжений на структуру и свойства полимерных матриц в композите необходимы дополнительные исследования.

Тем не менее, уже сейчас становится ясным, что именно кинетические факторы (характер формирования и релаксации внутренних напряжений и избыточного свободного объема) являются определяющими в наблюдаемых изменениях свойств полимерных матриц, сформированных в контакте с твердой поверхностью. Понимание этих закономерностей является весьма важным для направленного регулирования свойств композиционных материалов.

Подводя итоги этого обширного цикла исследований, можно констатировать, что этими исследованиями по существу заложены основы важной в практическом отношении, но мало разработанной теоретически, области физической химии высокомолекулярных соединений — области густосетчатых полимерных систем.

ЛИТЕРАТУРА

- Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопан Н. С. Сетчатые полимеры: синтез, структура, свойства. М.: Наука, 1979.
- Enicolarayan N. S. In: Composite Materials-II. Proc. II Japan — USSR Symposium on Composite Materials. Tokyo Japan Society of Composite Materials, 1980, p. 104.
- Розенберг Б. А. Докл. I Всесоюзн. конф. по химии и физико-химии полимеризационно-способных олигомеров. Черногоровка: Изд. ИХФ АН СССР, 1977, с. 392.
- Розенберг Б. А., Иржак В. И. В кн.: Структура и свойства полимерных материалов. Рига: Зинатне, 1979, с. 12.
- Oleynik E. F., Enicolarayan N. S. In: Advances in Composite Materials, v. 1. III Int. Conf. on Composite Materials. Paris, 1980, p. 484.
- Розенберг Б. А., Олейник Э. Ф., Иржак В. И. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1978, т. 23, с. 272.
- Enicolarov N. S. In: Composite Materials-I. (1977). Reports I Soviet-Japanese Symposium on Composite Materials. Moscow: University Press, 1979, p. 42.
- Ениколопан Н. С. Докл. I Всесоюзн. конф. по химии и физико-химии полимеризационно-способных олигомеров. Черногоровка: ИХФ АН СССР, 1977, с. 87.
- Enicolarayan N. S. Proc. Int. Conf. on Composite Materials. N. Y., 1976, v. 1, p. 177.
- Rozenberg B. A., Enicolarayan N. S. Polymery, 1968, v. 25, p. 215.
- Enicolarayan N. S. Pure Appl. Chem., 1976, v. 48, p. 317.
- Розенберг Б. А. В сб.: Композиционные полимерные материалы. Киев: Наукова думка, 1975, с. 39.
- Розенберг Б. А., Ениколопан Н. С. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1980, т. 25, с. 524.
- Розенберг Б. А., Ениколопан Н. С. Там же, 1978, т. 23, с. 298.
- Ениколопан Н. С. Природа, 1980, № 8, с. 62.
- Роговина С. З., Ричмонд Б. Г., Саламатина О. Б., Маркевич М. А., Ениколопан Н. С. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, т. 1199.
- Роговина С. З., Саламатина О. Б., Маркевич М. А., Непомнящий А. И., Ениколопан Н. С. Там же, 1975, с. 1742.
- Щебланова М. А., Роговина С. З., Владимиров Л. В., Зеленецкий А. Н., Маркевич М. А., Ениколопан Н. С. Докл. АН СССР, 1976, т. 226, с. 390.
- Роговина С. З., Саламатина О. Б., Маркевич М. А., Непомнящий А. И., Ениколопан Н. С. Там же, 1974, т. 217, с. 892.
- Маркевич М. А., Роговина С. З., Непомнящий А. И., Ениколопан Н. С. Там же, 1978, т. 241, с. 815.
- Маркевич М. А., Новиков Д. Д. Высокомолек. соед., 1979, т. 21Б, с. 626.
- Маркевич М. А., Сахоненко Л. С. Докл. АН СССР, 1980, т. 251, с. 915.
- Маркевич М. А., Каравайков П. А., Вялмяз Т. К., Хейнмаа И. А., Липпмаа Э. Т., Ениколопан Н. С. Там же, 1981, т. 257, с. 939.
- Маркевич М. А., Роговина С. З., Брусиловский М. Г., Пекарский В. А., Непомнящий А. И., Ениколопан Н. С. Высокомолек. соед., 1979, т. 21Б, с. 142.
- Маркевич М. А., Сахоненко Л. С., Брусиловский М. Г., Пекарский В. А., Непомнящий А. И., Ениколопан Н. С. Докл. АН СССР, 1979, т. 249, с. 399.
- Маркевич М. А., Сахоненко Л. С., Ошмян В. Г., Пекарский В. А., Брусиловский М. Г., Непомнящий А. И., Ениколопан Н. С. Там же, 1969, т. 249, с. 654.
- Enikolarayan N. S., Markevitch M. A., Sakhonenko L. S., Rogovina S. Z., Oshmyan V. G. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1982, v. 20, p. 1231.
- Роговина С. З., Стаховская М. А., Маркевич М. А., Зеленецкий Д. Д., Ениколопан Н. С. Докл. АН СССР, 1977, т. 235, с. 140.
- Маркевич М. А., Берлин Ал. Ал., Роговина С. З., Пекарский В. А., Брусиловский М. Г., Непомнящий А. И., Ениколопан Н. С. Там же, 1978, т. 241, с. 1128.
- Маркевич М. А., Сахоненко Л. С., Берлин Ал. Ал., Брусиловский М. Г., Пекарский В. А., Сидорова Р. К., Непомнящий А. И., Ениколопан Н. С. Лакокрасочные материалы и их применение, 1981, № 4, с. 13.
- Маркевич М. А., Берлин Ал. Ал., Ошмян В. Г., Сахоненко Л. С., Новиков Д. Д., Владимиров Л. В. Высокомолек. соед., 1982, т. 24, А, с. 1735.
- Ениколопан Н. С., Непомнящий А. И., Пекарский В. А., Александрова Т. А., Брусиловский М. Г., Гаврилина С. А., Лерман Н. Д., Маймур О. К., Ильюшин А. Л., Маркевич М. А., Карпачева С. М., Хархордина Л. А., Муратов В. М., Шолк С. Ф. Авт. свид. СССР, № 737410 (1979); Бюл. изобр., 1980, № 2, с. 124.
- Комаров Б. А., Волков В. П., Бойко Г. Н., Найдовский Е. С., Розенберг Б. А. Высокомолек. соед., 1983, т. 25А, с. 1431.
- Пономарева Т. И., Иржак В. И., Розенберг Б. А. Там же, 1978, т. 20А, с. 597.

35. Аскадский А. А., Матвеев Ю. И., Пастухов А. В., Розенберг Б. А., Пономарева Т. И., Шеголевская Н. А., Маршалкович А. С. Там же, 1983, т. 25А, с. 56.
36. Куц П. П., Лагодзинская Г. В., Комаров Б. А., Розенберг Б. А. Там же, 1979, т. 21Б, с. 708.
37. Арутюнян Х. А., Тоноян А. О., Давтян С. П., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1973, т. 212, с. 1128.
38. Арутюнян Х. А., Давтян С. П., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед., 1974, т. 16А, с. 2115.
39. Арутюнян Х. А., Тоноян А. Л., Давтян С. П., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1974, т. 214, с. 832.
40. Арутюнян Х. А., Давтян С. П., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Там же, 1975, т. 223, с. 657.
41. Веденяпина Н. С., Кузнецова В. П., Иванов В. В., Зеленецкий А. Н., Ракова Г. В., Плохоцкая Л. А., Пономаренко А. Т., Шевченко В. Г., Ениколопян Н. С. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, с. 1956.
42. Давтян С. П., Арутюнян Х. А., Шкадинский К. Г., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед., 1977, т. 19А, с. 2726.
43. Богданова Л. М., Джавадян Э. А., Иржак В. И., Редькина Н. К., Розенберг Б. А. Там же, 1979, т. 21Б, с. 683.
44. Мутин И. И., Арутюнян Х. А., Давтян С. П., Розенберг Б. А. Кинетика и катализ, 1979, т. 20, с. 1567.
45. Мутин И. И., Куц П. П., Комаров Б. А., Арутюнян Х. А., Смирнов Ю. Н., Давтян С. П., Розенберг Б. А. Высокомолек. соед., 1980, т. 22А, с. 1828.
46. Куц П. П., Комаров Б. А., Розенберг Б. А. Там же, 1979, т. 21А, с. 1697.
47. Куц П. П., Кузаев А. И., Комаров Б. А., Розенберг Б. А. Там же, 1980, т. 22А, с. 2012.
48. Куц П. П., Комаров Б. А., Розенберг Б. А. Там же, 1982, т. 24А, с. 312.
49. Мутин И. И., Арутюнян Х. А., Давтян С. П., Розенберг Б. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, с. 2828.
50. Козарко Н. С., Тополкараев В. А., Трофимова Г. М., Иванов В. В., Берлин Ал. Ал., Новиков Д. Д., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед., 1978, т. 20А, с. 756.
51. Богданова Л. М., Домашнева Г. С., Иржак В. И., Сапожников Е. М., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Там же, 1975, т. 18А, с. 1100.
52. Арутюнян Х. А., Тоноян А. О., Давтян С. П., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Там же, 1975, т. 17А, с. 1647.
53. Арутюнян Х. А., Давтян С. П., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Там же, 1975, т. 17А, с. 289.
54. Арутюнян Х. А., Тоноян А. О., Давтян С. П., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Ж. физ. химии, 1974, т. 48, с. 2896.
55. Гурьева Л. Л., Пономарева Т. И., Кобельчук Ю. М., Дудина Л. А., Розенберг Б. А. Пластич. массы, 1982, № 11, с. 19.
56. Саратовских Е. А., Гильмуханова Ф. Г., Дудина Л. А., Кузаев А. И., Розенберг Б. А. Высокомолек. соед., 1982, т. 24А, с. 365.
57. Волков В. П., Найдовский Е. Е., Комаров Б. А., Кузаев А. И., Розенберг Б. А. Там же, 1982, т. 24А, с. 2520.
58. Эстрина Г. А., Давтян С. П., Розенберг Б. А. Там же, 1981, т. 23А, с. 444.
59. Жорина Л. А., Кнунянц М. И., Нечволодова Е. М., Владимиров Л. В., Зеленецкий А. Н., Прут Э. В., Ениколопян Н. С. Там же, т. 21Б, с. 811.
60. Чепель Л. М., Кнунянц М. И., Тополкараев В. А., Зеленецкий А. Н., Прут Э. В., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1982, т. 266, с. 415.
61. Чепель Л. М., Тополкараев В. А., Зеленецкий А. Н., Прут Э. В., Трофимова Г. М., Новиков Д. Д., Берлин Ал. Ал. Высокомолек. соед., 1982, т. 24А, с. 1646.
62. Сурков Н. Ф., Давтян С. П., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1976, т. 228, с. 141.
63. Rozenberg B. A. Fibre Science and Technology, 1983, v. 19, p. 77.
64. Владимиров Л. В., Зеленецкий А. Н., Олейник Э. Ф. Высокомолек. соед., 1977, т. 19А, с. 2104.
65. Кузнецова В. П., Ракова Г. В., Мирошниченко Е. А., Лебедев Ю. А., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1975, т. 225, с. 605.
66. Кузнецова В. П., Мирошниченко Е. А., Зеленецкий А. Н., Ракова Г. В., Лебедев Ю. А., Ениколопян Н. С. Там же, 1976, т. 226, с. 1109.
67. Кузнецова В. П., Владимиров Л. В., Мирошниченко Е. А., Ракова Г. В., Олейник Э. Ф., Лебедев Ю. А., Ениколопян Н. С. Там же, 1976, т. 231, с. 1162.
68. Арутюнян Х. А., Джавадян Э. А., Тоноян А. О., Давтян С. П., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Ж. физ. химии, 1978, т. 50, с. 2016.
69. Редькина Н. К., Джавадян Э. А., Розенберг Б. А. Высокомолек. соед., 1979, т. 21Б, с. 780.
70. Ефремова А. И., Джавадян Э. А., Юречко Н. А., Шологон И. М., Розенберг Б. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, с. 1112.
71. Dzhevadyan E. A., Redkina N. K., Rozenberg B. A. Polymer Bulletin, 1981, v. 4, p. 479.
72. Зархин Л. С., Зеленецкий А. Н., Кармилова Л. В., Прут Э. В., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1978, т. 239, с. 360.
73. Жорина Л. А., Зархин Л. С., Зеленецкий А. Н., Каракозова Е. И., Кармилова Л. В., Кумпаненко Е. Н., Мельников В. П., Нечволодова Е. М., Прут Э. В. Высокомолек. соед., 1981, т. 23А, с. 2799.

74. Зархина Т. С., Зеленецкий А. Н., Зархин Л. С., Кармилова Л. В., Прут Э. В., Ениколопян Н. С. Там же, 1982, т. 24А, с. 584.
75. Зархин Т. С., Зархин Л. С., Зеленецкий А. Н., Кармилова Л. В., Прут Э. В. Там же, 1982, т. 24, с. 2429.
76. Тополкараев В. А., Ошмян В. Г., Берлин Ал. Ал., Зеленецкий А. Н., Прут Э. В., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1975, т. 225, с. 1124.
77. Тополкараев В. А., Ошмян В. Г., Нисиченко В. П., Зеленецкий А. Н., Прут Э. В., Берлин Ал. Ал., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед., 1979, т. 21А, с. 1515.
78. Тополкараев В. А., Жорина Л. А., Владимиров Л. В., Берлин Ал. Ал., Зеленецкий А. Н., Прут Э. В., Ениколопян Н. С. Там же, 1979, т. 21А, с. 1655.
79. Тополкараев В. А., Кнуляц М. И., Берлин Ал. Ал., Зеленецкий А. Н., Прут Э. В., Ениколопян Н. С. Механика композитных материалов, 1981, с. 195.
80. Тополкараев В. А., Руднев С. Н., Ошмян В. Г., Берлин Ал. Ал., Олейник Э. Ф., Прут Э. В. Высокомолек. соед., 1980, т. 22А, с. 1013.
81. Берлин Ал. Ал., Ошмян В. Г. Там же, 1976, т. 18А, с. 2282.
82. Иржак В. И. Там же, 1975, т. 17А, с. 529.
83. Иржак В. И. Там же, 1975, т. 17А, с. 535.
84. Иржак В. И. Там же, 1975, т. 17Б, с. 42.
85. Иржак В. И., Ениколопян Н. С. Там же, 1974, т. 16Б, с. 51.
86. Bogdanova L. M., Belgovsky J. M., Irzhak V. I., Rozenberg B. A. Polymer Bulletin, 1981, v. 4, p. 119.
87. Артеменко С. А., Прут Э. В., Олейник Э. Ф., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1979, т. 245, с. 1139.
88. Юречко Н. А., Липская В. А., Несолена Л. Г., Евтушенко Г. Т., Шологон И. М., Иржак В. И., Розенберг Б. А. Высокомолек. соед., 1980, т. 22А, с. 3.
89. Пономарева Т. И., Ефремова А. И., Смирнов Ю. Н., Иржак В. И., Олейник Э. Ф., Розенберг Б. А. Там же, 1980, т. 22А, с. 1968.
90. Смирнов Ю. П., Штейнберг В. Г., Иржак В. И., Розенберг Б. А. Там же, 1981, т. 23Б, с. 665.
91. Oleinik E. F. Pure Appl. Chem., 1981, v. 53, p. 1567.
92. Штейнберг В. Г., Ефремова А. И., Розенберг Б. А. Высокомолек. соед., 1979, т. 21А, с. 1259.
93. Смирнов Ю. Н., Пономарева Т. И., Иржак В. И., Розенберг Б. А. Там же, 1982, т. 24Б, с. 128.
94. Редькина Н. К., Джавадян Э. А., Пономарева Т. И., Прут Э. В., Дудина Л. А., Розенберг Б. А. Там же, 1981, т. 23Б, с. 777.
95. Юречко Н. А., Липская В. А., Шологон И. М., Сорокин В. П., Богданова Л. М., Заспинок Г. С., Иржак В. И., Розенберг Б. А. Там же, 1977, т. 19А, с. 357.
96. Солодышева Е. С., Олейник Э. Ф., Розенберг Б. А., Андреевская Г. Д., Ениколопян Н. С. Там же, 1980, т. 22А, с. 1645.
97. Саламатина О. Б., Винник Р. М., Артеменко С. А., Руднев С. Н., Олейник Э. Ф., Ениколопян Н. С. Там же, 1981, т. 23А, с. 2360.
98. Иржак В. И., Перегудов Н. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1982, т. 263, с. 630.
99. Карцовник В. И., Розенберг Б. А. Высокомолек. соед., 1979, т. 21А, с. 2354.
100. Карцовник В. И., Волков В. П., Розенберг Б. А. Там же, 1977, т. 19Б, с. 280.
101. Карцовник В. И., Розенберг Б. А. Механика композитных материалов, 1981, № 1, с. 137.
102. Карцовник В. И., Розенберг Б. А. Высокомолек. соед., 1981, т. 23Б, с. 48.
103. Маневич Л. И., Берлин Ал. Ал., Алексанян Г. Г., Ениколопян Н. С. Механика полимеров, 1978, № 5, с. 860.
104. Пахомова Л. К., Гринева Н. С., Бавыкин И. Б., Берлин Ал. Ал., Маневич Л. И. Высокомолек. соед., 1981, т. 23А, с. 400.
105. Берлин Ал. Ал., Пахомова Л. К., Гринева Н. С., Алексанян Г. Г., Тополкараев В. А. Физико-химическая механика (София), 1982, т. 8, с. 3.
106. Юречко Н. А., Евтушенко Г. Т., Липская В. А., Шологон И. М., Иржак В. И., Розенберг Б. А. Высокомолек. соед., 1978, т. 20А, с. 2326.
107. Волков В. П., Евдокименко Н. М., Карцовник В. И., Марков В. И., Милейко С. Т., Розенберг Б. А. Механика полимеров, 1978, № 2, с. 248.
108. Irzhak V. I., Ponomareva T. I., Rostiashevili V. G., Smirnov Yu. N., Rozenberg B. A. Proc. VII Discussion Conference of Prague Meetings on Macromolecules. Karlovy Vary, 1980, p. 65.
109. Олейник Э. Ф., Маршалль Е., Руднев С. Н., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, т. 233, с. 626.
110. Саламатина О. Б., Аюпян Е. Л., Руднев С. Н., Владимиров Л. В., Ошмян В. Г., Олейник Э. Ф., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед., 1983, т. 25А, с. 179.
111. Ростиашивили В. Г., Нехода А. Р., Иржак В. И., Розенберг Б. А. Труды II Все-союзн. совещ. «Математические методы для исследования полимеров». Пушкино, 1981, с. 128.
112. Богданова Л. М., Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1983, т. 268, с. 1139.
113. Грищенко А. Е., Рукин А. Е., Королев С. Г., Сказка В. С., Богданова Л. М., Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Там же, 1983, т. 269, с. 1384.
114. Руднев С. Н., Олейник Э. Ф. Высокомолек. соед., 1980, т. 22А, с. 2482.
115. Дадали А. А., Пономарева Т. И., Смирнов Ю. Н., Иржак В. И., Розенберг Б. А. Там же, 1974, т. 21А, с. 1084.

116. Анискина Т. А., Смирнов Ю. Н., Штейнберг В. Г., Розенберг Б. А. Там же, 1980, т. 22А, с. 2528.
117. Смирнов Ю. Н., Комаров Б. А., Закиров И. Н., Дериновский В. С., Штейнберг В. Г., Ланцов В. М., Розенберг Б. А. Там же, 1981, т. 23, с. 671.
118. Дериновский В. С., Закиров И. Н., Ланцов В. М., Волков В. П., Розенберг Б. А. Там же, 1982, т. 24А, с. 2329.
119. Дадали А. А., Иржак В. И., Волков В. П., Карцовник В. И., Розенберг Б. А. Там же, 1977, т. 19Б, с. 92.
120. Дадали А. А., Волков В. П., Глотова Ю. К., Иржак В. И., Карцовник В. И., Рогинская Г. Ф., Розенберг Б. А. Там же, 1979, т. 21Б, с. 405.
121. Дадали А. А., Волков В. П., Заспинок Г. С., Иржак В. И., Карцовник В. И., Розенберг Б. А. Докл. АН СССР, 1979, т. 248, с. 1359.
122. Тенутьева З. Е., Перепечко И. И., Ефремова А. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Там же, 1982, т. 266, с. 413.
123. Тарасов В. П., Смирнов Ю. Н., Ерофеев Л. Н., Иржак В. И., Розенберг Б. А. Высокомолек. соед., 1982, т. 24А, с. 2379.
124. Волков В. П., Рогинская Г. Ф., Чалых А. Е., Розенберг Б. А. Успехи химии, 1982, т. 51, с. 1733.
125. Штейнберг В. Г., Волков В. П., Заспинок Г. С., Карцовник В. И., Мелентьев А. Г., Найдовский Е. С., Раппопорт Л. Я., Розенберг Б. А. Высокомолек. соед., 1978, т. 20А, с. 2298.
126. Рогинская Г. Ф., Волков В. П., Чалых А. Е., Авдеев Н. Н., Розенберг Б. А. Там же, 1979, т. 21А, с. 2111.
127. Рогинская Г. Ф., Волков В. П., Чалых А. Е., Матвеев В. В., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1980, т. 252, с. 402.
128. Чалых А. Е., Волков В. П., Рогинская Г. Ф., Авдеев Н. Н., Матвеев В. В., Розенберг Б. А. Пластич. массы, 1981, № 4, с. 25.
129. Эстрина Г. А., Арутюнян Х. А., Пономарева Т. И., Давтян С. П., Розенберг Б. А. Там же, 1981, № 7, с. 21.
130. Мэнсон Д., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты. М.: Мир, 1979.
131. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977.
132. Липатов Ю. С. Межфазные явления в полимерах. Киев.: Наукова думка, 1980.
133. Глотова Ю. К., Иржак В. И., Штейнберг В. Г., Пономарева Т. И., Закиров И. Н., Дериновский В. С. Высокомолек. соед., 1982, т. 24Б, с. 339.
134. Иржак В. И., Розенберг Б. А., Мержанов А. Г., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1978, т. 239, с. 976.
135. Майзелия В. В., Кузуб Л. И., Столин А. М., Иржак В. И., Золотухин С. П. Высокомолек. соед., 1980, т. 22Б, с. 473.
136. Глотова Ю. К., Пономарева Т. И., Штейнберг В. Г., Иржак В. И., Розенберг Б. А. Там же, 1983, т. 25Б, с. 407.

Институт химической физики
АН СССР, Москва