

УДК 678.5

ВЛИЯНИЕ ПОСТ-ОТВЕРЖДЕНИЯ НА ТЕПЛОСТОЙКОСТЬ СТЕКЛОАРМИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГИБРИДНОГО ЭПОКСИСОДЕРЖАЩЕГО СВЯЗУЮЩЕГО

Ю. Ю. ЯКОВЛЕВ¹, А. А. ГАЛИГУЗОВ¹⁺, Н. А. ТИХОНОВ¹, А. П. МАЛАХО¹, С. В. МИНЧУК²

¹Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Химический факультет, Ленинские горы, д. 1, стр. 11, 119991, г. Москва, Россия

²АО «НПО «СПЛАВ», ул. Щегловская Засека, 33, 300004, г. Тула, Россия

Цель работы — изучение влияния продолжительности термообработки (пост-отверждения) отпрессованных полимерных композиционных материалов на основе гибридных эпоксисодержащих связующих на их теплостойкость.

Установлено, что значения температур стеклования (T_g) отпрессованных без пост-отверждения стеклоармированных композиционных материалов, содержащих в качестве связующих новолачные (материал А) и резольные (материал В) смолы, значительно отличаются (83,6 °С и 130,1 °С соответственно). Определена динамика роста теплостойкости в зависимости от длительности пост-отверждения для этих двух видов материалов. Установлено, что в течение процесса термообработки различия в значениях T_g новолак-содержащих и резол-содержащих материалов нивелируются ($T_g = 187,0$ °С при пост-отверждении в течение 32 ч по ступенчатому режиму термообработки). Вероятно, данный процесс связан с наличием кремнийорганической компоненты в составе изученных материалов и ее влиянием на теплостойкость после пост-отверждения. На основании полученных результатов даны рекомендации по технологическим режимам термообработки композитных деталей запорной арматуры, которые могут быть использованы в условиях промышленного производства.

Ключевые слова: полимерный композиционный материал, гибридное связующее, температура стеклования, динамический механический анализ, теплостойкость, пост-отверждение, кривая ДМА.

EFFECT OF POST-CURING PROCESS ON HEAT RESISTANCE OF GLASS FIBER REINFORCED MATERIALS BASED ON HYBRID EPOXY-CONTAINING BINDER

Y. Y. YAKOVLEV¹, A. A. GALIGUZOV¹⁺, N. A. TIKHONOV¹, A. P. MALAKHO¹, S. V. MINCHUK²

¹Lomonosov Moscow State University, Chemical Department, Leninskie Gory, 1/11, 119991, Moscow, Russia

²LC «NPO «SPLAV», Scheglovskaya zaseka St., 33, 300004, Tula, Russia

The aim of this paper is to study effect of duration of heat treatment (post-curing) process on heat resistance of the polymer composite materials based on hybrid epoxy-containing resin. It has been determined that glass transition temperatures (T_g) of molded (without post-curing) polymer composite materials, containing novolac (material A) and resol (material B) components, differ significantly (83.6 °C and 130.1 °C, respectively). Dynamics of heat resistance growth versus post-curing duration of materials has been determined. The difference between T_g values of novolac- and resol-based materials during post-curing process levels off ($T_g = 187.0$ °C for both types of materials after post-curing for 32 h according to regime of heat treatment). The process is likely to be connected with presence of organosilicon component in the composition and with the effect of organosilicon component on heat resistance after post-curing process. Rec-

⁺ Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: agaliguzov@yandex.ru

ommendations which may be applied for industrial production of composite valves are given on the basis of the data obtained.

Keywords: polymer composite material, hybrid binder, glass transition temperature, dynamic mechanical analysis, heat resistance, post-curing, DMA curve.

Введение

В настоящее время во многих отраслях промышленности всё большее распространение получает запорная арматура (краны шаровые, задвижки дисковые, фитинги и т. д.), изготавливаемая из термопластичных полимеров и полимерных композиционных материалов (ПКМ) на основе термоактивных связующих (смол) [1–3]. Использование ПКМ для такого рода изделий обусловлено их лучшей устойчивостью к воздействию агрессивных сред (растворов кислот, щелочей, солей, морской воды, нефтепродуктов и иных), меньшим удельным весом, а также простотой и технологичностью их совмещения (полимерная «сварка» и склеивание) с пластиковыми трубами в сравнении с традиционно используемыми для этих целей сталью и чугуном. Основными способами получения запорной арматуры из полимеров является литье под давлением на термопластавтоматах, а из ПКМ — переработка методом прямого прессования их полуфабрикатов (пресс-материалов), состоящих из армирующих наполнителей и связующих (смол), а именно: препрегов, в которых в качестве наполнителей используются различные ткани, и волокнитов — на основе протяженных или дискретных минеральных и органических волокон.

Традиционно для производства композитной запорной арматуры в качестве связующих используют смолы на основе винилового эфира эпоксинолака (ВЭЭН) [1]. Однако теплостойкость таких ПКМ не превышает 120 °С, что не достаточно, например, при эксплуатации изделий в энергетике. Известно [4–6], что, по сравнению с ВЭЭП, использование в качестве матричного элемента в связующих ароматических эпоксидных смол (эпокситрифенольной (ЭТФ), эпоксиноволачной (ЭН) и эпоксирезорционовой (ЭР)) обеспечивает значительно более высокую теплостойкость композитов, отвержденных с помощью различных отверждающих (сшивающих) агентов (ароматических аминов, ангидридов, фенолоформальдегидных смол резольного и новолачного типа).

Установлено [7], что введение в состав связующего на основе эпоксидной смолы ЭД-16 и алифатического аминного отвердителя кремнийорганических модификаторов (жидкость ПМС, кремнийорганических лаков и т. д.) приводит к значительному увеличению устойчивости к воздействию концентрированных растворов азотной кислоты у этих композитов.

В ряде работ [8–10] отмечено, что применение кремнийорганических олигомеров в связующих на основе ароматических эпоксидных смол и аромати-

ческих отвердителей приводит к значительному увеличению теплостойкости (до 180 °С) ПКМ.

Проведенный нами обзор литературы показал, что модификация эпоксидных смол кремнийорганическими соединениями касается связующих, в которых сшивающими агентами являются амины и ангидриды.

В связи с этим несомненный интерес представляет изучение модифицированных кремнийорганическими олигомерами иных эпоксидных матриц, в которых в качестве отвердителей предполагается использовать фенолоформальдегидные смолы новолачного и резольного типа, поскольку, как отмечено выше, даже не модифицированные такого рода композиции обладают высокой теплостойкостью и высокими механическими свойствами [5].

В этой же работе [5] на примере ЭТФ отверждаемой резольной смолой СФ-342а, отмечено, что получение высококачественного конечного продукта основано на осуществлении двух стадий отверждения: первая стадия — кратковременное высокотемпературное отверждение (прямое прессование) полуфабриката (пресс-материала), состоящего из армирующего наполнителя (стекловолокно), пропитанного вышеуказанным гибридным связующим в пресс-форме; вторая стадия — длительное температурное пост-отверждение вне пресс-формы, приводящее к высокой степени завершенности процесса.

Цель работы — изучение влияния продолжительности термообработки (пост-отверждения) отпрессованных полимерных композиционных материалов на основе гибридных эпоксиосодержащих связующих на их теплостойкость.

Ожидается, что выполнение данной работы будет способствовать поиску решений практических вопросов, возникших в ходе опытного выпуска деталей композитной запорной арматуры (рис. 1), а именно: определению диапазона температур «разъема пресса»; установлению длительности термообработки изделий при которой будет реализована их стандартная и максимальная температура эксплуатации (не менее 150 °С и 180 °С соответственно). Под технологическим термином «разъем пресса» в данном случае подразумевается осуществление ряда последовательных операций: охлаждение после выключения нагрева прессуемого изделия в пресс-форме под давлением до температуры, при которой его габариты и форма не будут изменяться (отсутствие коробления) и минимальное значение усадки; размыкание пуансона и матрицы в пресс-форме; выталкивание детали.



Рисунок 1 — Корпус дискового затвора из композитного материала (размеры номинального диаметра от 80 до 200 мм)
Fig. 1 — Butterfly valve body based on composite material (nominal diameter is 80–200 mm)

Объекты и методы исследования

Объектами исследования являются пресс-материалы и отпрессованные ПКМ на основе гибридных связующих, представленные в табл. 1.

Таблица 1 — Состав исследуемых ПКМ
Table 1 — The composition of the researched materials

Обозначение	Состав связующего ПКМ
Материал сравнения	смола эпоксиноволачная марки УП-643 (ЭН) — ТУ2225-605-11131393-2003, смола резольная марки СФ-342А (резол) — ГОСТ 18694
А	смола ЭН, смола новолачная марки СФ-0112 (новолак) — ГОСТ18694, смола К-9А гидроксилсодержащая кремнийорганическая (ГПФМС) — ТУ 2228-352-09201208-96, катализатор отверждения N-(3,4-дихлорфенил)-N,N-диметилмочевин-GAS 330-54-1
В	смола ЭН, смола резол, смола ГПФМС

В качестве армирующего наполнителя для материалов А, В и материала сравнения использовали стеклянную комплексную нить марки ЕС8-800 (ГОСТ 10727). Пропитку гибридными связующими волокнутого наполнителя и резку стренги на отрезки длиной 15 мм осуществляли на опытной установке. Концентрация наполнителя составляет 61 мас.%. Пресс-материалы изготавливали таким образом, чтобы массовая доля связующих и армирующего наполнителя в исследуемых композициях была одной и той же. Содержание смолы ГПФМС в гибридных связующих для материалов А и В одинаковое и составляет 15 мас.%. Прессование образцов для проведения исследований осуществляли в обогреваемой закрытой пресс-форме с помощью лабораторного ручного гидравлического пресса «ОМА Т-30» с максимальным усилием 30 тс при температуре прессования 200 °С, длительности процесса 1 ч. Далее образцы

извлекали из пресс-формы и подвергали термообработке (пост-отверждению) в сушильном шкафу при температуре 200 °С в течение заданного времени. Выбор температуры пост-отверждения образцов продиктован требованием осуществления технологического процесса в реальных условиях, а именно, температура не должна превышать 250 °С, а длительность — не более 48 ч. Для образца материала сравнения динамику процесса пост-отверждения не изучали, термообработку проводили по ступенчатому режиму нагрева от 180 °С до 250 °С в течение 32 ч., а именно, выдержка при 180 °С — 8 ч; при 200 °С — 16 ч; при 220 °С — 4 ч; при 250 °С — 4 ч. Скорость нагрева была 600 °С/мин. Аналогичную операцию осуществляли и для единичных образцов материалов А и В, смысл ее проведения — получение образцов, обладающих максимальной теплостойкостью.

Теплостойкость образцов оценивали методом динамического механического анализа (ДМА) по значениям температуры стеклования (T_c) в соответствии с [11] с использованием анализатора ДМА «Q800» фирмы «TA Instruments» (США). Образцы представляли собой прямоугольные параллелепипеды с габаритами 60x6x4 мм. Испытания проводили в режиме динамического нагрева в геометрии трехточечного изгиба со скоростью нагрева 2 °С/мин. За T_c принимали точку пересечения двух касательных на кривой ДМА (температурной зависимости модуля накопления).

Степень отверждения (содержание непрореагировавших продуктов в составе образцов) оценивали гравиметрическим методом по изменению массы образцов после экстракции в ацетоне в аппарате Сокслета в соответствии с методикой [12].

Результаты и обсуждение

Результаты испытаний материалов А и В с различной длительностью пост-отверждения приведены на рис. 2 и в табл. 2.

Значения температуры стеклования образцов, полученные после обработки кривых на рис. 2, представлены в табл. 2. Приведена также максимальная теплостойкость, полученная при ступенчатом режиме термообработки в течение 32 ч (табл. 2).

Как следует из приведенных данных, значения T_c образцов материала А, содержащего новолак, и материала В, содержащего резол, после прессования отличаются более чем на 46 °С (83,6 °С и 130,1 °С для материала А и В соответственно). Дальнейшая термообработка в течение 4–24 ч экспонирования приводит к нивелированию различия в данном показателе, а их теплостойкость становится практически одинаковой.

Для последующей интерпретации полученных результатов приведены схемы уравнений основных реакций, протекающих при отверждении материалов А и В. Реакция отверждения эпоксиноволачной смолы обусловлена раскрытием эпоксидного цикла гидроксильной группой новолачной или резольной фенолоформальдегидной смол (рис. 3, а, б) и гидроксильной

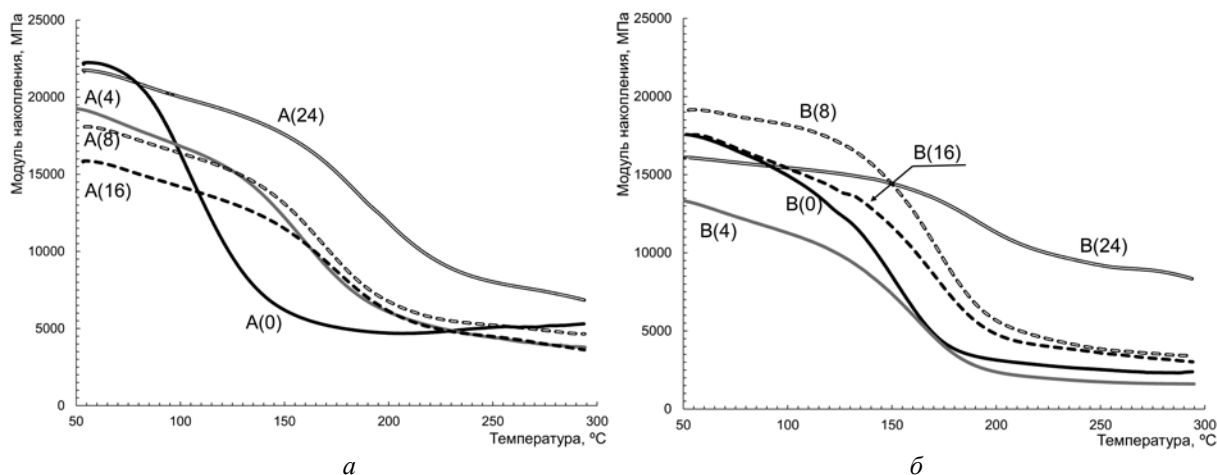


Рисунок 2 — Температурные зависимости модуля накопления для композиционных материалов с различными временами пост-отверждения (0, 4, 8, 16, 24 ч): а – материал А, б – материал В
 Fig. 2 — Composites storage modulus versus temperature for different post-curing duration (0, 4, 8, 16, 24 h): а – material А, б – material В

Таблица 2 — Значения температуры стеклования в зависимости от времени пост-отверждения материалов А и В
 Table 2 — T_g values vs post-curing duration of materials А and В

Длительность процесса пост-отверждения, ч	Температура стеклования (T_g) образцов	
	Материал А	Материал В
0 (после прессования)	83,6	130,1
4	131,4	132,4
8	142,2	142,9
16	147,5	144,0
24	157,5	158,4
32*	187,0	187,6

*термообработку проводили по ступенчатому режиму нагрева от 180 °С до 250 °С в течение 32 ч

группой кремнийорганической смолы (рис. 3, *г*). Необходимо отметить, что протекание такого рода реакций, приведенных на первых двух схемах (рис. 3, *а*, *б*), известно достаточно давно [4]. Реакция же между гидроксидом олигосилоксана и глицидильной группой эпоксидной смолы установлена недавно и подтверждена с помощью ИК-спектроскопии [13]. Кроме того, в случае резольной смолы протекает поликонденсация метиллолфенольных фрагментов соответствующих олигомеров (рис. 3, *в*), причем, известно [14], что эта реакция начинает идти при меньших температурах (около 160 °С), чем реакция раскрытия эпоксидного цикла (около 200 °С). В связи с этим возможно параллельное протекание реакций рис. 3, *б*, *д*. В результате протекания этих параллельных реакций (рис. 3, *б* и рис. 3, *д*) образуется сетчатая структура со значительно большим количеством сшивок, чем структура, содержащая новолак (рис. 3, *а*). Этим можно объяснить различие в температурах стеклования материала А (содержащего новолак) и материала В (содержащего резол) после прессования. Дополнительным аргументом в пользу этого утверждения служат полученные нами данные о содержании не прореагировавших низкомолекулярных продуктов (смол) в отпрессованных образцах А и В — 7 мас.% и 6 мас.%

соответственно. То, что эти значения незначительно отличаются друг от друга, свидетельствует о том, что пластифицирующее действие не прореагировавших смол на теплостойкость образцов А и В должно быть практически одинаковым, и различие в их T_g обусловлено, в основном, разным количеством сшивок (разной плотностью пространственной сетки). Проведение процесса пост-отверждения способствует включению в образовавшуюся после прессования трехмерную сетку всех не прореагировавших олигомерных фрагментов, причем основной вклад в плотность сетки, а, следовательно, и в теплостойкость такого рода ПКМ, вносит кремнийорганический компонент материалов А и В.

Для подтверждения этого приведем кривую ДМА для материала сравнения, не содержащего в своем составе кремнийорганического модификатора (рис. 4). Как видно из приведенных результатов, значение T_g материала сравнения составляет 120 °С, что значительно ниже, чем T_g материалов А и В, для которых значения равны 187,0 °С и 187,6 °С соответственно.

В заключение необходимо отметить, что оценить кинетику пост-отверждения материалов А и В по изменению содержания не прореагировавших смол в композитах не представляется возможным поскольку не выявлено значительных различий, отличающихся от ошибки измерения этого показателя для образцов со временем экспонирования от 4 до 24 ч.

На основании полученных результатов можно высказать следующие рекомендации, которые могут быть использованы в условиях промышленного производства деталей запорной арматуры, получаемых из материалов А и В:

– поскольку температура стеклования полимерных материалов характеризует переход от стеклообразного (твердого) состояния в высокоэластическое (деформируемое), и этот переход осуществляется в диапазоне до 20 °С от среднего значения T_g [15], то установленные в результате исследования показатели для отпрессованных материалов А и В, равные 83,6 °С и 130,1 °С соответственно, позволяют оценить диапазон температур «разъема пресса», при котором коробление и усадка

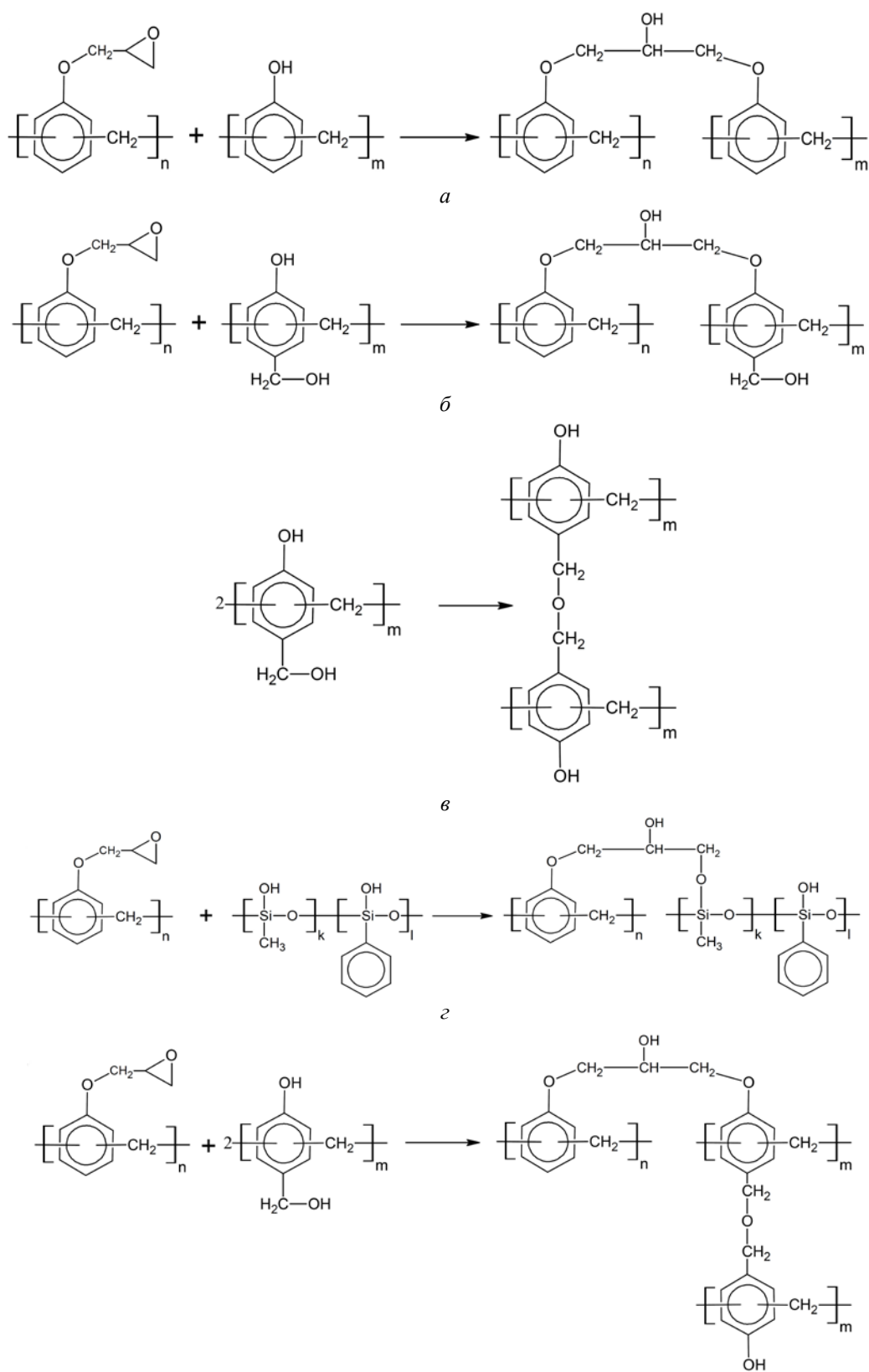


Рисунок 3 — Схемы реакций отверждения: *a* – эпоксиноволачной и новолачной смолы; *б* – эпоксиноволачной и резольной смолы; *в* – резольной смолы; *г* – эпоксиноволачной и кремнийорганической смолы; *д* – схема параллельных реакций отверждения эпоксиноволачной смолы и поликонденсации резольной смолы

Fig. 3 — Curing schemes of: *a* – epoxy-novolac resin and novolac resin; *б* – epoxy-novolac resin and resol resin; *в* – resol resin; *г* – epoxy-novolac resin and organosilicon resin; *д* – curing scheme of epoxy-novolac resin and polycondensation reaction scheme of resol resin

изделий будут минимальными, а именно, от 83,0 °C до 103,0 °C и от 130,0 °C до 150,0 °C для материалов А и В соответственно;

— следует осуществлять термообработку деталей из материалов А и В в течение 24 ч при температуре обработки 200,0 °C; при этом будет реализована стандартная температура эксплуатации деталей запорной арматуры не менее 150,0 °C; пост-отверждение для достижения максимальной температуры эксплуатации (не менее 180,0 °C) следует проводить в течение 32 ч при ступенчатом режиме обработки.

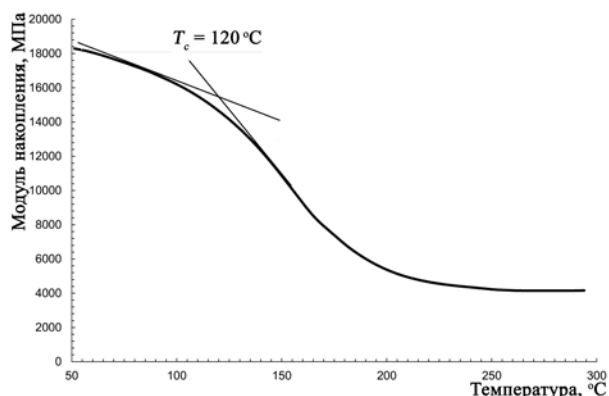


Рисунок 4 — Температурная зависимость модуля накопления для материала сравнения (не содержащего ГПФМС)

Fig. 4 — Storage modulus versus temperature for reference material (not containing hydroxyl-containing polyphenyl-methylsiloxane resin)

Выводы

1. С использованием метода ДМА установлено, что температуры стеклования (T_c) исходных, не термообработанных ПКМ, содержащих в своем составе новолачные (материал А) и резольные (материал В) компоненты, значительно отличаются друг от друга (83,6 °C и 130,1 °C соответственно). Определена динамика роста теплостойкости в зависимости от длительности пост-отверждения материалов. Отмечено, что в течение процесса термообработки различия в значениях T_c новолак-содержащих и резол-содержащих материалов нивелируются (187,0 °C при пост-отверждении в течение 32 ч при ступенчатом режиме обработки).

2. Выдвинуто предположение о преимущественном влиянии кремнийорганической компоненты изученных ПКМ на их теплостойкость после пост-отверждения.

3. На основании полученных данных сформулированы рекомендации по технологическим режимам термообработки композитных деталей запорной арматуры, которые могут быть использованы в условиях промышленного производства.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках договора между АО «НПО «СПЛАВ» и МГУ имени М. В. Ломоносова по теме «Разработка технологии изготовления термостойких и химически стойких композиционных компонентов

трубопроводов» согласно Постановлению Правительства РФ от 9 апреля 2010 г. № 218 «О мерах государственной поддержки развития кооперации российских высших учебных заведений и организаций, реализующих комплексные проекты по созданию высокотехнологичного производства». Договор № 02.G25.31.0169 от 01 декабря 2015 г.

Обозначения

ВЭЭН — виниловый эфир эпоксиноволачной смолы; ГПФМС — гидроксилсодержащая полифенилметилсилоксановая смола; ДМА — динамический механический анализ; ПКМ — полимерный композиционный материал; ЭН — эпоксиноволачная смола; ЭР — эпоксирезорциновая смола; ЭТФ — эпокситрифенольная смола; T_c , °C — температура стеклования.

Литература

- Dickenson T. C. *Valves, Piping, and Pipelines Handbook*. Oxford: Elsevier Advanced Technology, 1999, pp. 339–395.
- Schweitzer P. A. *Corrosion and Corrosion Protection Handbook*. New York: Marcel Dekker, 1989. P. 323–392.
- Уиллоуби Д. А. *Полимерные трубы и трубопроводы: справочник*. СПб.: Профессия, 2010. 488 с.
- Handbook of Composites* / edited by Lubin G. New York: Van Nostrand Reinhold Company, 1988, 488 p.
- Пат. RU №2260022. Эпоксидное связующее для армированных пластиков (варианты) и способ его получения (варианты) / Колганов В.И., Беккужев Н.Г., Кришнев Л.М., Егоренков И.А.; заявитель и патентообладатель Федеральное унитарное Государственное предприятие Производственное объединение АВАНГАРД. N 2002101669/04; заявл. 25.01.2002; опубл. 10.09.2005.
- Application JP 2000 226499, C08L 63/00, published on 2000, C.A., v.133, ref. 151764, applicant Hitachi Chem. Co., Ltd.
- Левицкая Л. Л. Эпоксидные композиты, стойкие в растворах азотной кислоты: дис. канд. тех. наук: 05.23.05. Иваново, 2011. 221 с.
- Кандырин Л. Б. Свойства эпоксидных композиций, модифицированных кремнийорганическими эфирами // *Известия вузов. Химия и химическая технология*. 2007. Т.50. № 3. С. 36–41.
- Русанова С. Н., Софьина С. Ю., Стоянов О. В. Влияние кремнийорганических модификаторов на структурные характеристики и эксплуатационные свойства полимеров // *Вестник Казанского технологического университета*. 2008. № 5. С. 85–89.
- Пат. 5965637A USA. Use of silicone-modified epoxy resins as sealing compound / Pfander W., Jennrich I., Spitz R., Koehler U., Schuler S.; current Assignee Robert Bosch GmbH; filing date 05.06.96; publication date 12.10.99. 4 p.
- ГОСТ Р 57739-2017. Национальный Стандарт Российской Федерации. Композиты полимерные. Определение температуры стеклования методом динамического механического анализа. Введ. 2018-02-01. М.: Стандартинформ, 2017. 19 с.
- ASTM D494-11. Standard Test Method for Acetone Extraction of Phenolic Molded or Laminated Products. 2011. 4 p.
- Hassanein J. Evaluation of Curing Reaction Kinetics of Epoxy Siloxane Hybrid Polymers: Thesis, Chemical Engineering. Helsinki, 2015. 63 p.
- Кноп А., Шейб В. Фенольные смолы и материалы на их основе. М.: Химия, 1983. 280 с.
- Бюллер К.-У. Тепло-и термостойкие полимеры: пер. с нем. М.: Химия, 1984. 1056 с.

References

- Dickenson T. C. *Valves, Piping, and Pipelines Handbook*. Oxford: Elsevier Advanced Technology, 1999, pp. 339–395.
- Schweitzer P. A. *Corrosion and Corrosion Protection Handbook*. New York: Marcel Dekker, 1989, pp. 323–392.

3. Willoughby D. A. *Polimernye truboy i truboprovody: spravochnik* [Plastic Piping Handbook]. Saint-Petersburg: Professiya, 2010. 488 p.
4. *Handbook of Composites* / edited by Lubin G. New York: Van Nostrand Reinhold Company, 1988. 488 p.
5. Kolganov V. I., e. a. Epoksidnoe svyazuyushhee dlya armirovannykh plastikov (varianty) i sposob ego polucheniya (varianty) [Epoxy binder for plastics reinforcement (variants) and preparation method (variants)]. Patent RF, no. 2260022, 2005.
6. Application JP 2000 226499, C08L 63/00, published on 2000, C.A., v.133, ref. 151764, applicant Hitachi Chem. Co., Ltd.
7. Levitskaya L. L. Epoksidnye kompozity, stojkie v rastvorakh azotnoj kisloty. Diss. kand. tech. nauk [Epoxy-composites resistant in nitric acid solutions. Cand. tech. sci. diss.]. Ivanovo, 2011. 221 p.
8. Kandyrin L. B. Svoystva epoksidnykh kompozitsiy, modifitsirovannykh kremnijorganicheskimi ehfirami [Epoxy compositions properties modified with organosilicone esters]. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenij Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya* [News of Higher Educational Institutions. Chemistry and Chemical Technology], 2007, V. 50, no. 3, pp.36–41.
9. Rusanova S. N., Sof'ina S. Y., Stoyanov O. V. Vliyanie kremniorganicheskikh modifikatorov na strukturnye kharakteristiki i ehkspluatatsionnye svoystva polimerov [Effect of organosilicone modifiers on the structural characteristics and performance properties of the polymers]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Kazan Technological University Bulletin], 2008, no. 5, pp. 85–89.
10. Pfander W., Jennrich I., Spitz R., Koehler U., Schuler S. Use of silicone-modified epoxy resins as sealing compound. Patent US, no. 5965637A, 1999.
11. GOST R 57739-2017. Natsional'nyj Standart Rossijskoj Federatsii. Kompozity polimernye. Opredelenie temperatury steklovaniya metodom dinamicheskogo mekhanicheskogo analiza [State Standard R 57739-2017. Polymer composites. Determination of glass transition temperature by dynamic mechanical analysis method]. Moscow, Standartinform Publ., 2017. 19 p.
12. ASTM D494-11. Standard Test Method for Acetone Extraction of Phenolic Molded or Laminated Products. 2011. 4 p.
13. Hassanein J. *Evaluation of Curing Reaction Kinetics of Epoxy Siloxane Hybrid Polymers: Thesis, Chemical Engineering*. Helsinki, 2015. 63 p.
14. Knop A., Shejb V. *Fenol'nye smoly i materialy na ikh osnove* [Phenolic resins and materials based on the resins]. Moscow: Chemistry, 1983. 280 p.
15. Buhler K.-U. *Teplo- i termostojkie polimery* [Heat- and thermal-resistant polymers]. Moscow: Chemistry, 1984. 1056 p.

Поступила в редакцию 04.07.2018

© Ю. Ю. Яковлев, А. А. Галигузов, Н. А. Тихонов, А. П. Малахо, С. В. Минчук, 2018