

УДК 678.6 : 677.4 : 678.01 : 691.17

© 1990 г.

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, АРМИРОВАННЫЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНЫМИ ВОЛОКНАМИ

Артеменко С. Е., Никулина Л. П.

Обобщены результаты исследований влияния ПАН-волокон на структурообразование и свойства полимерных композиционных материалов (ПКМ), разработаны новые методы модифицирования, изучены свойства, установлены возможные области применения таких ПКМ.

Библиография — 74 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|-----|
| I. Введение | 132 |
| II. Изменение свойств полиакрилонитрильных волокон при формировании полимерных композиционных материалов | 133 |
| III. Структура и физико-механические свойства полимерных композиционных материалов | 134 |
| IV. Возможные области применения полимерных композиционных материалов | 146 |

I. ВВЕДЕНИЕ

Задачи народного хозяйства требуют создания новых строительных и конструкционных материалов, которые позволяют резко снизить металлоемкость изделий, повысить прочностные и антакоррозионные свойства, снизить массу конструкций [1].

В строительных конструкциях наметилась тенденция замены деталей из традиционных материалов: древесины, металлов, керамики и стекла на полимерные материалы. Потребление металла резко сокращается в первую очередь в тех областях, где условия эксплуатации не связаны с высокими давлениями, температурой, где изделия подвергаются действию коррозии. В этом случае перспективны полимерные композиционные материалы (ПКМ), обладающие достаточной прочностью, долговечностью и по сравнению с металлами меньшим весом, большей устойчивостью к коррозии и эрозии [2].

Полимерные композиционные материалы, армированные химически-ми волокнами (углеродными, арамидными и т. п.) представляют новый класс материалов, отличающихся комплексом ценных свойств. Для отраслей народного хозяйства весьма перспективны ПКМ на основе недорогих полиакрилонитрильных (ПАН), полиэфирных, вискозных, полиамидных и других волокон, выпускаемых промышленностью в крупном масштабе [3].

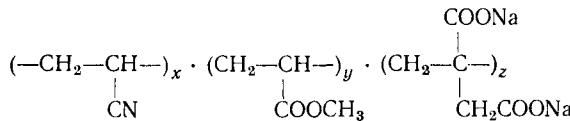
И хотя промышленные виды химических волокон до недавнего времени не являлись ценным армирующим материалом из-за их невысокой прочности, относительно низкого модуля упругости, пониженных теплопроводности и термостойкости, тем не менее возможность широкого варьирования их свойств путем модифицирования, а также комплекс специфических свойств ПКМ на основе таких волокон позволяют предполагать, что в ближайшие годы их применение для армирования пластмасс станет одним из эффективных путей регулирования свойств ПКМ в соответствии с требованиями различных отраслей промышленности.

В данном обзоре основной акцент сделан на ПКМ, армированные промышленными ПАН-волокнами, что связано с возрастающим объемом их производства [4] и специфическими свойствами: невысокой плотностью (1170–1190 кг/м³), низким водопоглощением (0,5–1%), от-

носительно высокой термостойкостью (200–250°C), наличием реакционноспособных групп и достаточно высокой прочностью.

Для решения проблемы придания ПКМ требуемых свойств в соответствии с функциональным назначением разрабатываются различные методы модификации как полимерной матрицы, так и армирующей волокнистой системы.

В настоящем обзоре сделана попытка обобщить результаты исследований и разработок по различным методам модификации ПКМ на основе промышленных ПАН-волокон, полученных из тройного сополимера (0,92% ПАН, 6,3% метилакрилата и 1,7% натриевой соли итаконовой кислоты)



сформованных при разных режимах и отличающихся физико-механическими свойствами.

II ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНЫХ ВОЛОКОН ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Технология производства ПКМ на основе химических волокон имеет ряд отличий от технологии ПКМ с минеральными наполнителями, связанных со спецификой структуры химических волокон и характером физико-химических процессов, протекающих на границе раздела полимерное волокно—полимерное связующее.

Формирование ПКМ на основе полимерных волокон в большей или меньшей степени – в зависимости от природы выбранных волокон и связующих и условий прессования материала (температуры, продолжительности и давления) – сопровождается процессом взаимодиффузии компонентов: связующего в волокно и низкомолекулярных компонентов из волокна в полимерное связующее [5]. Химические волокна структурно неоднородны, состоят из ориентированной оболочки большой плотности с повышенной степенью кристалличности и относительно рыхлого ядра, содержащего кристаллические и аморфные участки. На поверхности волокон могут быть продольные складки, поры размером 15–200 Å, трещины размером 100–500 Å [6] и другие дефекты.

Так как скорость диффузии в аморфные области полимеров значительно выше, чем в кристаллические, компоненты связующего будут проникать в поверхностные слои волокон, неравномерно заполняя главным образом микродефекты [3]. Это приводит к изменению структуры поверхностных слоев волокна, а следовательно, к изменению свойств волокон [5, 7–14].

В зависимости от типа выбранных волокон и связующих эти изменения могут быть как положительными, так и отрицательными [3, 15–18]. В работе [18] методом дифракции рентгеновских лучей [19] исследовано изменение надмолекулярной структуры высокориентированных полиамидных волокон под действием эпоксидных связующих и их компонентов. Установлен различный характер взаимодействия полиамидных волокон — на основе поли-*n*-фенилентерефталамида (ПФТА) и на основе поли-*n*-амидобензимидазола (ПАБИ) — с компонентами связующих ЭДТ-10 и ЭХД-МК. Хлорсодержащее связующее ЭХД-МК и его основной компонент — смола ЭХД, взаимодействуя с волокнами обоих типов в объеме, ухудшает их структуру.

Пропитка нитрона, лавсана и винола латексами эластомеров СКД-1 и СКН-40-1 ГП вызывает в результате диффузии эластомера в поверхностные слои волокон разрыхление фибрillярных структур [16].

При обработке вискозной технической нити эпоксидным и фенольным связующим прочность нити снижается [20] в результате проникновения молекул олигомеров в волокно, происходит снижение молекуляр-

кого взаимодействия и наблюдается разупорядоченность в структуре волокна.

Для ПВС, полиэфирных и вискозных волокон [21], а также гетероариленовых [22] и высокомодульных волокон СВМ [23] отмечается наличие эффекта пластификации при действии различных термопротивных связующих и их компонентов.

При правильном выборе компонентов ПКМ и оптимальных условий их контакта можно добиться повышения показателей физико-механических свойств волокон. Так, под влиянием эпоксидной смолы с повышением температуры вплоть до 180–200°C прочность и жесткость лавсана несколько возрастает (на 15–20%). Природа отвердителя в этом случае мало влияет на жесткость волокон, но (вплоть до 100°C) способствует повышению их прочности. При температуре выше 100°C под влиянием отвердителя происходит резкое снижение прочности лавсана.

Таблица 1

Изменение прочности и удлинения ПАН-волокон после обработки их эпоксидным олигомером и ПЭПА

| Компоненты связующего | Изменение свойств при термообработке, % | | | |
|-----------------------|---|-----------|-------------|-----------|
| | 80 °C; 0,25 ч | | 100 °C; 3 ч | |
| | прочность | удлинение | прочность | удлинение |
| ЭД-20 | +8,5 | 0 | -46 | +58 |
| ПЭПА | +1,6 | -7,9 | -22 | +53 |

Рентгеноструктурный анализ ПАН-волокон, обработанных эпоксидным олигомером ЭД-20, полиэтиленполиамином (ПЭПА) и связующим на их основе, показал, что при пропитке ПАН-волокон происходит диффузия эпоксидного олигомера и ПЭПА вглубь волокна, в результате которой изменяются структура [24] и прочность волокон [25]. Об изменении структуры свидетельствует уменьшение интенсивности рентгеновских рефлексов: интенсивность рентгеновских рефлексов для непропитанного ПАН-волокна и ПАН-волокна, обработанного ЭД-20, ПЭПА и связующим на их основе, составляет соответственно 1; 0,34; 0,41 и 0,08 относительных единиц.

Прочность волокон зависит от природы компонентов, температуры и продолжительности их контакта. Так, обработка ПАН-волокна эпоксидным олигомером и ПЭПА в течение 0,25 ч при 80°C (что соответствует режиму прессования ПКМ) практически не влияет на прочность и удлинение волокон, дальнейшее же повышение температуры и продолжительности воздействия компонентов связующего на волокно вызывает его удлинение и значительно снижает его прочность (табл. 1). Следовательно, при создании ПКМ на основе химических волокон следует учитывать влияние связующего на структуру и свойства волокон и подбирать соответствующие пары смола–волокно и параметры формования, руководствуясь принципами, сформулированными авторами [3, 15], позволяющими наиболее полно реализовать прочностные свойства армирующих волокон.

III. СТРУКТУРА И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

1. Влияние полиакрилонитрильных волокон на отверждение полимерных связующих

Характерной особенностью ПКМ, армированных полимерными волокнами, является наличие размытого переходного слоя на границе полимерное связующее–полимерное волокно, возникающего в результате различий скоростей диффузии компонентов связующего в аморфные и кристаллические участки волокон [5, 7–10].

Структура и свойства этого слоя отличаются от свойств компонентов ПКМ. Разная структурная организация характеризуется различной молекулярной подвижностью, что отражается на скорости релаксационных процессов.

Например, авторами [26] было показано, что в объеме органопластика на основе высокопрочных органических волокон и эпоксифенольного связующего возникают новые уровни структурной организации, молекулярная подвижность которых проявляется в виде α_1' - и α_2' -процессов релаксации в области температур 453 и 503 К соответственно (рис. 1). Проявление мультиплетности релаксационных процессов в органопластиках, по мнению авторов, обусловлено наличием четырех макроскопических уровней структурной организации, связанных со связующим в объеме пластика вдали от поверхности волокна (α_1), со связующим у поверхности волокна (α_1'), с поверхностным слоем армирующего органического волокна (α_2'), модифицированного диффундирующими компонентом связующего, и со структурой ядра волокна (α_2).

В переходном слое под влиянием волокон происходит изменение конформаций макромолекул связующего по сравнению с конформациями в объеме полимера, что приводит к немонотонному изменению плотности упаковки макромолекул по мере удаления от границы раздела [10]. Увеличение упорядоченности в расположении эпоксидного олигомера под влиянием волокна в процессе отверждения подтверждается возрастанием плотности ПКМ с 1162 до 1319 кг/м² [27] и наличием на поверхности волокнистого наполнителя макрорешетки, повторяющей его слоевую организацию [25, 28]. Так, при пропитке волокна эпоксидным связующим на границе раздела волокно—смола образуется размытый переходный слой, причем четко просматривается ориентация глобулярных образований смолы у поверхности ПАН-волокна и уменьшение размера глобул. Кроме того, на волокне (в одностороннем ПКМ) макромолекулы эпоксидного связующего ориентированы по поверхности волокна, в то время как в объеме полимера они имеют глобулярное строение, что свидетельствует о влиянии поверхности волокна на структурообразование связующего.

Еще одной причиной образования переходного слоя является адсорбция одного компонента на поверхности другого [29]. Авторами [30, 31] показано изменение концентрации сшивающего агента — полиэтиленполиамина (ПЭПА) — на поверхности наполнителя в зависимости от природы химического волокна. Перераспределение ПЭПА в эпоксидном связующем происходит в результате избирательной сорбции его химическими волокнами.

Структурные изменения, происходящие в связующем под влиянием полимерных волокон, не могут не оказывать влияния на кинетические параметры процесса отверждения связующего.

В работах [15, 29–34] показано, что введение химических волокон в полимерные связующие влияет на кинетику отверждения последних по-разному: ацетатные, полипропиленовые, полиамидные волокна ускоряют, а вискозные немодифицированные — замедляют процесс отверждения. Замедляющее действие вискозного волокна на процесс отверждения анилинофенолформальдегидной смолы объясняется наличием у

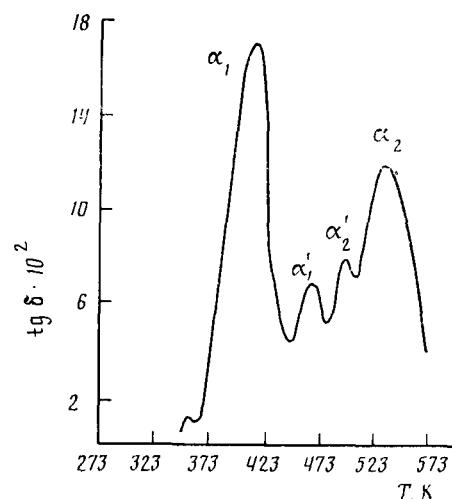


Рис. 1. Температурная зависимость коэффициента механических потерь $\text{tg } \delta$ органопластика на основе эпоксифенольного связующего

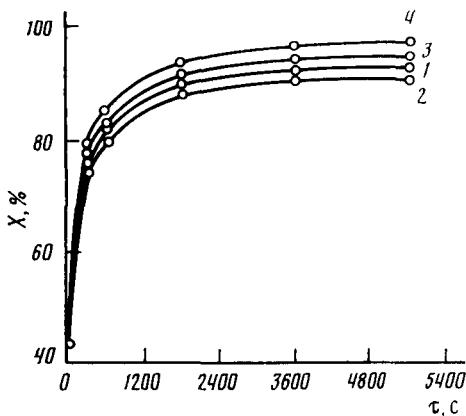


Рис. 2

Рис. 2. Влияние штапельных (1, 2) и технических ПАН-волокон на степень отверждения (X) СФ-342А: 4 — ненаполненная смола; 1, 3 — ПКМ на основе ПАН-волокон (50 мас.-%), отмытых от замасливателя; 2 — то же, для неотмытых

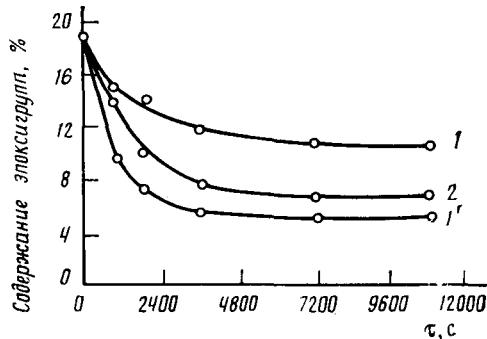


Рис. 3

Рис. 3. Влияние ПАН-волокон и температуры на изменение содержания эпоксигрупп в эпоксидном олигомере: 1, 1' — ЭД-20; 2 — ПКМ на основе ПАН-волокон (10 мас.-%) (1, 2 — при 20°С; 1' — при 100°С)

вискозного волокна сильно развитой поверхности с активными гидроксильными группами, способствующей сорбции олигомера и достаточно прочному удерживанию их на поверхности волокна. Блокированная таким образом часть реакционноспособных групп олигомера не участвует в образовании трехмерной структуры, что уменьшает скорость реакции и снижает степень отверждения полимера.

Лавсан и ПАН оказывают двоякое действие на полимерное связующее. Так, лавсан при 120—140°С замедляет процесс отверждения фенольного связующего, а при 170°С — ускоряет его. Влияние ПАН-волокна определяется содержанием его в композиции. Введение в эпоксидное связующее небольших количеств (до 5 мас.-%) ПАН-волокна ускоряет процесс отверждения, при увеличении его содержания до 20 мас.-% и выше (50 мас.-%) процесс образования трехмерной сетки замедляется как для эпоксидного [30], так и для фенольного связующего (рис. 2). Как видно из рис. 2, наибольшее ингибирующее действие проявляет штапельное волокно, что связано с его более высокой сорбционной способностью (удельные поверхности штапельного волокна и технического жгутика, определенные методом газовой хроматографии, составляют соответственно 7,4 и 4,6 $\text{м}^2/\text{г}$).

На скорость и глубину отверждения оказывают влияние такие факторы, как температура и давление [15, 24, 33]. Повышение температуры с 20 до 100°С ускоряет отверждение эпоксидного связующего (рис. 3). Так, остаточное содержание эпоксигрупп через 900 с после начала процесса поликонденсации составляет 14,4 (20°С) и 9,8% (100°С), а через 7200 с от начала процесса поликонденсации 11,6 (20°С) и 5,2% (100°С). Введение в композицию ПАН-волокна также приводит к уменьшению содержания эпоксигрупп. Через 7200 с от начала процесса поликонденсации остаточное содержание их в ненаполненном связующем составляет 11,6%, а в ПКМ — 6,8%, что свидетельствует о влиянии волокна на степень сшивости эпоксидного связующего.

Таким образом, изменяя параметры формования и количество волокна в композиции, можно направленно регулировать топологическую структуру полимерной матрицы, а следовательно, свойства ПКМ.

2. Методы модификации полимерных композиционных материалов на основе поликарилонитрильных волокон

В условиях динамичного научно-технического развития народного хозяйства большое значение приобретает регулирование свойств полимерных композиционных материалов для оптимального удовлетворения

технологических, эксплуатационных и экономических требований промышленности. Свойства ПКМ регулируются при помощи направленного формирования их химической и физической структуры, что достигается модифицированием различными методами как полимерной матрицы, так и армирующего наполнителя.

Разнообразие ПКМ обеспечивает широкий диапазон ценных свойств — хемостойкости, электропроводности, механической прочности и т. д. Существуют значительные резервы улучшения свойств ПКМ.

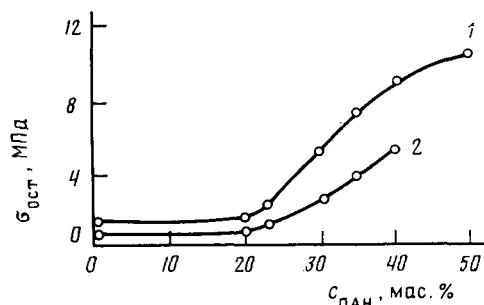
Одним из важнейших факторов, влияющим на свойства ПКМ, являются внутренние напряжения, возникающие как в объеме связующего, так и, особенно, на границе раздела связующее — химическое волокно, обусловленные различиями в температурных коэффициентах линейного расширения полимера и наполнителя, а также усадкой связующего в процессе отверждения [35, 36].

Остаточные внутренние напряжения в ПКМ, армированных ПАН-волокнами, определяли поляризационно-оптическим методом [37] на модельных образцах ПКМ, содержащих от 0,5 до 50 мас.% волокна, представляющих собой прозрачные пленки толщиной 0,1—0,3 мм.

Установлено [25], что под влиянием ПАН-волокна в эпоксидных композициях формируется более напряженная структура по сравнению со структурой ненаполненной смолы: введение в композицию 50 мас.% ПАН-волокна более чем в 5 раз повышает величину остаточных внутренних напряжений (для ненаполненной смолы и ПКМ эта величина составляет соответственно 1,8 и 10,3 МПа (рис. 4, кривая 1)).

Связано это с тем, что волокна имеют отрицательный коэффициент линейного расширения, а полимерное связующее — положительный, жесткое обжатие волокон полимерной матрицей препятствует свободному изменению объема связующего в процессе его отверждения.

Рис. 4. Зависимость остаточного внутреннего напряжения исходного (1) и пластифицированного тиоколом (2) КМ от содержания ПАН-волокна



Как правило, введение различных пластификаторов облегчает протекание релаксационных процессов в формирующейся полимерной сетке, что снижает остаточные напряжения [38—40].

В ПКМ, армированном ПАН-волокном, эффективным пластификатором является полисульфидный каучук — тиокол. Введение в композицию 15 мас.% тиокола позволяет значительно снизить величину остаточных внутренних напряжений (рис. 4, кривая 2) [25], причем с повышением содержания волокна в композиции влияние тиокола на внутренние напряжения усиливается.

Снижение остаточных внутренних напряжений в ПКМ при введении тиокола влечет за собой повышение ударо- и водостойкости эпоксидных ПКМ, их прочности (табл. 2) [41]. Для таких систем наблюдается явление «антипластификации» [42], выражющееся в повышении прочности при изгибе (σ_u) и растяжении (σ_p) в 1,2 раза, ударной вязкости ($a_{уд}$) и модуля упругости (E_y) в 1,5 раза, эластичности (ε) в 1,8 раза. Водопоглощение (W) при этом снижается в 3 раза.

Авторами [43—46] изучался механизм «антипластификации» в сетчатых полимерах, в частности, в ненаполненных эпоксидных связующих. Было установлено, что «антипластификация» — результат обобщенного

Таблица 2

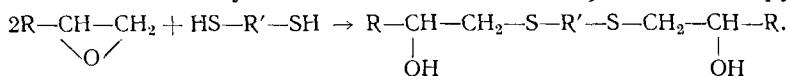
Влияние пластификации эпоксидного олигомера на физико-механические характеристики ПКМ

| Пластификатор | Содержание пластификатора, мас. % | Физико-механические свойства ПКМ | | | | | |
|--------------------|-----------------------------------|----------------------------------|------------------|-------------------------------|------------------------|-------------------------|-------|
| | | σ_p , МПа | σ_u , МПа | $a_{уд}$, кДж/м ² | $E_u \cdot 10^3$, МПа | $\varepsilon_{отн}$, % | W, % |
| Без пластификатора | 0 | 89 | 140 | 50 | 5,2 | 4,6 | 0,3 |
| Дибутилфталат | 10 | 60 | 30* | 78 | 4,4 | 9,7 | 0,48 |
| | 20 | — | 60* | 110 | 2,2 | 11,6 | 0,9 |
| Тиокол | 15 | 100,6 | 170 | 73 | 7,6 | 8,3 | 0,106 |

* Приведено значение изгибающего момента при прогибе образца на 1,5-кратную величину его толщины.

изменения структуры и свойств матрицы и пластификатора, связанный с их уплотнением, что и приводит к улучшению механических и других свойств.

Для ПКМ, армированных ПАН-волокном и пластифицированных тиоколом, повышение прочностных характеристик, снижение водопоглощения может быть связано с образованием в отдельных звеньях трехмерных структур гибких поперечных мостиков, что способствует формированию более плотно упакованной и менее напряженной структуры



В результате обеспечивается лучшая совместимость такой полимерной матрицы с волокном и повышается в целом работоспособность ПКМ. Об этом свидетельствует также характер излома. Пластифицированный материал разрушается без разделения армирующей части и полимерной матрицы при больших нагрузках (101 МПа) и удлинениях (8,3%), в то время как обычный ПКМ имеет зазубренную форму излома при меньших нагрузках (90 МПа) и удлинениях (4,6%).

При пластификации тиоколом ПКМ, армированных капроновой нитью, повышение модуля упругости и прочности не наблюдалось [47], напротив, в этом случае отмечался классический пластифицирующий эффект, проявляющийся в повышении ударной вязкости и относительного удлинения при разрыве и в уменьшении модуля упругости.

Таким образом, пластифицирующий эффект тиокола в ПКМ, армированных химическими волокнами, проявляется по-разному в зависимости от природы армирующих волокон.

В последние годы для направленного регулирования свойств различных полимеров применяется метод модифицирования малыми количествами добавок, различных по своей химической природе [49–59].

Модифицирование полимеров направленным воздействием на процессы структурообразования, как правило, распространяется только на область физических превращений и все положительные эффекты достигаются за счет изменения характера межмолекулярного взаимодействия [53].

Модифицирование ПКМ, армированного ПАН-волокном, введением оптимального (2 мас.%) количества легирующей добавки — олигоокси-пропиленгликоля (ООПГ) — позволяет повысить прочность ПКМ при изгибе на 50%, при ударе — на 40%, при растяжении — на 20% (рис. 5). Легирующая добавка, повышая подвижность полимерных цепей, стимулирует процесс их более плотной упаковки, вследствие чего уменьшается свободный объем и возрастает вязкость системы.

О возрастании вязкости системы под влиянием легирующей добавки свидетельствует тот факт, что смачивающая способность модифицированного олигомера (определенная методом капиллярного поднятия [53]) ухудшается [25].

Кроме того, ПКМ, содержащий 2 мас.% олигооксипропиленгликоля, значительно меньше набухает в ацетоне по сравнению с исходным: равновесная степень набухания модифицированного и немодифицированного ПКМ составляет соответственно 15 и 225 мг/г.

Полученные результаты свидетельствуют, что модифицирование ПКМ, армированных ПАН-волокном, малыми добавками органических веществ, в частности олигооксипропиленгликолем, позволяет повысить прочностные свойства материала, вероятно, за счет лучшей совместимости полимерной матрицы с армирующим волокном.

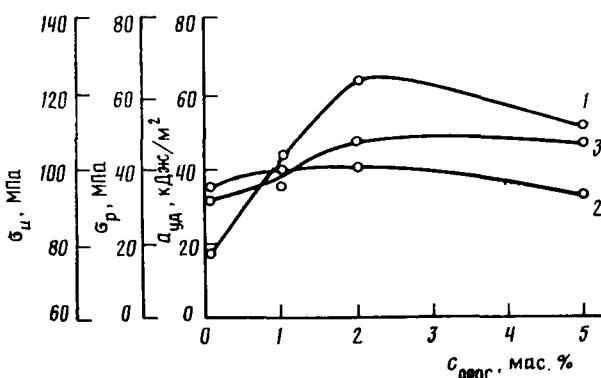


Рис. 5. Зависимость разрушающих напряжений при изгибе (σ_u) (1), растяжении (σ_p) (2) и ударной вязкости ($a_{уд}$) (3) ПКМ от содержания легирующей добавки

Одним из недостатков ПКМ на основе ПАН-волокон является высокая горючесть, что ограничивает область их применения в таких отраслях, как самолетостроение, строительство и др.

Авторами [53] показана возможность снижения горючести ПКМ на основе ПАН-волокон за счет введения в них тройной системы бромхлор-фосфорсодержащих соединений, при этом установлено, что эффективность действия модифицирующих добавок (ингибиторов горения) будет выше, если вводить их в состав армирующего волокна, а не в полимерное связующее.

Снижение горючести таких ПКМ открывает дополнительные возможности для их использования в различных отраслях промышленности.

В настоящее время для модифицирования ПКМ с целью придания им специфических свойств применяют различные добавки неорганических веществ, в частности антифрикционные и другие добавки — графит, сажу, дисульфид молибдена, порошки металлов и т. д. [55, 56]. Однако в большинстве случаев введение дисперсных наполнителей снижает прочность композиций [57]. Одним из путей одновременного повышения прочностных и улучшения антифрикционных свойств полимерных материалов для изготовления различных деталей скольжения является использование гибридных композиций, содержащих как волокнистый, так и дисперсный наполнители [58]. Модифицирование полимерных материалов такими гибридными композициями придает ПКМ ряд новых специфических свойств, при этом также снижается стоимость материала. Так, введение в ПКМ на основе ПАН-волокон антифрикционных добавок — дисульфида молибдена и графита в количестве до 5% — не только снижает коэффициент трения (μ), но и повышает твердость и прочность материала при изгибе [59] (табл. 3). Как видно из табл. 3, замена чешуйчатого графита на высокодисперсный дополнительно снижает коэффициент трения ПКМ, повышает его прочность и твердость.

Дальнейшее увеличение содержания антифрикционных добавок в ПКМ (>5 мас.%) хотя и вызывает снижение коэффициента трения ма-

Таблица 3

Зависимость коэффициента трения и физико-механических свойств ПКМ от вида и содержания добавок

| Добавки | Содержание, мас.% | Физико-механические свойства ПКМ | | | μ |
|-------------------------|-------------------|----------------------------------|------------------|-------------|-------|
| | | σ_u , МПа | σ_p , МПа | H_B , МПа | |
| Исходный ПКМ | 0 | 87 | 67 | 28 | 0,25 |
| Дисульфид молибдена | 1 | 103 | 54 | 36 | 0,18 |
| | 3 | 98 | 53 | 38 | — |
| | 5 | 83 | 50 | 40 | — |
| Чешуйчатый графит | 1 | 99 | 59 | 30 | 0,21 |
| ЭУТ-1 | 5 | 72 | 62 | 35 | 0,20 |
| | 10 | 50 | 56 | 38 | 0,18 |
| Высокодисперсный графит | 1 | 132 | — | 41 | 0,14 |
| Ацетиленовая сажа | 1 | 80 | 64 | — | 0,2 |
| | 5 | 84 | 57 | — | 0,12 |
| | 10 | 57 | 48 | — | 0,13 |

териалов, в то же время повышает пористость ПКМ и приводит к снижению их прочности [59, 60].

Антифрикционные свойства ПКМ, армированных ПАН-волокнами, зависят от температуры. При нагревании таких ПКМ зависимость коэффициента трения от температуры носит экстремальный характер (рис. 6) и максимальное значение коэффициента трения наблюдается в области температуры стеклования полимера ($\sim 100^\circ\text{C}$). (Испытания проводили при скорости скольжения $7,5 \cdot 10^{-3}$ м/с и давлении 1,5 МПа.) Это объясняется уменьшением твердости материала, что приводит к увеличению площади фактического контакта. Твердость ПКМ, исходного и содержащего 1% дисульфида молибдена, снижается при нагреве до 100°C соответственно на 76 и 64%.

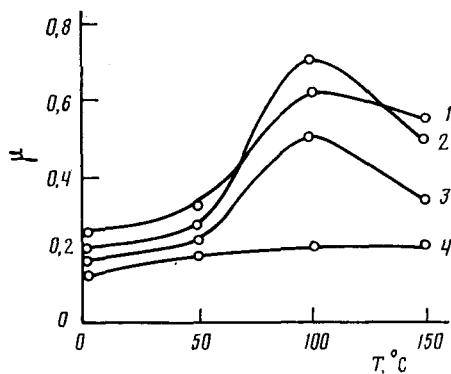


Рис. 6. Зависимость коэффициента трения от температуры: 1 — исходный ПКМ; 2, 3 — ПКМ с дисульфидом молибдена (2 — армирующие волокна перпендикулярны, 3 — параллельны поверхности трения); 4 — ПКМ с графитом

Волокна, находящиеся в поверхностном слое образца, оказывают дополнительное сопротивление трению, что связано с переходом ПАН из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Дальнейшее повышение температуры приводит к значительному местному перегреву поверхности трения, приводящему к частичной деструкции полимера, в результате которой образуется обугленная пленка, выполняющая роль смазки, что способствует снижению коэффициента трения.

Иначе ведет себя при нагреве ПКМ, содержащий графит: при повышении температуры коэффициент трения практически не изменяется (рис. 6, кривая 4). По всей вероятности, введение даже небольших количеств графита (в данном случае 1%) способствует образованию на поверхности трения слоя графита, выполняющего роль смазки.

Одним из перспективных направлений в развитии ПКМ, является создание гибридных материалов, т. е. композиций, содержащих три или более компонентов разного химического состава [2, 61, 62]. Сочетанием различных по химической природе волокнистых наполнителей мож-

но получать ПКМ с высокой усталостной прочностью, требуемой анизотропией свойств, иными словами создавать материалы с планируемыми свойствами.

Использование поливолокнистых наполнителей позволяет получать материалы с оптимальным сочетанием механических характеристик, которое не может быть достигнуто в монолитных ПКМ.

Наиболее изучены ПКМ на основе неорганических и органических высокомодульных волокон. В обзорах [58, 62] отражены вопросы классификации, структуры, механизма разрушения и перспективы развития таких ПКМ.

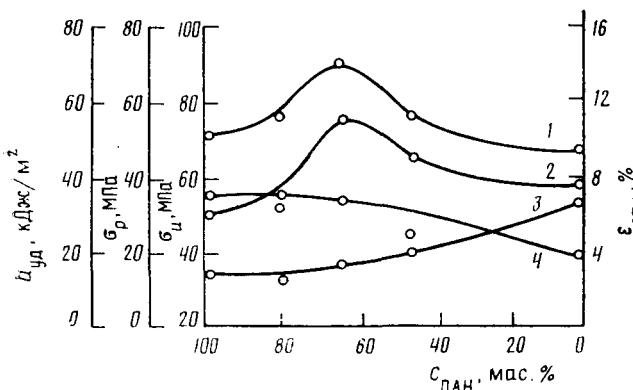


Рис. 7. Зависимость разрушающих напряжений при изгибе (1), растяжении (4), ударной вязкости (2) и относительного удлинения при разрыве (3) от соотношения ПАН- и капроновых волокон в гибридном наполнителе

Одной из особенностей гибридных ПКМ является наличие у них гибридного (синергического) эффекта.

Введение в ПКМ армированных ПАН-волокном вискозных (ВВ) и капроновых (КВ) волокон, отличающихся от ПАН-волокна прочностью и жесткостью, позволяет снизить хрупкость материала.

Поливолокнистые композиции получали путем совместной пропитки связующим нитей различной химической природы с последующей их резкой.

При получении поливолокнистых композиций на основе смеси ПАН- и капроновых волокон прочность волокон не имеет решающего значения [63]: ПКМ, армированный более прочным капроновым волокном (62 сН/текс), обладает меньшей прочностью при изгибе и растяжении, чем ПКМ на основе менее прочного (41 сН/текс) ПАН-волокна за счет различия эластических свойств и коэффициентов теплового расширения волокон и полимерной матрицы (рис. 7). Сочетание этих волокон в ПКМ в соотношении 65 : 35 мас. % заметно повышает устойчивость ПКМ к изгибу и удару, а также его эластичность. При этом наблюдается появление синергического эффекта: экспериментальные значения прочности ПКМ при изгибе и ударе превышают аддитивные значения в среднем на 40 и 70%.

Для поливолокнистой композиции, содержащей в качестве армирующей системы смесь вискозных и ПАН-волокон, взятых в равных количествах (50 мас. %), также отмечается синергическое повышение прочности (рис. 8) и термостойкости (табл. 4): экспериментальные значения прочности ПКМ при изгибе на 20% превышают аддитивные значения, а потери массы, определенные методом термогравиметрического анализа, — на 5–10%.

При получении гибридных ПКМ большое значение имеет схема армирования полимерной матрицы поливолокнистым наполнителем. Например, при раздельной пропитке холстов из химических волокон разной природы связующим и последующем послойном чередовании их в

Таблица 4
Потери массы гибридных ПКМ при динамическом нагреве

| Соотношение ПАН- и вискозных волокон в гибридном наполнителе, мас. % | Потери массы в % при температуре: | | | |
|--|-----------------------------------|--------|--------|--------|
| | 300° С | 360° С | 400° С | 500° С |
| 100:0 | 10 | 14 | 17 | 25 |
| 75:25 | 12 | 19 | 23 | 32 |
| 50:50 | 14 | 24 | 28 | 38 |
| 38:62 | 13 | 26 | 30 | 41 |
| 0:100 | 35 | 40 | 49 | 59 |

Таблица 5

Зависимость свойств ПКМ от соотношения волокон в гибридном наполнителе (на основе холстов)

| Связующее | Соотношение ПАН- и вискозных волокон, мас. % | Физико-механические свойства ПКМ | | | |
|------------|--|----------------------------------|------------------|-------------------------------|--------------------------|
| | | σ_u , МПа | σ_p , МПа | $a_{уд}$, кДж/м ² | $\varepsilon_{отн.}$, % |
| Эпоксидное | 100:0 | 114 | 58 | 20 | 3,8 |
| | 50:50 | 142 | 88 | 30 | 7,0 |
| | 0:100 | 178 | 130 | 50 | 10,2 |
| Фенольное | 100:0 | 104 | 62 | 12 | 4,0 |
| | 50:50 | 119 | 87 | 25 | 5,0 |
| | 0:100 | 190 | 138 | 6 | — |

композиции появления синергического эффекта не наблюдалось независимо от типа связующего (табл. 5).

Таким образом, сочетание ПАН-волокон с другими химическими волокнами, отличающимися от него по прочностным и эластическим свойствам, позволяет повысить прочность ПКМ к изгибу и удару на 30—40 %, а их термостойкость — на 15—30 %.

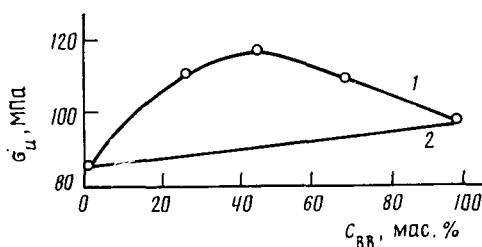


Рис. 8. Синергическое повышение прочности при изгибе КМ, армированного смесью ПАН-волокон и вискозных нитей: 1 — экспериментальная; 2 — аддитивная кривые

Немаловажным фактом является то, что ПКМ, армированный ПАН-волокном в сочетании с вискозным волокном, по сравнению с ПКМ, армированным только вискозным волокном, обладает меньшей плотностью и большей водостойкостью.

В последние годы ведется интенсивный поиск новых полимерных материалов, обладающих высокой электропроводностью. Электропроводящие пластмассы получают либо путем синтеза полимеров, содержащих свободные или подвижные электроны, обусловливающие полупроводниковые свойства пластмасс, либо путем введения в полимеры электропроводящих добавок [57]. В качестве электропроводящих наполнителей, как правило, применяются как порошкообразные, так и волокнистые: сажа, порошки металлов, металлические волокна, металлизированное стеклянное волокно, углеродное волокно и т. д. [56, 57, 65, 66]. Однако для обеспечения достаточно высоких электропроводящих свойств ПКМ требуется вводить в композицию значительное (30—55 мас. %) количество порошкообразных добавок, что чаще всего снижает механические свойства ПКМ. Введение в состав ПКМ дополнительных

Таблица 6

Сравнительные свойства ПМ на основе обычного и никельсодержащего ПАН-волокон

| Свойства | ПАН-волокно | |
|---|---------------------|------------------|
| | исходное | никельсодержащее |
| Прочность волокна, сН/текс | 22 | 23 |
| Разрушающее напряжение, МПа, при: | | |
| изгибе | 110 | 120—130 |
| растяжении | 59 | 54 |
| Ударная вязкость, кДж/м ² | 16 | 18 |
| Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·м | $1,9 \cdot 10^{11}$ | $4,4 \cdot 10^6$ |
| Тангенс угла диэлектрических потерь | 0,43 | 0,004 |
| Электрическая прочность, кВ/мм | 15 | 3 |

Таблица 7

Зависимость электрических свойств ПМ от содержания никельсодержащего волокна (содержание никеля в волокне 2,5 мас. %)

| Содержание ПАН-волокон в ПМ, мас. % | Свойства ПМ | | |
|-------------------------------------|---------------------|------------------|----------------------------|
| | ρ_v , Ом·м | E_{pr} , кВ/мм | $\operatorname{tg} \alpha$ |
| 40 | $1,2 \cdot 10^{10}$ | 7 | 0,075 |
| 50 | $4,4 \cdot 10^6$ | 3 | 0,094 |
| 60 | $8,5 \cdot 10^5$ | 2 | 0,90 |
| 60* | $7,1 \cdot 10^3$ | — | — |

* Волокно содержит 3,2 мас.% никеля.

тельно углеродных и других волокон устраниет этот недостаток, но приводит к существенному повышению стоимости материала (например, стоимость углеродных волокон составляет от 20 до 200 долларов за килограмм [57]).

Перспективным направлением при создании антистатических и электропроводящих ПМ является введение в связующее волокнистого армирующего наполнителя, модифицированного методом инклюзии солей металлов (внедрение солей металлов в структуру свежесформованного волокна) [67, 68].

Модифицирование ПАН-волокна методом инклюзии солей никеля с последующим их восстановлением, обеспечивающее равномерное распределение никеля в волокне, позволяет получать ПМ с достаточно высокими электропроводящими и прочностными свойствами при незначительном (2—3 мас.%) содержании металла [69].

Так, введение никельсодержащего ПАН-волокна в эпоксидное связующее повышает электропроводность ПМ (табл. 6). При этом удельное объемное электрическое сопротивление такого ПМ снижается по сравнению с немодифицированным в 10^5 раз (с $1,9 \cdot 10^{11}$ до $4,4 \cdot 10^6$ Ом·м), электрическая прочность уменьшается в 5 раз и более чем в 2 раза возрастает тангенс угла диэлектрических потерь. Физико-механические свойства модифицированного ПМ при этом не ухудшаются, наблюдается даже возрастание на 25% прочности при изгибе. Повышение электропроводности ПМ указывает на токопроводящую роль никеля, распределенного по волокну в виде полигатомного слоя. С повышением массовой доли модифицированного волокна в ПМ, а также с повышением содержания никеля в структуре волокна возрастает электропроводность ПМ за счет увеличения содержания токопроводящего компонента (табл. 7). Удельное объемное электрическое сопротивление ПМ, со-

держащего 50 и 60 мас.% никельсодержащего волокна составляет $4,4 \cdot 10^6$ и $8,5 \cdot 10^5$ Ом·м соответственно. Те же показатели для ПКМ, содержащего волокно с 2,5 и 3,2 мас.% никеля равны соответственно $8,5 \cdot 10^5$ и $7,1 \cdot 10^3$ Ом·м.

Зависимость снижения удельного объемного электрического сопротивления ПКМ от содержания токопроводящего компонента можно объяснить с позиций теории цепочечной проводимости [65, 66], согласно которой электропроводность обеспечивается достаточно большим числом контактов между электропроводящими элементами.

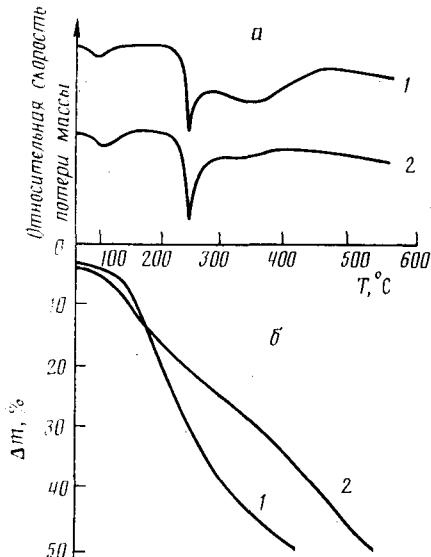


Рис. 9

Рис. 9. Термогравиметрический анализ ПКМ на основе исходных (1) и никельсодержащих (2) ПАН-волокон.

а — относительная скорость потери массы, б — потеря массы

Рис. 10. Изменение остаточной прочности при изгибе ПКМ на основе исходного (1) и инклюдированного (2) нитрона после прогрева

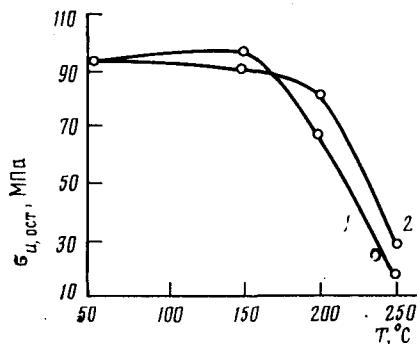


Рис. 10

Под влиянием никельсодержащего ПАН-волокна формируется более термостойкая структура ПКМ: механизм деструкции модифицированного материала иной, чем исходного, и характеризуется наличием одного пика при 272°C , в то время как для немодифицированного ПКМ характерно наличие двух максимумов на кривой скорости потери массы — при 260° и при 348°C (рис. 9, а) [25].

Введение никеля в структуру ПАН-волокна повышает устойчивость ПКМ к термоокислительной деструкции: потери массы модифицированного ПКМ при всех температурах выше 160°C значительно ниже потерь массы исходного материала (рис. 9, б).

Об этом же свидетельствует большая стабильность прочностных свойств ПКМ после воздействия температуры: остаточная прочность немодифицированного и модифицированного ПКМ после прогрева его в течение 7 ч при 200°C составляет соответственно 65 и 83% (рис. 10).

На основании полученных данных можно отнести ПКМ, армированный никельсодержащим ПАН-волокном, к группе антистатических материалов [65], которые могут применяться для изготовления токопроводящих элементов, в качестве облицовочного материала для покрытия стен и полов.

3. Влияние внешних сред на свойства полимерных композиционных материалов

Введение волокон-наполнителей в ПКМ оказывается не только на характере структурообразования наполненного полимера, но и на его поведении при различных внешних воздействиях.

При контакте ПКМ с агрессивными жидкостями и их парами происходит проникновение последних в материал, что обусловлено структурными дефектами и свойствами армирующих волокон и полимерной матрицы. Такое проникновение сопровождается изменением массы и прочности материала.

Так, при воздействии на ПКМ, армированный вискозным волокном, реагента, способного вызвать заметные изменения только в полимерной матрице (ацетон), степень снижения прочности композиций определяется структурой и свойствами пространственной сетки отверженного полимерного связующего [70].

При экспонировании ПКМ в воде изменение их прочности лимитируется уже поведением волокна, так как прочность полимерной матрицы, обусловленная характером пространственной сетки, в этих условиях практически не изменяется.

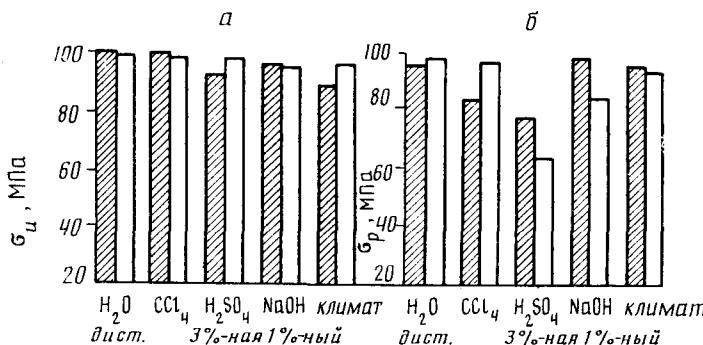


Рис. 11. Остаточная прочность при изгибе (а) и растяжении (б) эпоксидных (заштрихованные участки) и фенольных (незаштрихованные участки) ПКМ после воздействия агрессивных сред

Армирование ПКМ гигроскопичным вискозным волокном, имеющим пористую поверхность, приводит к значительному набуханию ПКМ в воде и изменению его прочности: снижение прочности при изгибе и увеличение массы образцов ПКМ за 1000 ч экспонирования составляет соответственно 30% и 58,3 мг/г [70]. Модифицирование поверхности вискозного волокна с помощью химической прививки полистирола, снижающего его сорбционную способность, повышает стабильность ПКМ к воздействию агрессивных сред [71].

Такой же эффект наблюдается при армировании ПКМ гидрофобными волокнами. Например, в фенольных композициях на основе капрона и лавсана увеличение массы материала значительно меньше, чем в ПКМ, армированных вискозным немодифицированным волокном [72].

Экспонирование ПКМ на основе ПАН-волокон в течение длительного времени (120 суток) не вызывает значительного изменения массы и

Таблица 8
Изменение массы образцов после воздействия агрессивных сред

| КМ | Среда | | | |
|------------|-------------|-------------|-------------------|----------------|
| | H_2O | CCl_4 | $3\%-ная H_2SO_4$ | $1\%-ный NaOH$ |
| Эпоксидный | -1,4 0,4 | 0,2 0,02 | -7,5 0,5 | -1,9 0,4 |
| Фенольный | | | | |

прочности образцов (табл. 8, рис. 11). Исключение составляет серная кислота, воздействие которой приводит к снижению массы эпоксидного ПКМ на 7,5% (за счет некоторого разрушения), а его прочности при растяжении — на 22%, а действие серной кислоты на фенольный ПКМ вызывает уменьшение его прочности при растяжении на 36%.

Четыреххлористый углерод и разбавленная щелочь не вызывают заметного изменения прочности, массы и внешнего вида таких ПКМ.

Воздействие естественных климатических факторов (климат) за тот же период незначительно снижает прочность ПКМ (на 5—10%) (рис. 11), изменения линейных размеров, массы и внешнего вида образцов при этом не происходит.

Таким образом, поведение ПКМ, армированных химическими волокнами, в условиях воздействия различных агрессивных сред определяется целым рядом факторов, наиболее существенными из которых являются природа волокна и строение поверхности ПКМ, а также природа связующего.

IV. ВОЗМОЖНЫЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Композиционный материал на основе ПАН-волокон обладает хорошими технологическими свойствами: скорость растекания прессмассы и текучесть (толщина диска), определенные по методике [73], равны соответственно 0,25 мм/с и 1,6 мм [74]. Изделия из него имеют приятный внешний вид, глянцевую поверхность, подвергаются всем видам механической обработки: фрезерованию, сверлению, точению, шлифованию и т. п.

Разработанные ПКМ обладают комплексом специфических свойств: повышенной устойчивостью к изгибающим и ударным нагрузкам, невысокой плотностью, достаточной атмосферной и химической стойкостью, повышенной термостабильностью, антифрикционными свойствами.

Полученные результаты свидетельствуют о целесообразности применения ПКМ на основе ПАН-волокон в химическом машиностроении, а также в качестве строительных материалов для защиты конструкций от коррозии.

В строительстве ПКМ используются для изготовления облицовочных материалов и санитарно-технических изделий, в частности, для производства различных соединительных деталей, применяемых при монтаже трубопроводов. Изделия из ПКМ имеют ряд преимуществ по сравнению с металлическими. К ним относятся в первую очередь устойчивость к действию коррозии и невысокая плотность.

Производственные испытания облицовочных плиток, изготовленных из ПКМ, армированного ПАН-волокном, показали возможность использования их для облицовки производственных помещений.

За время испытаний не было обнаружено изменений физико-механических характеристик ПКМ, его внешнего вида под воздействием паров воды и уксусной кислоты.

Модифицированный ПКМ, содержащий графит (1%) целесообразно использовать в качестве антифрикционного материала. Испытания опытных образцов (втулок подшипников скольжения) показали перспективность замены металлофторопластовых втулок скольжения на втулки из антифрикционного ПКМ. При этом снижается себестоимость деталей, увеличивается срок их службы. Кроме того, возможность использования ПКМ с добавками графита в узлах сухого трения позволяет отказаться от применения дефицитных и дорогостоящих смазочных материалов.

Разработанные ПКМ, армированные ПАН-волокнами, могут быть рекомендованы для производства деталей и конструкций, испытывающих ударные нагрузки, например, для изготовления корпусов членков ткацких станков.

Производственные испытания опытных образцов показали экономическую, техническую и социальную целесообразность применения ПКМ,

армированных химическими волокнами. При этом, во-первых, снижается себестоимость материала, во-вторых, заменяются натуральные волокна в техническом секторе, которые в настоящее время все еще используются в качестве армирующего наполнителя ПКМ, например, при изготовлении рапир для ткацких станков, текстолита и т. п.

Полимерный композиционный материал на основе нитрона, обладающий высокими прочностными свойствами, технологичностью, приятным внешним видом, может быть применен в качестве конструкционного для изготовления различных деталей.

Испытания показали целесообразность применения ПКМ на основе ПАН-волокна для изготовления стаканов топливных фильтров. Стаканы из ПКМ легки, прочны, масло-, бензостойки и с успехом могут заменить стаканы из металла и АГ-4В.

ЛИТЕРАТУРА

1. Основные направления экономического и социального развития СССР на 1986—1990 годы и на период до 2000 года: Постановление ЦК КПСС. М.: Политиздат, 1986. 96 с.
2. Ениколопян Н. С. //Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделесева. 1978. № 3. С. 243.
3. Машинская Г. П. //Органоволокниты. Пластики конструкционного назначения. М.: Химия, 1974. С. 266.
4. Смирнов В. С. //Хим. волокна. 1986. № 5. С. 3.
5. Липатов Ю. С. Межфазные явления в полимерах. Киев: Наук. думка, 1980. 259 с.
6. Структура волокон/Под ред. Д. В. С. Херла, Р. Х. Петерса. Пер. с англ. М.: Химия, 1969. 308 с.
7. Липатов Ю. С., Артеменко С. Е., Ивченко Н. К. и др. //Высокомолек. соед. Б. 1975. Т. 17. № 8. С. 584.
8. Липатов Ю. С., Безрук Л. И., Артеменко С. Е., Андреева В. В. //Там же. 1977. Т. 19. № 4. С. 271.
9. Липатов Ю. С., Лебедев Е. В. //Докл. АН СССР. 1976. Т. 230. № 6. С. 1380.
10. Липатов Ю. С., Мойся Е. Г., Семенович Г. М. //Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 19. № 1. С. 125.
11. Липатов Ю. С., Фабуляк Ф. Г., Овчинникова Г. П. //Механика полимеров. 1973. № 2. С. 374.
12. Липатов Ю. С., Фабуляк Ф. Г., Овчинникова Г. П. //Физическая химия полимерных композиций. Киев: Наук. думка, 1974. С. 74.
13. Липатов Ю. С., Фабуляк Ф. Г., Овчинникова Г. П., Артеменко С. Е. //Синтез и физико-химия полимеров. Киев: Наук. думка, 1975. № 17. С. 39.
14. Липатов Ю. С., Фабуляк Ф. Г., Овчинникова Г. П. //Докл. АН УССР. Сер. В. 1975. № 6. С. 521.
15. Артеменко С. Е. //Хим. волокна. 1979. № 2. С. 28.
16. Зубов П. И., Сухарева Л. А., Киселева М. О. и др. //Механика полимеров. 1966. № 6. С. 808.
17. Токарев А. В., Жмаев И. В. Физико-механические свойства композитных материалов на основе органических волокон: Обзорная информ. М.: НИИТЭХИМ, 1981. 35 с. (Промышленность хим. волокон).
18. Кузьмин В. Н., Добровольская И. П., Перепелкин К. Е., Ленинков О. С. //Хим. волокна. 1984. № 1. С. 36—37.
19. Кузьмин В. Н., Добровольская И. П. //Там же. 1984. № 1. С. 35—36.
20. Овчинникова Г. П. //Исследования в области физико-химии полимеров и электрохимии/Сб. науч. тр. Сарат. политехн. ин-та. Саратов, 1975. С. 53—55.
21. Перепелкин К. Е., Андреев А. С., Зорин А. В., Кудрявцев Г. И. //Хим. волокна. 1979. № 5. С. 28.
22. Евдокимов В. Н., Москалев В. А., Таланов В. Л. и др. //Механика композитных материалов. 1981. № 6. С. 982.
23. Ульяненко С. Н., Магомедов Г. М., Машинская Г. П. и др. //Пласт. массы. 1987. № 1. С. 39—40.
24. Никулина Л. П., Артеменко С. Е., Овчинникова Г. П. //Пласт. массы. 1987. № 6. С. 15—17.
25. Никулина Л. П. Дис. ... канд. техн. наук. Саратов: Сарат. политехн. ин-т, 1988.
26. Ульяненко С. Н., Магомедов Г. М., Лебедев Л. Б. и др. //Механика композит. материалов. 1987. № 3. С. 414—419.
27. Старцев С. В., Перепечко И. И., Старцева Л. Т. и др. //Докл. АН СССР. 1982. Т. 267. № 6. С. 1412.
28. Липатов Ю. С., Безрук Л. И., Андреева В. В. //Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 3. С. 166.
29. Зарин А. А., Андреев А. С., Вайхаловский А. Э. и др. //Композиционные полимерные материалы. Киев: Наук. думка, 1985. С. 7.
30. Студенцов В. Н., Артеменко С. Е. //Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1975. Т. 18. № 6. С. 1603.

31. Студенцов В. Н., Артеменко С. Е.//Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 2. С. 443.
32. Студенцов В. Н., Артеменко С. Е.//Исследования в области физико-химии полимеров и электрохимии/Сб. науч. тр. Сарат. политехн. ин-та. Саратов, 1975. С. 13.
33. Студенцов В. Н., Артеменко С. Е., Пчелинцева Н. М.//Журн. прикл. химии. 1979. Т. 42. № 8. С. 1974.
34. Вилкова С. А.//Исследования в области физико-химии полимеров и электрохимии/ Сб. науч. тр. Сарат. политехн. ин-та. Саратов, 1975. С. 3.
35. Kopig S. L., Rao S.//J. Sci. and Ind. Res. 1977. V. 36. № 6. P. 292.
36. Shimbo M., Ochi M., Shigeta V.//Polym. Sci. 1981. V. 26. № 7. P. 265.
37. Поляризационно-оптический метод исследования напряжений/Под ред. Н. И. Пригородского. М.: Наука, 1965. 126 с.
38. Филиппович А. Б., Скиба С. И.//Пласт. массы, 1986. № 7. С. 16.
39. Чернин И. З., Смехов Ф. М., Жердев Ю. В. Эпоксидные полимеры и композиции. М.: Химия, 1982. 136 с.
40. Ochi Mitsukazu, Shimbo Masaki//Nuxon Cattiaky Kēkaici. I. Adhes. Soc. Ian. 1986. V. 22. № 5. P. 255.
41. Артеменко С. Е., Никулина Л. П., Овчинникова Г. П., Луговец Н. В.//Пласт. массы. 1980. № 10. С. 34—35.
42. Козлов П. В., Панков С. П. Физико-химические основы пластификации полимеров. М.: Химия, 1982. 223 с.
43. Хозин В. Г., Фаррахов А. Г., Чистяков В. А. и др.//Высокомолекул. соед. А. 1976. Т. 18. № 10. С. 2293.
44. Хозин В. Г., Фаррахов А. Г., Воскресенский В. А.//Там же. 1979. Т. 21. № 8. С. 1757.
45. Хозин В. Г., Султанов Р. М., Прохорова Н. С.//Механика полимеров. 1975. № 2. С. 218.
46. Хозин В. Г., Мурафа А. В., Череватский А. М.//Пласт. массы. 1985. № 10. С. 40.
47. Артеменко С. Е., Устинова Т. П., Кононенко С. Г.//Там же. 1978. № 12. С. 27.
48. Грузнова Т. А., Кербер М. Л., Акутин М. С.//Там же. 1980. № 3. С. 30.
49. Кравченко Г. П., Валецкая Н. Я., Акутин М. С. и др.//Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1978. Т. 21. № 4. С. 556.
50. Акутин М. С., Афанасьев Н. В., Ярлыков Б. В.//Химия и технология органических веществ и высокомолекулярных соединений: Сб. тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева. М., 1975. С. 112.
51. Лебедев Е. В.//Физико-химия многокомпонентных полимерных систем/Под ред. Ю. С. Липатова. Киев: Наук. думка, 1986. С. 384.
52. Липатов Ю. С., Лебедев Е. В., Безрук Л. И.//Физико-химические свойства и структура полимеров. Киев: Наук. думка, 1977. С. 3.
53. Королев А. Я., Гаранина С. Д., Жердев Ю. В.//Пласт. массы. 1967. № 6. С. 71.
54. Вилкова С. А., Панова Л. Г., Вилков В. А. и др.//Журн. прикл. химии. 1983. Т. 56. № 5. С. 1107.
55. Грибова И. А., Виноградова О. В.//Успехи химии. 1979. № 4. 177 с.
56. Глухова Л. А., Артеменко С. Е.//Пласт. массы. 1984. № 12. С. 51.
57. Филичина Н. В.//Химическая промышленность за рубежом. М.: НИИТЭХИМ, 1980. Вып. 10. С. 12.
58. Заболоцкий А. А., Варшавский В. Я.//Композиционные материалы. М.: ВИНИТИ, 1984. Т. 2. 104 с. (Итоги науки и техники).
59. Артеменко С. Е., Люгов В. А., Никулина Л. П., Маркелов В. Н.//Пласт. массы. 1985. С. 8.
60. Наполнители для полимерных композиционных материалов/Под ред. Г. С. Каца и Д. В. Милевски. М.: Химия, 1981. 540 с.
61. Гуняев Г. М., Работнов Ю. Н., Румянцев А. Ф. и др.//Пласт. массы. 1976. № 9. С. 31.
62. Кузнеццов В. А., Васильев Ю. В., Иванов В. П.//Химия и технология высокомолекулярных соединений М.: ВИНИТИ, 1986. Т. 21. С. 188 (Итоги науки и техники).
63. Овчинникова Г. П., Артеменко С. Е., Никулина Л. П., Геллер А. А.//I Всесоюз. конф. по композиционным полимерным материалам и их применению в народ. хоз-ве: Тез. докл. Ташкент, 1983. Ч. 2. С. 28.
64. А. с. 973574 СССР//Б. И. 1982. № 42. С. 85.
65. Гуль В. Е., Акутин М. С. Основы переработки пластмасс. М.: Химия, 1985. 399 с.
66. Гуль В. Е., Шен菲尔д Л. З. Электропроводящие полимерные композиции. М.: Химия, 1985. 240 с.
67. Акбаров Д. Н., Власенко Г. Ф.//Хим. волокна. 1987. № 1. С. 22.
68. Геллер А. А.//Там же. 1979. № 3. С. 10.
69. А. с. 891721 СССР//Б. И. 1981. № 47. С. 4.
70. Артеменко С. Е., Глухова Л. Г., Береза М. П.//Пласт. массы. 1981. № 3. С. 12—13.
71. А. с. 834027 СССР//Б. И. 1981. № 20. С. 112
- 72 Глухова Л. Г. Дис. ... канд. техн. наук. Киев: КГУ, 1982.
73. Дедюхин В. Г., Ставров В. П. Технология прессования и прочность изделий из стеклопластиков. М.: Химия, 1968. 247 с.
74. Артеменко С. Е., Решетов В. П.//Производство и переработка пластмасс и синтетических смол: Науч.-техн. сб. М.: НИИТЭХИМ, 1980. С. 3 (Сарат. политехн. ин-т).

Филиал Саратовского политехнического института, г. Энгельс