



УДК 541.6:539.25

DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-6-9-9

**МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ АНАЛИЗА ФАЗОВОЙ
МОРФОЛОГИИ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИНТЕТИ-
ЧЕСКИХ СМОЛ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ТЕРМОПЛА-
СТАМИ (обзор)**

А.И. Гуляев

кандидат технических наук

П.Л. Журавлева

Июнь 2015

Всероссийский институт авиационных материалов (ФГУП «ВИАМ» ГНЦ) – крупнейшее российское государственное материаловедческое предприятие, на протяжении 80 лет разрабатывающее и производящее материалы, определяющие облик современной авиационно-космической техники. 1700 сотрудников ВИАМ трудятся в более чем тридцати научно-исследовательских лабораториях, отделах, производственных цехах и испытательном центре, а также в четырех филиалах института. ВИАМ выполняет заказы на разработку и поставку металлических и неметаллических материалов, покрытий, технологических процессов и оборудования, методов защиты от коррозии, а также средств контроля исходных продуктов, полуфабрикатов и изделий на их основе. Работы ведутся как по государственным программам РФ, так и по заказам ведущих предприятий авиационно-космического комплекса России и мира.

В 1994 г. ВИАМ присвоен статус Государственного научного центра РФ, многократно затем им подтвержденный.

За разработку и создание материалов для авиационно-космической и других видов специальной техники 233 сотрудникам ВИАМ присуждены звания лауреатов различных государственных премий. Изобретения ВИАМ отмечены наградами на выставках и международных салонах в Женеве и Брюсселе. ВИАМ награжден 4 золотыми, 9 серебряными и 3 бронзовыми медалями, получено 15 дипломов.

Возглавляет институт лауреат государственных премий СССР и РФ, академик РАН, профессор Е.Н. Каблов.

УДК 541.6:539.25

DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-6-9-9

А.И. Гуляев¹, П.Л. Журавлева¹

МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ АНАЛИЗА ФАЗОВОЙ МОРФОЛОГИИ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ СМОЛ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ТЕРМОПЛАСТАМИ (обзор)

Эффективным способом повышения вязкости разрушения полимерных композиционных материалов (ПКМ) является модифицирование синтетических смол термопластами. Структурообразование в таких системах сопровождается микрофазовым расслоением с формированием характерной фазовой морфологии. Рассматривается современное состояние электронно-микроскопических исследований фазовой морфологии систем «реактопласт–термопласт» и ПКМ на их основе. Рассмотрены следующие методологические вопросы исследования фазовой морфологии: уровень информативности метода исследования, эффективность контрастирования характерных элементов микроструктуры, обоснование выбора ключевых морфологических параметров и методы их измерения.

Ключевые слова: *полимерные композиционные материалы, смеси реактопластов и термопластов, олигомер-полимерные системы, микрофазовое расслоение, микроструктура, растровая электронная микроскопия, количественный анализ.*

A.I. Gulyaev, P.L. Zhuravleva

METHODOLOGICAL ASPECTS OF THE PHASE MORPHOLOGY ANALYSIS IN MATERIALS BASED ON SYNTHETIC RESINS MODIFIED BY THERMOPLASTICS (review)

Modifying of synthetic resins with thermoplastics efficiently increases fracture toughness of polymer composite. Structurization in thermoset-thermoplastic blends is accompanied by reaction-induced micro-phase separation with forming of characteristic phase morphology. The current state of electron microscopy researches of phase morphology of thermoset-thermoplastic blends and composite materials on their basis is considered in this work. The following methodological problems of electron microscopy research of phase morphology are considered: information provided by research method, contrasting efficiency of characteristic

elements of microstructure, justification of key morphological parameters choice and methods of their measurement.

Keywords: *polymer composites, thermoset-thermoplastic blends, oligomer-polymer systems, reaction-induced micro-phase separation, microstructure, scanning electron microscopy, quantitative analysis.*

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

Введение

Улучшение служебных свойств реактопластов при их модифицировании термопластами является важным направлением в полимерном материаловедении. Основная цель такого модифицирования – повышение вязкости разрушения реактопласта и композиционных материалов на его основе [1, 2]. Повышение ударо- и трещиностойкости особенно актуально для материалов, применяемых в авиастроении [3].

Многие современные научные работы подчеркивают необходимость применения подхода «состав–технология–структура–свойства» при разработке новых материалов [4–6]. Этот подход эффективен и при разработке полимерных композиционных материалов (ПКМ) с повышенной вязкостью разрушения [7–9]. Управление физико-химическими свойствами компонентов и составом смеси термопласта с синтетической смолой позволяет создавать новые конструкционные и функциональные материалы с заранее заданным комплексом свойств. Одним из ключевых параметров, посредством которого можно осуществлять регулирование и контроль свойств материала на основе системы «реактопласт–термопласт», является его фазовая морфология. В настоящее время влияние структурно-фазового состояния ПКМ на их свойства является предметом интенсивных исследований [10–14]. Неотъемлемой частью научных работ по повышению диссипативных свойств полимерных матриц ПКМ является исследование фазовой морфологии и ее влияния на служебные свойства материала [7–9, 15–17].

Системы «реактопласт–термопласт» существенно различаются по фазовой морфологии. В зависимости от концентрации и термодинамической совместимости компонентов, температуры начала химической реакции отверждения и ряда других факторов формируется структура с различной фазовой морфологией и межфазной адгезией. Если исходная реакционная смесь представляла собой гомогенный раствор термопласта в синтетической смоле, то по мере протекания реакции отверждения растворимость термопласта падает вследствие увеличения молекулярной массы смолы [18, 19]. Другим

важным фактором, влияющим на термодинамическую совместимость компонентов в процессе реакции отверждения, является изменение химического строения синтетической смолы при превращении функциональных групп в продукты реакции [18, 19]. В большинстве систем «реактопласт–термопласт», интересных с точки зрения практического применения, дальнейшее увеличение конверсии приводит к микрофазовому разделению. Первичная морфология формируется преимущественно до гелеобразования в α -фазе (фазе, обогащенной реактопластом). Формирование вторичной фазовой морфологии может наблюдаться в β -фазе (фазе, обогащенной термопластом) после гелеобразования в α -фазе. Параметры вторичной фазовой морфологии чувствительны к температуре доотверждения системы «реактопласт–термопласт» [19, 20]. В зависимости от свойств системы «синтетическая смола–термопласт» и параметров режима отверждения фазовый распад может проходить по механизму нуклеации и роста, по механизму спинодального расслоения или по смешанному типу. От механизма фазового распада зависят такие морфологические параметры, как размер, пространственное распределение и распределение по размерам частиц дисперсной фазы [20, 21].

Концентрация термопласта в исходной реакционной смеси является одним из основных параметров, определяющих фазовую морфологию отвержденного материала. При повышении концентрации термопласта фазовая морфология переходит от дисперсной морфологии сначала к сепарированной, а затем к морфологии с обращением фаз (рис. 1). Обобщить влияние температуры отверждения на морфологические параметры микроструктуры гораздо труднее, потому что она изменяет отношение скоростей разделения фаз и химических реакций отверждения. Анализ научно-технической литературы показывает, что при разработке материалов на основе синтетических смол, модифицированных термопластами, основное внимание при микроструктурных исследованиях уделяется влиянию концентрации, химического строения и молекулярной массы термопласта и температурного режима отверждения на фазовую морфологию материала [22–24]. В настоящее время ведутся активные исследования, направленные на регулирование фазовой морфологии и межфазной адгезии с применением компабилизаторов (веществ, уменьшающих межфазное поверхностное натяжение и повышающих межфазную адгезию на границе раздела «полимер–полимер») [25, 26].

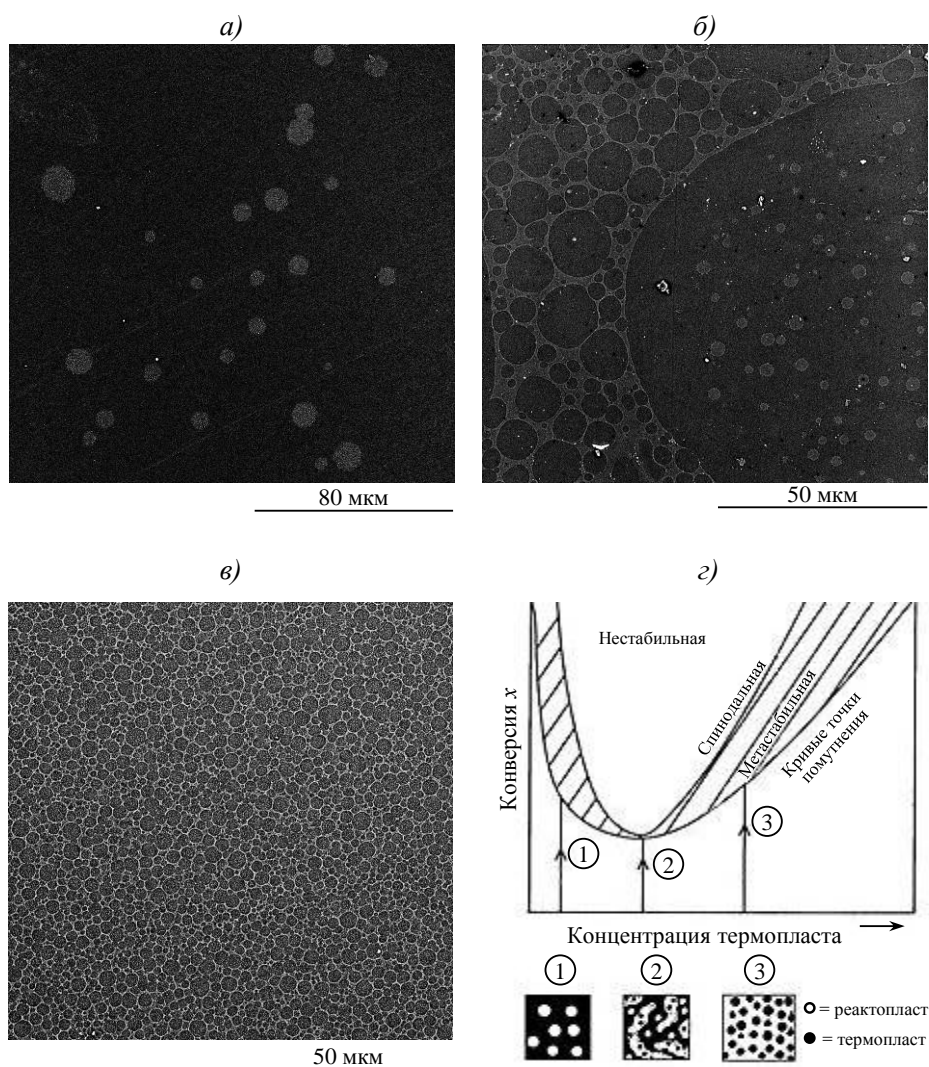


Рис. 1. Тип фазовой морфологии:
a – дисперсная; *б* – сонепрерывная; *в* – с обращением фаз; *г* – ее связь с концентрацией термопласта [19]

Электронная микроскопия в сочетании со специализированными методами пробоподготовки является информативным методом исследования фазовой морфологии смесей полимеров. Основными методологическими вопросами электронно-микроскопического исследования фазовой морфологии являются: уровень информативности метода исследования, эффективность контрастирования характерных элементов микроструктуры, обоснование выбора ключевых морфологических параметров и методы их измерения. Решение обозначенных вопросов в сочетании с глубоким пониманием физико-химических процессов формирования структуры исследуемого полимерного материала будет способствовать развитию электронной микроскопии как одного из методов, предоставляющих информацию о взаимосвязи «состав–технология–структура–свойства» в материалах на основе систем «реактопласт–термопласт». В данной статье рассмотрены современное состояние электронно-микроскопических исследований фазовой морфологии материалов на основе синтетических смол, модифицированных термопластами, и применение результатов этих исследований. Все микрофотографии, приведенные в работе, получены авторами статьи при электронно-

микроскопических исследованиях систем «реактопласт–термопласт» (так как в статье рассматриваются общие методологические вопросы, информация о конкретных марках материалов не приводится).

Информативность исследования структуры материалов на основе систем «реактопласт–термопласт» методом электронной микроскопии

Основной информацией, которую предоставляет электронно-микроскопическое исследование систем «реактопласт–термопласт», является тип фазовой морфологии, геометрические характеристики фаз и их пространственное распределение. Первичную фазовую морфологию (распад на α - и β -фазы) исследуют методом растровой электронной микроскопии (РЭМ). Именно для этого уровня организации структуры материалов известны некоторые корреляционные зависимости свойств от параметров фазовой морфологии [19, 20, 27]. Интересной особенностью структурообразования, предсказанной на основании термодинамического анализа фазового расслоения с применением модели среднего поля Флори–Хаггинса, является формирование вторичной фазовой морфологии при распаде β -фазы. При распаде β -фазы образуется дисперсия обогащенных реактопластом доменов (γ -фаза) в непрерывной фазе, обогащенной термопластом (δ -фаза). Вторичную фазовую морфологию исследуют с применением просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на срезах субмикронной толщины, приготовленных на микротоме. В научной литературе встречаются лишь единичные работы, посвященные исследованию этого уровня организации структуры [28], поэтому информация о влиянии параметров вторичной фазовой морфологии на свойства материалов отсутствует. На рис. 2 приведены микрофотографии фазовой морфологии эпоксидного реактопласта, модифицированного полисульфоном.

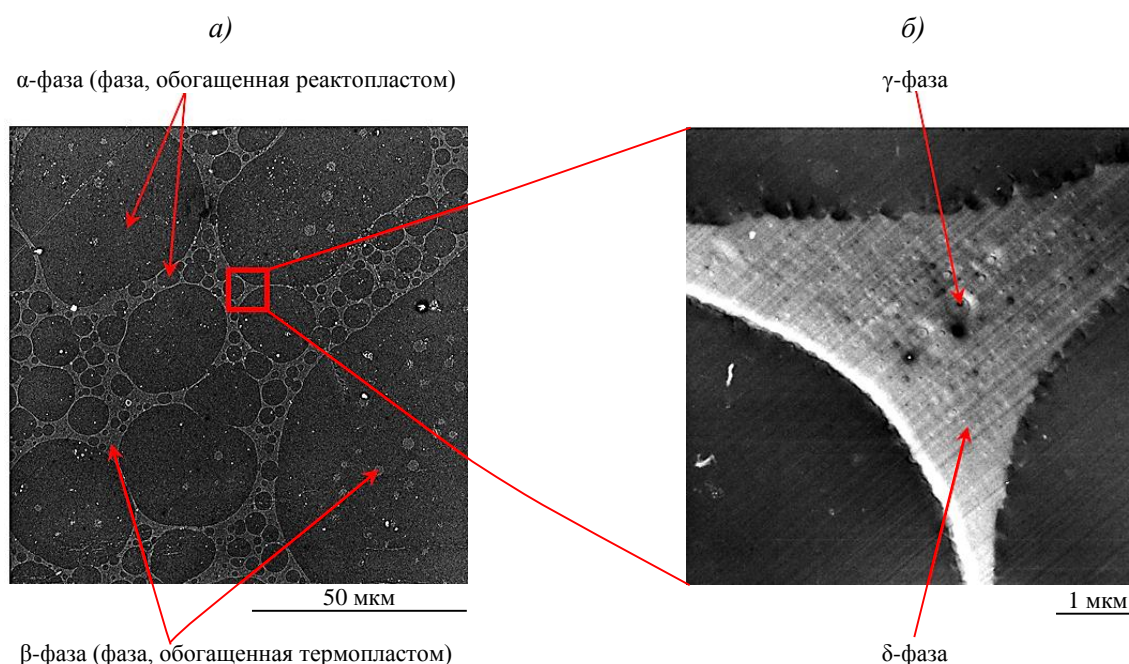


Рис. 2. Первичная (а) и вторичная (б) фазовая морфология системы «реактопласт–термопласт»

Информативность электронно-микроскопического исследования в настоящее время существенно повысилась благодаря применению аналитической электронной микроскопии, являющейся совокупностью методов, объединенных общей задачей – получение информации об элементном составе и химическом строении фаз [29–32]. Применение рентгеноспектрального микроанализа позволяет выявить пространственное распределение полимера в смеси, если в его состав входят атомы-контрастеры [29–31]. Например, если термопластичным компонентом системы «реактопласт–термопласт» является полисульфон (содержит атомы серы), то по интенсивности характеристического рентгеновского излучения атомов серы исследователь сможет сделать вывод о распределении полисульфона. Пример построения методом аналитической просвечивающей микроскопии концентрационного профиля серы в эпоксидном реактопласте, модифицированном полисульфоном, приведен на рис. 3. Показано, что характерным фазовым образованиям соответствует изменение концентрации серы по координате, что позволяет определить природу выявленных структурных элементов. Пространственное разрешение при проведении элементного микроанализа системы «реактопласт–термопласт» значительно повышается при применении методов просвечивающей аналитической электронной микроскопии. Метод растровой аналитической электронной микроскопии более универсален и предоставляет информацию об элементном составе не только при микроструктурных, но и при фрактографических исследованиях.

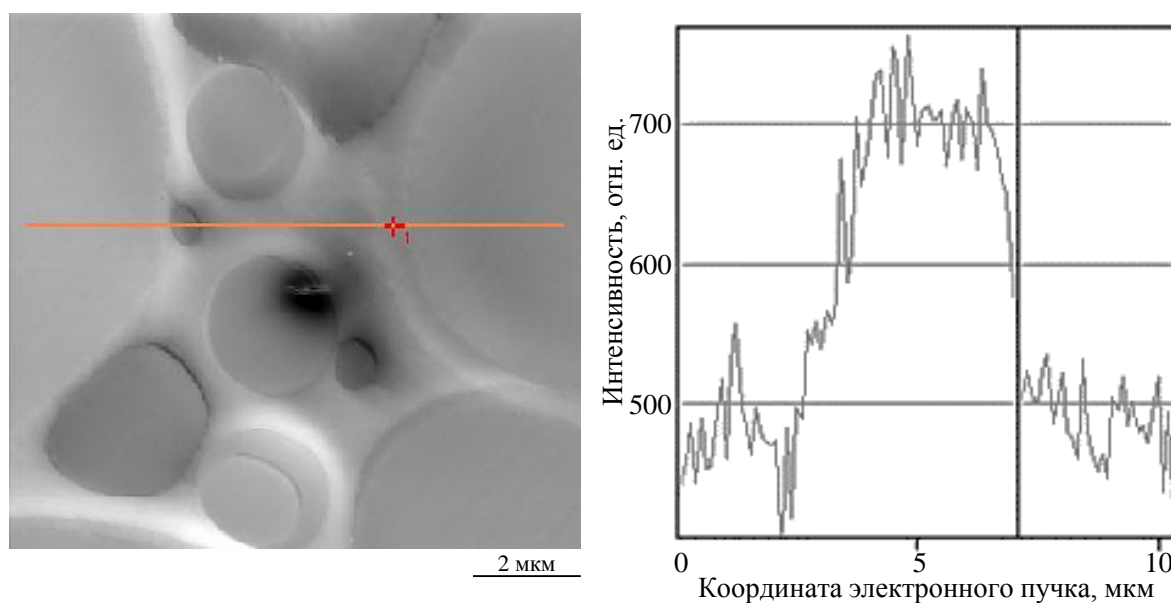


Рис. 3. Концентрационный профиль серы в эпоксидном реактопласте, модифицированном полисульфоном

Ограниченная применимость рентгеноспектрального микроанализа для исследования полимерных материалов обусловлена низкой чувствительностью этого метода к

элементам с невысокими атомными номерами (С, О, N и др.), низкой электропроводностью и недостаточной радиационно-термической стабильностью большинства полимеров. Другим недостатком этого метода является то, что он предоставляет информацию только об элементном составе. Перспективным методом, лишенным многих вышеописанных недостатков, является формирование электронно-микроскопического изображения на основании данных спектроскопии характеристических потерь энергии электронами (СХПЭЭ). Применение данного метода предоставляет информацию о химическом строении фаз, позволяет без специальной контрастирующей пробоподготовки выявлять фазовые образования в смесях полимеров, состоящих только из элементов с низкими атомными номерами, а также существенно повышает точность количественного элементного анализа таких систем. В работе [32] с применением данного метода выявлены признаки микрофазового расслоения в системе «бис(винилфинил)этанполифениленоксид» и построены карты распределения кислорода (а следовательно, и фазы, обогащенной полифениленоксидом) с пространственным разрешением до 10 нм.

Специальные методы пробоподготовки образцов для электронно-микроскопического исследования

Основной задачей пробоподготовки является достижение наилучшего контраста между изучаемыми неоднородностями микроструктуры материала. В зависимости от метода электронной микроскопии и требуемой информации о структурно-фазовом состоянии системы применяют различные методы контрастирования. Образцы для исследования методом ПЭМ готовят с применением микротомирования. Наиболее эффективными средствами контрастирующего окрашивания микротомных срезов являются тетроксид осмия OsO_4 и тетроксид рутения RuO_4 . Тетроксид осмия применяют для окрашивания фаз, содержащих компоненты с ненасыщенными связями [19]. Для контрастирования фазовой морфологии систем «реактопласт–термопласт» более эффективным является RuO_4 , так как интенсивно окрашивает компоненты, содержащие эфирные, спиртовые, аминные и ароматические группы [19, 33–35].

Глубина резкости РЭМ позволяет применять этот метод для исследования образцов с развитым рельефом поверхности. В связи с этим для исследования фазовой морфологии методом РЭМ изготавливают сколы полимерной матрицы при температуре жидкого азота. Полученные образцы пригодны для грубой оценки межфазной адгезии и распределения частиц дисперсной фазы по размерам. Во многих работах по количественному анализу фазовой морфологии применяют селективное травление раство-

рителями [7–9, 16, 23, 24]. Травление органическими растворителями приводит к полному удалению фазы термопласта и позволяет получить электронно-микроскопическое изображение пригодное для прямого стереометрического количественного анализа. Другим востребованным методом пробоподготовки для РЭМ является изготовление шлифов. В этом случае, как и при микротомировании, исследование фазовой морфологии проводится на двумерном срезе материала и для определения истинных пространственных морфологических параметров требуется провести определенную математическую обработку данных [36].

Параметры, определяемые при качественном и количественном анализе фазовой морфологии, и их связь с макроскопическими свойствами материала

Качественным параметром фазовой морфологии, на который свойства системы «синтетическая смола–термопласт» и параметры отверждения этой системы оказывают наибольшее влияние, является тип фазовой морфологии. Этот параметр предоставляет важную информацию о диссипативных свойствах материала. Показано, что в общем случае вязкость разрушения возрастает при переходе от дисперсной морфологии к морфологии с обращением фаз [19]. При этом данные об оптимальном типе фазовой морфологии, при котором одновременно достигается существенное повышение вязкости разрушения и сохраняются ценные свойства реактопластов (высокий модуль, теплостойкость, стойкость к органическим растворителям и др.) разнятся. В работе [20] указано, что оптимальное сочетание свойств достигается при формировании дисперсной морфологии с максимально возможной объемной долей термопласта, в то время как в работе [19] указано, что наиболее эффективной морфологией является сoneпрерывная. Данные работы [20] указывают на необходимость контроля такого количественного морфологического параметра, как объемная доля дисперсной фазы термопласта. Определение этого параметра с применением метода РЭМ наиболее корректно проводить на шлифе. Согласно первому основному стереометрическому соотношению объемная доля фазы в материале равна доле, занятой сечениями фазы на площади шлифа [36].

Другими важными количественными морфологическими параметрами являются размер и распределение по размерам частиц фаз. Прямое измерение этих параметров осуществляют по низкотемпературным сколам полимерной матрицы [23, 24]. Более точные значения этих параметров можно получить посредством специальной математической обработки данных, полученных при исследовании шлифов или микротомных

срезов. Алгоритм математической обработки и модель, на основании которой осуществляется математическая обработка, описаны в работе [36]. В работе [20] указано, что оптимальное сочетание свойств модифицированного реактопласта достигается, если размер дисперсной фазы термопласта находится в диапазоне от 0,1 до 10 мкм. Размер частиц дисперсной фазы термопласта зависит от концентрации термопласта, температурного режима отверждения, применения компабилизаторов и ряда других факторов. При формировании дисперсной морфологии размер частиц термопластичной фазы увеличивается при повышении концентрации термопласта [19]. Повышение начальной температуры отверждения может приводить к противоположным тенденциям изменения размера частиц. В научной литературе описано как увеличение [20], так и уменьшение [24] размеров частиц фазы термопласта при повышении начальной температуры отверждения. Это обусловлено тем, что повышение температуры приводит к росту скорости химической реакции отверждения и к росту скорости фазового разделения. Эти процессы влияют на размер частиц дисперсной фазы термопласта противоположным образом и на то, какой процесс будет интенсифицироваться в большей мере при повышении температуры и определит фазовую морфологию отвержденной полимерной матрицы. В ряде работ [7, 20, 27] указано, что формирование морфологии с бимодальным распределением частиц термопласта по размерам приводит к дополнительному повышению диссипативных свойств материала. Фазовая морфология с таким распределением частиц по размерам может сформироваться при совместном модифицировании синтетической смолы термопластами различного химического строения или при высокой скорости реакции отверждения [20, 21, 37].

Определение параметров фазовой морфологии предоставляет важную информацию при проведении фрактографических исследований систем «реактопласт–термопласт». В настоящее время описаны качественные механизмы повышения диссипативных свойств полимерных матриц дисперсными частицами термопласта и предложены количественные модели упрочнения [23, 38, 39]. К основным механизмам упрочнения в реактопластах, модифицированных термопластами, относят перекрывание трещины частицами термопласта, огибание частиц термопласта трещиной, образование полос сдвига и микротрещин в матрице. Механизмом, наиболее эффективно повышающим диссипативные свойства полимерной матрицы, считают перекрывание трещины частицами дисперсной фазы термопласта, которое сопровождается пластическим растяжением и разрывом этих частиц [23, 38, 39]. Этот механизм реализуется при высокой межфазной адгезии и наноразмерах частиц фазы термопласта. На рис. 4 приведены по-

верхности разрушения полимерной матрицы эпоксидного реактопласта, модифицированного полисульфоном, с сонерывной фазовой морфологией. В области дисперсной морфологии характерным элементом структуры являются разрушенные в результате пластической деформации частицы термопласта. Для области морфологии с обращением фаз характерен сложный рельеф поверхности разрушения, который обусловлен огибанием растущей трещиной жестких частиц эпоксидного реактопласта и пластической деформацией непрерывной фазы термопласта.

Ввиду того, что системы «реактопласт–термопласт» применяют в качестве полимерных матриц современных ПКМ, важным вопросом является изменение фазовой морфологии в присутствии армирующего наполнителя. Систематическому исследованию влияния химической природы волокон армирующего наполнителя и состояния их поверхности на качественные и количественные параметры фазовой морфологии посвящен ряд научно-исследовательских работ [40–43]. В работе [40] показано, что вокруг стеклянных волокон образуется слой, обогащенный эпоксидным реактопластом, что негативно сказывается на диссипативных свойствах ПКМ. Вокруг углеродных и арамидных волокон такого слоя не обнаружено. В работе [41] сообщается об увеличении среднего размера частиц дисперсной фазы термопласта вблизи волокон армирующего наполнителя. В работах [42, 43] предложен количественный параметр изменения фазовой морфологии в присутствии армирующего наполнителя: число частиц дисперсной фазы термопласта на единицу площади на определенном расстоянии от волокна. Показано также, что концентрация дисперсных частиц термопласта вблизи волокна повышается при активации его поверхности и зависит от химического строения термопласта. Следует отметить, что, несмотря на проведенные в этом направлении научно-исследовательские работы, единое представление о влиянии наполнителя на формирование фазовой морфологии в настоящее время не сформулировано.

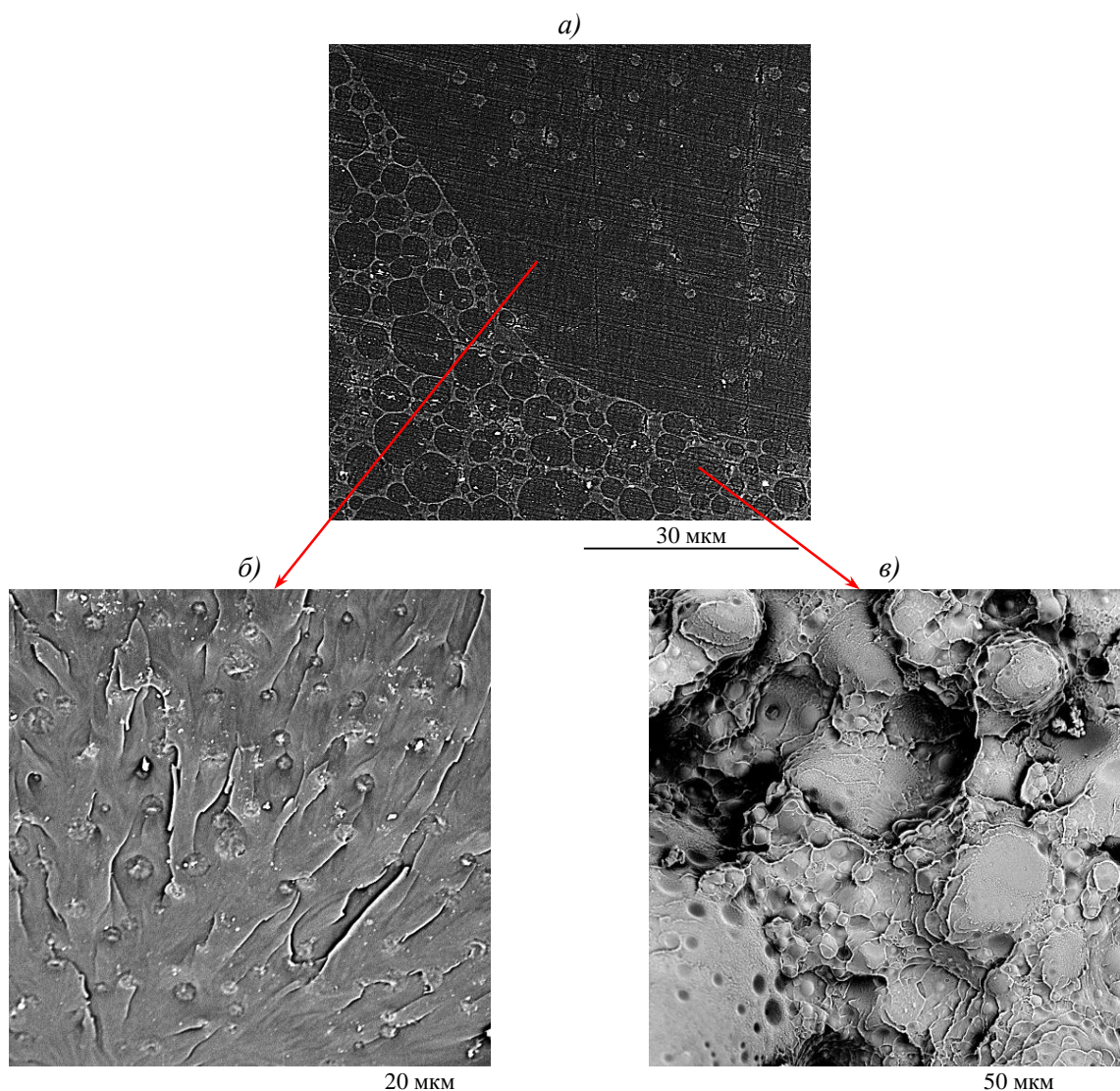


Рис. 4. Фазовая морфология эпоксидного реактопласта, модифицированного полисульфоном (а), и поверхность разрушения в области дисперсной морфологии (б) и морфологии с обращением фаз (в)

В представленной работе отражена роль электронно-микроскопических исследований при разработке полимерных матриц на основе систем «реактопласт–термопласт» для ПКМ с высокой ударо- и трещиностойкостью. Ввиду того, что оптимальное сочетание свойств таких материалов достигается при формировании микроструктуры, образующейся в результате микрофазового разделения, важнейшими вопросами являются управление и контроль фазовой морфологией. В данной работе приведены примеры информации о структурно-фазовом состоянии системы, которую представляет электронно-микроскопическое исследование. Показано, что в настоящее время электронная микроскопия позволяет не только проводить исследования фазовой морфологии на различных иерархических уровнях организации системы, но и определять элементный состав и химическое строение фазовых образований с высоким простран-

ственным разрешением. Описаны имеющиеся в настоящее время представления об управлении морфологическими параметрами при разработке материалов на основе синтетических смол, модифицированных термопластами. Обозначены методические подходы измерения таких параметров, как объемная доля дисперсной фазы термопласта, средний размер частиц и распределение частиц по размеру. Приведена информация о влиянии качественных и количественных параметров фазовой морфологии на свойства материала. Мировой и отечественный опыт применения результатов исследований фазовой морфологии для управления свойствами ПКМ доказывает эффективность электронной микроскопии как одного из методов, предоставляющих информацию о взаимосвязи «состав–технология–структура–свойства» в материалах на основе систем «реактопласт–термопласт».

ЛИТЕРАТУРА

1. Солодилов В.И., Горбаткина Ю.А. Свойства однонаправленных углепластиков на основе эпоксидной смолы, модифицированной полисульфоном или эпоксиуретановым олигомером //Механика композиционных материалов и конструкций. 2008. Т. 14. №2. С. 217–227.
2. Железняк В.Г., Чурсова Л.В. Модификация связующих и матриц на их основе с целью повышения вязкости разрушения //Авиационные материалы и технологии. 2014. №1. С. 47–50.
3. Ерасов В.С., Нужный Г.А., Гриневич А.В., Терехин А.Л. Трещиностойкость авиационных материалов в процессе испытания на усталость //Труды ВИАМ. 2013. №10. Ст. 06 (viam-works.ru)
4. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 7–17.
5. Каблов Е.Н. Химия в авиационном материаловедении //Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 3–4.
6. Каблов Е.Н. Шестой технологический уклад //Наука и жизнь. 2010. №4. С. 2–7.
7. Будылин Н.Ю., Шапагин А.В., Чалых А.Е., Хасбиуллин Р.Р. Моделирование формирования градиентных дисперсных структур в смесях термо- и реактопластов //Пластические массы. 2011. №3. С. 51–56.
8. Zhang Y. et al. Dynamically asymmetric phase separation and morphological structure formation in the epoxy/polysulfone blends //Macromolecules. 2011. V. 44. №18. P. 7465–7472.

9. Liu Y. Polymerization-induced phase separation and resulting thermomechanical properties of thermosetting/reactive nonlinear polymer blends: a review //Journal of applied polymer science. 2013. V. 127. №5. P. 3279–3292.
10. Каблов Е.Н., Кондрашов С.В., Юрков Г.Ю. Перспективы использования углеродсодержащих наночастиц в связующих для полимерных композиционных материалов //Российские нанотехнологии. 2013. Т. 8. №3–4. С. 24–42.
11. Гуляев А.И. Исследование полимерных материалов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии //Труды ВИАМ. 2013. №7. Ст. 04 (viam-works.ru).
12. Журавлева П.Л., Зайцев Д.В. Исследование структуры углеродных волокон с применением дифракционных методов //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 448–455.
13. Гуляев А.И., Исходжанова И.В., Журавлева П.Л. Применение метода оптической микроскопии для количественного анализа структуры ПКМ //Труды ВИАМ. 2014. №7. Ст. 07 (viam-works.ru).
14. Деев И.С., Каблов Е.Н., Кобец Л.П., Чурсова Л.В. Исследование методом сканирующей электронной микроскопии деформации микрофазовой структуры полимерных матриц при механическом нагружении //Труды ВИАМ. 2014. №7. Ст. 06 (viam-works.ru).
15. Huang K. et al. Preparation of a light color cardanol-based curing agent and epoxy resin composite: Cure-induced phase separation and its effect on properties //Progress in organic coatings. 2012. V. 74. №1. P. 240–247.
16. Zhang Y. et al. Ubiquitous nature of the three-layered structure formation in the asymmetric phase separation of the epoxythermoplastic blends //Polymer. 2012. V. 53. №2. P. 588–594.
17. Mimura K. et al. Improvement of thermal and mechanical properties by control of morphologies in PES-modified epoxy resins //Polymer. 2000. V. 41. №12. P. 4451–4459.
18. Межиковский С.М., Иржак В.И. Химическая физика отверждения олигомеров. М.: Наука. 2008. 269 с.
19. Полимерные смеси. Т. 1. Систематика: Пер. с англ. /Под ред. Д.Р. Пола, К.Б. Бакелла. СПб.: Научные основы и технологии. 2009. 618 с.
20. Williams R.J.J., Rozenberg B.A., Pascault J.P. Reaction-induced phase separation in modified thermosetting polymers //Advances in polymer science. 1997. V. 128. P. 95–156.
21. Розенберг Б.А. Микрофазовое разделение в отверждающихся многокомпонентных полимер-олигомерных системах //Российский химический журнал. 2001. Т. XLV. №5–6. С. 23–31.

22. Wilkinson S.P. et al. Effect of thermoplastic modifier variables on toughening a bis-maleimide matrix resin for high-performance composite materials //Polymer. 1993. V. 34. №4. P. 870–884.
23. Zhang J. et al. Study on thermoplastic-modified multifunctional epoxies: Influence of heating rate on cure behaviour and phase separation //Composites Science and Technology. 2009. V. 69. №7–8. P. 1172–1179.
24. Rico M. et al. Phase separation and morphology development in a thermoplastic-modified toughened epoxy //European Polymer Journal. 2012. V. 48. №10. P. 1660–1673.
25. Cano L. et al. Morphological and mechanical study of nanostructured epoxy systems modified with amphiphilic poly(ethylene oxide-b-propylene oxide-b-ethylene oxide)triblock copolymer //Polymer. 2014. V. 55. №3. P. 738–745.
26. Cong H. et al. Formation of nanostructures in thermosets containing block copolymers: From self-assembly to reaction-induced microphase separation mechanism //Polymer. 2014. V. 55. №5. P. 1190–1201.
27. Min H.S. et al. Fracture toughness of polysulfone/epoxy semi-IPN with morphology spectrum //Polymer Bulletin. 1999. V. 42. №2. P. 221–227.
28. Poncet S. et al. Monitoring phase separation and reaction advancement in situ in thermoplastic/epoxy blends //Polymer. 1999. V. 40. №24. P. 6811–6820.
29. Чалых А.Е., Алиев А.Д., Рубцов А.Е. Электронно-зондовый микроанализ в исследовании полимеров. М.: Наука. 1990. 192 с.
30. Чалых А.Е. и др. Аналитическая электронная микроскопия в исследовании структуры привитых полимеров //Высокомолекулярные соединения. Сер. А. 2010. Т. 52. №4. С. 653–658.
31. Heitzmann M.T. et al. Microanalysis techniques for the investigation of interphases formed between thermoset and thermoplastic polymers: Scanning electron microscopy and energy dispersive x-ray analysis //Key Engineering Materials. 2011. №471–472. P. 309–314.
32. Liao Y. et al. Reaction-induced phase decomposition of thermoset/thermoplastic blends investigated by energy filtering transmission electron microscopy //Polymer. 2007. V. 48. №13. P. 3749–3758.
33. Mezzenga R. et al. Morphology build-up in dendritic hyperbranched polymer modified epoxy resin: modeling and characterization //Polymer. 2001. V. 42. №1. P. 305–317.
34. Tribut L. et al. Rheological behavior of thermoset/thermoplastic blends during isothermal curing: Experiments and modeling //Polymer. 2007. V. 48. №22. P. 6639–6647.

35. Fernandez-Francos X. et al. Novel thermosets based on DGEBA and hyperbranched polymers modified with vinyl and epoxy end groups //Reactive & Functional Polymers. 2010. V. 70. №10. P. 798–806.
36. Салтыков С.А. Стереометрическая металлография. М.: Металлургия. 1976. 270 с.
37. Kulkarni A.S., Beaucage G. Reaction induced phase-separation controlled by molecular topology //Polymer. 2005. V. 46. №12. P. 4454–4464.
38. Полимерные смеси. Т. 2: Функциональные свойства: Пер. с англ. /Под ред. Д.Р. Пола, К.Б. Бакнелла. СПб.: Научные основы и технологии. 2009. 606 с.
39. Pearson R.A., Yee A.F. Toughening mechanisms in thermoplastic-modified epoxies: 1. Modification using poly(phenylene oxide) //Polymer. 1993. V. 34. №17. P. 3658–3670.
40. Turmel D.J.-P., Partridge I.K. Heterogeneous phase separation around fibres in epoxy/PEI blends and its effect on composite delamination resistance //Composites Science and Technology. 1997. V. 57. №8. P. 1001–1007.
41. Varley R.J., Hodkin J.H. Effect of reinforcing fibres on the morphology of a toughened epoxy/amine system //Polymer. 1997. V. 38. №5. P. 1005–1009.
42. Olmos D., Gonzalez-Benito J. Visualization of the morphology at the interphase of glass fibre reinforced epoxy-thermoplastic polymer composites //European Polymer Journal. 2007. V. 43. №4. P. 1487–1500.
43. Zhang J. et al. Interphase study of thermoplastic modified epoxy matrix composites: Phase behavior around a single fibre influenced by heating rate and surface treatment //Composites: Part A. 2010. V. 41. №6. P. 787–794.

REFERENCES LIST

1. Solodilov V.I., Gorbatkina Ju.A. Svoystva odnonapravlennyh ugleplastikov na osnove jepoksidnoj smoly, modificirovannoj polisul'fonom ili jepoksiuretanovym oligomerom [Properties unidirectional ugleplastikov on the basis of the epoxy modified by polysulphone or epoksiuretanovy oligomer] //Mehanika kompozicionnyh materialov i konstrukcij. 2008. T. 14. №2. S. 217–227.
2. Zheleznjak V.G., Chursova L.V. Modifikacija svjazujushhij i matric na ih osnove s cel'ju po-vyshenija vjaskosti razrushenija [Updating binding and matrixes on their basis for the purpose of fracture toughness increase] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2014. №1. S. 47–50.

3. Erasov V.S., Nuzhnyj G.A., Grinevich A.V., Terehin A.L. Treshhinostojkost' aviacionnyh materialov v processe ispytaniya na ustalost' [Treshchinostoykost of aviation materials in the course of fatigue test] //Trudy VIAM. 2013. №10. St. 06 (viam-works.ru)
4. Kablov E.N. Strategicheskie napravleniya razvitiya materialov i tehnologij ih pererabotki na period do 2030 goda [The strategic directions of development of materials and technologies of their processing for the period till 2030] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №S. S. 7–17.
5. Kablov E.N. Himija v aviacionnom materialovedenii [Chemistry in aviation materials science] //Rossijskij himicheskij zhurnal. 2010. T. LIV. №1. S. 3–4.
6. Kablov E.N. Shestoj tehnologicheskij uklad [Sixth technological way] //Nauka i zhizn'. 2010. №4. S. 2–7.
7. Budylin N.Ju., Shapagin A.V., Chalyh A.E., Hasbiullin R.R. Modelirovanie formirovaniya gradientnyh dispersnyh struktur v smesjah termo- i reaktoplastov [Modeling of forming of gradient disperse structures in mixes thermo- and thermosets] //Plasticheskie massy. 2011. №3. S. 51–56.
8. Zhang Y. et al. Dynamically asymmetric phase separation and morphological structure formation in the epoxy/polysulfone blends //Macromolecules. 2011. V. 44. №18. P. 7465–7472.
9. Liu Y. Polymerization-induced phase separation and resulting thermomechanical properties of thermosetting/reactive nonlinear polymer blends: a review //Journal of applied polymer science. 2013. V. 127. №5. P. 3279–3292.
10. Kablov E.N., Kondrashov S.V., Jurkov G.Ju. Perspektivy ispol'zovaniya uglerod-soderzhashhijh nanochastich v svjazujushhijh dlja polimernyh kompozicionnyh materialov [Perspectives of use of carbon-containing nanoparticles in binding for polymeric composite materials] //Rossijskie nanotehnologii. 2013. T. 8. №3–4. S. 24–42.
11. Guljaev A.I. Issledovanie polimernyh materialov metodom rentgenovskoj fotoelektronnoj spektroskopii [Research of polymeric materials by method of x ray photoelectronic spectroscopy] //Trudy VIAM. 2013. №7. St. 04 (viam-works.ru).
12. Zhuravleva P.L., Zajcev D.V. Issledovanie struktury uglerodnyh volokon s primeneniem difrakcionnyh metodov [Research of structure of carbon fibers using diffraction methods] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №S. S. 448–455.
13. Guljaev A.I., Ishodzhanova I.V., Zhuravleva P.L. Primenenie metoda opticheskoj mikroskopii dlja kolichestvennogo analiza struktury PKM [Application of method of optical microscopy for the quantitative analysis of structure of PKM] //Trudy VIAM. 2014. №7. St. 07 (viam-works.ru).

14. Deev I.S., Kablov E.N., Kobec L.P., Chursova L.V. Issledovanie metodom skanirujushhej jelektronnoj mikroskopii deformacii mikrofazovoj struktury polimernyh matric pri mehanicheskom nagruzhении [Research by method of scanning electron microscopy of deformation of microphase structure of polymeric matrixes at mechanical loading] //Trudy VIAM. 2014. №7. St. 06 (viam-works.ru).
15. Huang K. et al. Preparation of a light color cardanol-based curing agent and epoxy resin composite: Cure-induced phase separation and its effect on properties //Progress in organic coatings. 2012. V. 74. №1. P. 240–247.
16. Zhang Y. et al. Ubiquitous nature of the three-layered structure formation in the asymmetric phase separation of the epoxythermoplastic blends //Polymer. 2012. V. 53. №2. P. 588–594.
17. Mimura K. et al. Improvement of thermal and mechanical properties by control of morphologies in PES-modified epoxy resins //Polymer. 2000. V. 41. №12. P. 4451–4459.
18. Mezhikovskij S.M., Irzhak V.I. Himicheskaja fizika otverzhdjenja oligomerov [Chemical physics of curing of oligomers]. M.: Nauka. 2008. 269 s.
19. Polimernye smesi. T. 1. Sistematika [Polymeric mixes. V. 1. Systematics]: Per. s angl. /Pod red. D.R. Pola, K.B. Baknella. SPb.: Nauchnye osnovy i tehnologii. 2009. 618 s.
20. Williams R.J.J., Rozenberg B.A., Pascault J.P. Reaction-induced phase separation in modified thermosetting polymers //Advances in polymer science. 1997. V. 128. P. 95–156.
21. Rozenberg B.A. Mikrofazovoe razdelenie v otverzhdajushhihsja mnogokomponentnyh polimer-oligomernyh sistemah [Microphase division in otverzhdajushchikhsya multicomponent polymer - oligomeric systems] //Rossijskij himicheskij zhurnal. 2001. T. XLV. №5–6. S. 23–31.
22. Wilkinson S.P. et al. Effect of thermoplastic modifier variables on toughening a bis-maleimide matrix resin for high-performance composite materials //Polymer. 1993. V. 34. №4. P. 870–884.
23. Zhang J. et al. Study on thermoplastic-modified multifunctional epoxies: Influence of heating rate on cure behaviour and phase separation //Composites Science and Technology. 2009. V. 69. №7–8. P. 1172–1179.
24. Rico M. et al. Phase separation and morphology development in a thermoplastic-modified toughened epoxy //European Polymer Journal. 2012. V. 48. №10. P. 1660–1673.
25. Cano L. et al. Morphological and mechanical study of nanostructured epoxy systems modified with amphiphilic poly(ethylene oxide-b-propylene oxide-b-ethylene oxide)triblock copolymer //Polymer. 2014. V. 55. №3. P. 738–745.

26. Cong H. et al. Formation of nanostructures in thermosets containing block copolymers: From self-assembly to reaction-induced microphase separation mechanism //Polymer. 2014. V. 55. №5. P. 1190–1201.
27. Min H.S. et al. Fracture toughness of polysulfone/epoxy semi-IPN with morphology spectrum //Polymer Bulletin. 1999. V. 42. №2. P. 221–227.
28. Poncet S. et al. Monitoring phase separation and reaction advancement in situ in thermoplastic/epoxy blends //Polymer. 1999. V. 40. №24. P. 6811–6820.
29. Chalyh A.E., Aliev A.D., Rubcov A.E. Jelektronno-zondovij mikroanaliz v issledovanii polimerov [The electronic and probe microanalysis in research of polymers]. M.: Nauka. 1990. 192 s.
30. Chalyh A.E. i dr. Analiticheseskaja jelektronnaja mikroskopija v issledovanii struktury privityh polimerov [Analytical electron microscopy in research of structure of vaccinated polymers] //Vysokomolekuljarnye soedinenija. Ser. A. 2010. T. 52. №4. S. 653–658.
31. Heitzmann M.T. et al. Microanalysis techniques for the investigation of interphases formed between thermoset and thermoplastic polymers: Scanning electron microscopy and energy dispersive x-ray analysis //Key Engineering Materials. 2011. №471–472. P. 309–314.
32. Liao Y. et al. Reaction-induced phase decomposition of thermoset/thermoplastic blends investigated by energy filtering transmission electron microscopy //Polymer. 2007. V. 48. №13. P. 3749–3758.
33. Mezzenga R. et al. Morphology build-up in dendritic hyperbranched polymer modified epoxy resin: modeling and characterization //Polymer. 2001. V. 42. №1. P. 305–317.
34. Tribut L. et al. Rheological behavior of thermoset/thermoplastic blends during isothermal curing: Experiments and modeling //Polymer. 2007. V. 48. №22. P. 6639–6647.
35. Fernandez-Francos X. et al. Novel thermosets based on DGEBA and hyperbranched polymers modified with vinyl and epoxy end groups //Reactive & Functional Polymers. 2010. V. 70. №10. P. 798–806.
36. Saltykov S.A. Stereometricheskaja metallografija [Stereometric metallography]. M.: Metallurgija. 1976. 270 s.
37. Kulkarni A.S., Beaucage G. Reaction induced phase-separation controlled by molecular topology //Polymer. 2005. V. 46. №12. P. 4454–4464.
38. Polimernye smesi. T. 2: Funkcional'nye svojstva [Polymeric mixes. V. 2: Functional properties]: Per. s angl. /Pod red. D.R. Pola, K.B. Baknella. SPb.: Nauchnye osnovy i tehnologii. 2009. 606 s.

39. Pearson R.A., Yee A.F. Toughening mechanisms in thermoplastic-modified epoxies: 1. Modification using poly(phenylene oxide) //Polymer. 1993. V. 34. №17. P. 3658–3670.
40. Turmel D.J.-P., Partridge I.K. Heterogeneous phase separation around fibres in epoxy/PEI blends and its effect on composite delamination resistance //Composites Science and Technology. 1997. V. 57. №8. P. 1001–1007.
41. Varley R.J., Hodkin J.H. Effect of reinforcing fibres on the morphology of a toughened epoxy/amine system //Polymer. 1997. V. 38. №5. P. 1005–1009.
42. Olmos D., Gonzalez-Benito J. Visualization of the morphology at the interphase of glass fibre reinforced epoxy-thermoplastic polymer composites //European Polymer Journal. 2007. V. 43. №4. P. 1487–1500.
43. Zhang J. et al. Interphase study of thermoplastic modified epoxy matrix composites: Phase behavior around a single fibre influenced by heating rate and surface treatment //Composites: Part A. 2010. V. 41. №6. P. 787–794.