Журнал прикладной химии. 2020. Т. 93. Вып. 2

УДК 546.26, 543.57, 62-405.8

ВЛИЯНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ТЕРМОРЕАКТИВНОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ В СИСТЕМЕ РЕЗОЛЬНАЯ СМОЛА/ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ НА СВОЙСТВА ПИРОЛИЗАТОВ

© М. А. Хасков, Е. А. Давыдова, М. И. Валуева, С. Д. Синяков

Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП ВИАМ), 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17 E-mail: khaskov@mail.ru

> Поступила в Редакцию 28 мая 2019 г. После доработки 15 ноября 2019 г. Принята к публикации 14 декабря 2019 г.

Изучены свойства пиролизатов с развитой пористой структурой, получаемых в системе фенолформальдегидная резольная смола/этиленгликоль после стадий микрофазового разделения, индуцируемого полимеризацией (МРИП), доотверждения и пиролиза. Структура, образованная на стадии МРИП, определяется реакционной способностью термореактивной составляющей. С увеличением скорости отверждения резольной составляющей размеры макропор уменьшаются при одинаковой температуре МРИП, суммарный объем мезопор увеличивается. Повышение скорости отверждения приводит к увеличению интенсивности сегрегации и уменьшению степени сегрегации микрофазового разделения. Образцы после пиролиза представляют собой рентгеноаморфный материал с небольшими включениями кристаллической фазы графита.

Ключевые слова: углеродная пористая матрица; микрофазовое разделение, индуцируемое полимеризацией; термический анализ; электронная микроскопия; термопорометрия; рентгенографический анализ DOI: 10.31857/S0044461820020073

Получение пористых углеродных матриц с повышенными транспортными свойствами является важной и актуальной задачей в связи с возможностью их использования как для получения легковесных углерод-углеродных композиционных материалов (УУКМ), так и для получения керамоматричных композиционных материалов (ККМ) [1–3] методом реактивной инфильтрации карбидообразующим расплавом [4]. Конструкции из УУКМ и ККМ находят широкое применение в различных отраслях промышленности, в частности таких высокотехнологичных, как авиационная, ракетно-космическая, судостроительная и радиоэлектронная отрасли, двигателестроение, атомный энергопромышленный комплекс и др. Известно несколько методов получения пористых углеродных структур, например, темплатный синтез [5, 6], использование термореактивных полимеров и порообразующих органических соединений [7], предварительное интеркалирование в углеродную

структуру карбидообразующих элементов с последующим карбидообразованием [8] и др.

Одним из удобных методов получения углеродной матрицы с развитой пористой структурой является микрофазовое разделение в системах термореактивная полимерная композиция/низкомолекулярная инертная добавка; последняя удаляется из системы при последующем доотверждении и пиролизе с образованием пор [9]. Данный подход позволяет контролировать пористую структуру путем варьирования условий стадии микрофазового разделения, например, изменением температуры [10]. Система фенолформальдегидная смола/этиленгликоль достаточно часто используется для получения пористых углеродных матриц, поскольку фенолформальдегидные смолы характеризуются высоким выходом коксового остатка, тогда как использование этиленгликоля как порообразователя позволяет в широких интервалах контролировать характеристики получаемой пористой структуры. Например, форму образуемых пор можно изменять, помещая образец на стадии микрофазового разделения во внешнее электромагнитное поле [11]. Размер пор можно варьировать как изменением температуры [12], так и введением различных добавок [13]. Например, в работе [13] показано, что добавление FeCl₂ в систему фенолформальдегидная смола/этиленгликоль позволяет увеличивать размеры образуемых пор, причем распределение пор по размерам становится более равномерным. Соотношение фенолформальдегидная смола/этиленгликоль также влияет на размеры образуемых пор [12, 14]. В работе [10] методом математического моделирования показано, что размеры пор в системе фенолформальдегидная смола/этиленгликоль будут определяться кинетикой отверждения термореактивной составляющей. Например, увеличение скорости отверждения фенолформальдегидной составляющей при повышении температуры приводит к уменьшению размеров пор [10]. В то же время изменение в определенных интервалах концентрации катализатора поликонденсации термореактивной составляющей не влияет на размеры образуемых пор [12]. В литературе не было найдено исследований по возможности контролирования процессов порообразования в системе фенолформальдегидная смола/этиленгликоль посредством изменения реакционной способности термореактивной составляющей, тогда как такая возможность дает преимущества получения различных пористых структур при одинаковых температурно-временных режимах.

Целью данной работы являлось изучение влияния реакционной способности фенолформальдегидной резольной составляющей в порообразующей системе на основе этиленгликоля на пористую структуру образцов, полученных после последовательных стадий микрофазового разделения, индуцируемого полимеризацией, доотверждения и пиролиза.

Экспериментальная часть

Для приготовления термореактивной составляющей порообразующей композиции использовали фенол (99%, Acros Organics), *мета*-крезол (99%, Acros Organics), *пара*-крезол (99%, Acros Organics) и параформальдегид (90%, Acros Organics). Резольные смолы синтезировали с использованием гидроксида натрия в качестве катализатора. Синтез резольных смол проводили при температуре 65°C до достижения значения коэффициента преломления, равного 1.58 [15–17]. В работе синтезировали три типа резольных смол, обозначаемые в дальнейшем как

ФФ, мКФ и пКФ, причем для получения резольной смолы ФФ использовали только фенол, а для получения смол мКФ и пКФ 30 мол% фенола заменяли на мета- и пара-крезол соответственно. Для получения порообразующей композиции 1 мас. ч. резольной смолы смешивали с 1 мас. ч. порообразователя (этиленгликоль, 99+%, Acros Organics) и 0.1 мас. ч. катализатора низкотемпературной поликонденсации (пара-толуолсульфохлорид, 99+%, Acros Organics). Полученные композиции маркировали как ФФЭТ, мКФЭТ и пКФЭТ для образцов, полученных на основе резольных смол ФФ, мКФ и пКФ соответственно. Стадии микрофазового разделения, индуцируемого полимеризацией, проводили при 60°С в течение 8 ч. Доотверждение и пиролиз проводили при 180°С в течение 6 ч и 1000°С в течение 1 ч соответственно. Исследования проводили на следующем оборудовании (при следующих условиях): синхронный термический анализатор Netzsch STA 449 F3 Jupiter (динамическая атмосфера азота 70 мл мин⁻¹, скорость нагревания 5 и 10 град·мин⁻¹, тигли высокого давления, корундовые тигли), прибор термомеханического анализа ТМА 402 F1 Hyperion (динамическая атмосфера азота 70 мл·мин⁻¹, скорость нагревания 5 град мин⁻¹), лабораторный гель-таймер GelNorm (масса исследуемого вещества 12 г), растровый электронный микроскоп Zeiss EVO MA.

Для определения распределения мезопор по размерам использовали метод термопорометрии, который основан на понижении температуры плавления жидкости при уменьшении размера пор, которые она занимает. В случае использования дистиллированной воды в качестве рабочей жидкости зависимость размера пор от понижения температуры плавления кристаллической фазы может быть описана уравнением Гиббса–Томсона [18]:

$$R = 0.8 + \frac{K}{(T_0 - T_{\rm m})},\tag{1}$$

где R — радиус поры (нм), $T_{\rm m}$ и T_0 — температуры плавления льда внутри и снаружи поры соответственно, K — константа (для данного случая K = 52 нм·°С). Исследуемые методом термопорметрии образцы помещали в алюминиевые тигли, куда добавлялся двукратный по отношению к образцу избыток бидистиллированной воды. Тигель с образцом и водой герметично завальцовывали на прессе методом «холодной сварки» и оставляли при комнатной температуре на ночь. Перед измерениями тигли с образцами охлаждались в приборе до температуры -30°C со скоростью 5 град мин⁻¹. Термопорометрию проводили на дифференциальном сканирующем калориметре Netzsch DSC 204 F1 (динамическая атмосфера аргона 70 мл·мин⁻¹, скорость нагревания 1 град·мин⁻¹, герметичные алюминиевые тигли).

Рентгеновский дифракционный анализ проводили на порошковом рентгеновском дифрактометре Rigaku MiniFlex 600, излучение $Cu_{K_{\alpha}}$. Размеры областей когерентного рассеяния рентгеновского излучения вдоль кристаллографической оси *C* и вдоль кристаллографической оси *A* графита рассчитывали по уравнению Шеррера–Селякова [8] из 002 и 101 рефлексов графитовой фазы соответственно. Межплоскостное расстояние и степень турбостратности фазы графита рассчитывали из уравнения Вульфа–Брэгга и уравнения Бэкона соответственно.

Плотность образцов измеряли путем взвешивания на воздухе и в различных жидких средах: для образцов плотностью менее 1 г·см⁻³ в гексане, для образцов плотностью выше 1 г·см⁻³ в дистиллированной воде. Относительную пористость рассчитывали на основании плотности отвержденных и пиролизованных резольных смол.

Обсуждение результатов

Исследования с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии (рис. 1, табл. 1) проводили в тиглях высокого давления для предотвращения потери массы при нагревании, обусловленной низкомолекулярными продуктами поликонденсации и этиленгликолем. При исследованиях образцов, отверждающихся с потерей массы, на термограммах фиксируются артефакты, затрудняющие интерпретацию результатов [19].

Частичная замена фенола другими его производными на стадии синтеза резольных смол приводит к изменению реакционной способности порообразующих композиций, что сказывается на изменении



Рис. 1. Термограммы отверждения порообразующих композиций.

Композиция на основе резольной смолы; синтезированной из фенола: 1 — с частичным замещением *мета*-крезолом, 2 — без замещения, 3 — с частичным замещением *пара*-крезолом.

значений температур начала, окончания и максимума пика экзотермического эффекта, а также теплового эффекта реакции. Замена фенола мета-крезолом приводит к ускорению реакции отверждения (уменьшению значений характеристических температур экзотермического пика) и понижению времени гелеобразования, замена фенола пара-крезолом — к замедлению реакции отверждения. Изменение скорости реакции при использовании крезолов может быть связано с положительным индуктивным эффектом метильной группы в крезолах. Так, в случае мета-крезола действие положительного индуктивного эффекта ускоряет электрофильное присоединение в орто-и пара-положения фенольного кольца, что является основным механизмом отверждения фенолформальдегидных смол. При использовании пара-крезола индуктивный эффект становится несогласованным с действием гидроксильной группы и замедляет реакцию отверждения. Изменение значений теплоты реакции при частичной замене фенола его производными

Таблица 1

Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии отверждения и время гелеобразования полученных порообразующих композиций на основе резольных смол, этиленгликоля и *пара*-толуолсульфохлорида

		Тепловой			
Порообразующая композиция на основе	экстраполированного начала эффекта <i>Т</i> _Н	максимума пика T_{Π}	экстраполированного окончания эффекта <i>Т</i> _{ОК}	эффект реакции <i>Q</i> , Дж·г ^{−1}	
Резольной смолы на основе фенола, ча-	74 ± 1	109 ± 1	149 ± 1	123 ± 6	
стично замещенного мета-крезолом					
Резольной смолы на основе фенола без	76 ± 1	109 ± 1	169 ± 1	149 ± 7	
замещения					
Резольной смолы на основе фенола, ча- стично замещенного <i>пара</i> -крезолом	77 ± 1	115 ± 1	186 ± 1	122 ± 6	

может быть связано с разными степенями конденсации резольных смол на стадии их синтеза, так как критерием остановки синтеза являлось достижение определенного коэффициента преломления.

В исследуемой системе термореактивная резольная смола/инертный низкомолекулярный порообразователь (этиленгликоль) наблюдается явление микрофазового разделения, индуцируемого полимеризацией [20]. Выделяемый на стадии микрофазового разделения в отдельную фазу низкомолекулярный порообразователь при последующих стадиях доотверждения и пиролиза удаляется, оставляя пустоты и, таким образом, формируя пористую структуру. Можно предположить, что структурная морфология, образуемая вследствие микрофазового разделения в данной системе, определяется в основном двумя факторами: термодинамическим, т. е. изменением термодинамических параметров взаимной растворимости компонентов в процессе отверждения реактопласта [21], и кинетическим [22], т. е. скоростью отверждения термореактивной составляющей и замедлением процессов массопереноса по мере увеличения ее степени превращения. Вязкоэластичный вклад, который может оказывать существенное влияние на микрофазовое разделение в системе термореактивный/термопластичный полимер, для данной системы, возможно, не играет существенной роли, поскольку он обусловлен в основном существенным различием молекулярной динамики компонентов (значительным различием температуры стеклования) [23]. Согласно [24] первичная морфология, формирующаяся вследствие микрофазового разделения, образуется до протекания в системе процессов гелеобразования или витрификации (застекловывания термореактивной составляющей [25]). При этом, однако, отмечается, что вторичные процессы микрофазового разделения могут происходить в *золь*-фракции и после гелеобразования [24]. Значения времени гелеобразования исследуемых порообразующих композиций, полученных на основе различных резольных смол, представлены в табл. 2.

Частичная замена фенола крезолами приводит к изменению времени гелеобразования, причем при использовании *мета*-крезола время гелеобразования уменьшается, тогда как использование *пара*-крезола приводит к увеличению времени гелеобразования. Полученные результаты в приближении одинаковой степени превращения при гелеобразовании для исследуемых композиций согласуются с данными ДСК и свидетельствуют об изменении кинетики поликонденсации резольной смолы, обусловленном, как было предположено, положительным индуктивным эффектом метильной группы в фенольном кольце.

Стоит отметить, что согласно [26] при проведении стадии микрофазового разделения в течение времени, равного времени гелеобразования, сформированный фенолформальдегидный каркас неустойчив к пиролизу, и образуемая пористая структура «схлопывается» при повышенных температурах. В связи с этим время стадии микрофазового разделения было выбрано равным 8 ч, что не менее чем трехкратно превышает время гелеобразования для исследованных порообразующих композиций при выбранной температуре (60°С).

Таблица 2

Характеристики порообразующих композиций на основе резольных смол, этиленгликоля и *пара*-толуолсульфохлорида при проведении стадии микрофазового разделения, индуцируемого полимеризацией

Порообразующая композиция на основе	Время гелеобразования, мин, при температуре °С			Потеря массы на стадии микрофазового разделения	Остаточная масса после стадии микрофазового разделения и доотверждения при 180°С в течение	
	50	60	70	$\Delta m_{\rm MPUII},*\%$	6 ч <i>m</i> _{остаток} ,** %	
Резольной смолы на основе фенола, ча- стично замещенного <i>мета</i> -крезолом	113 ± 2	42 ± 2	11 ± 2	5.9 ± 0.3	53.9 ± 0.9	
Резольной смолы на основе фенола без за- мещения	220 ± 2	66 ± 2	20 ± 2	5.3 ± 0.3	60.3 ± 0.9	
Резольной смолы на основе фенола, ча- стично замещенного <i>пара</i> -крезолом			64 ± 2	4.6 ± 0.3	69.1 ± 0.9	

* Потеря массы на стадии МРИП.

** Остаточная масса после стадии МРИП и доотверждения при 180°С в течение 6 ч.

Стоит отметить, что в процессе стадии микрофазового разделения наблюдается выделение в отдельную фазу прозрачного осадка, что может быть смесью этиленгликоля и низкомолекулярных продуктов поликонденсации резольной смолы (молекул воды и т. д.). Можно отметить, что количество выделяемого диатомного спирта и низкомолекулярных продуктов поликонденсации обратно пропорционально скорости отверждения термореактивной составляющей (табл. 1 и 2).

После проведения стадий микрофазового разделения образцы доотверждались при 180°С в течение 6 ч, что сопровождалось уменьшением массы за счет удаления как продуктов поликонденсации, так и этиленгликоля (температура кипения чистого этиленгликоля равна 197.3°С, тогда как температура кипения смеси этиленгликоля понижается по мере увеличения содержания воды). Можно отметить, что с увеличением скорости отверждения термореактивной составляющей порообразующей композиции количество твердого остатка уменьшается (табл. 1 и 2). Таким образом, можно предположить, что с увеличением реакционной способности термореактивной составляющей процессы микрофазового разделения при одной и той же температуре происходят более интенсивно, и фаза, обогащенная фенолформальдегидной смолой, имеет в своем составе меньшее количество этиленгликоля. В терминах, описывающих процессы микрофазового разделения, индуцируемого полимеризацией, наблюдаемые явления, возможно,

свидетельствуют об увеличении интенсивности сегрегации микрофазового разделения [27] с повышением реакционной способности термореактивной составляющей порообразующей композиции.

После доотверждения образцы нагревались в инертной атмосфере по температурно-временному режиму, предложенному ранее на основе термокинетических расчетов [9]. Необходимость выбора режима обусловлена асимбатным изменением массы и усадкой образца, что приводит к флуктуирующему изменению его плотности при пиролизе при равномерном нагреве. Проведение пиролиза в условиях выбранного температурного режима позволяет поддерживать относительно равномерное изменение плотности [9]. Микроструктура полученных образцов представлена на рис. 2.

Увеличение реакционной способности термореактивной составляющей при одинаковой температуре стадии микрофазового разделения приводит к уменьшению размеров видимых макропор. В терминах, описывающих процессы микрофазового разделения, индуцируемого полимеризацией, наблюдаемые явления, возможно, свидетельствуют об уменьшении степени сегрегации микрофазового разделения [27] с повышением реакционной способности термореактивной составляющей порообразующей композиции. На рис. 3 представлены термограммы нагревания пиролизованных образцов после их насыщения при комнатной температуре дистиллированной водой с последующим охлаждением до -30° С.



Рис. 2. Микроструктура образцов, полученных после пиролиза порообразующих композиций. Композиция на основе резольной смолы, синтезированной из фенола; *a* — частично замещенного *мета*-крезолом, *б* — без замещения, *в* — частично замещенного *пара*-крезолом.



Рис. 3. Термограммы термопорометрии образцов, полученных после пиролиза порообразующих композиций. Композиция на основе резольной смолы, синтезированной из фенола: 1 — частично замещенного *мета*-крезолом, 2 — без замещения, 3 — частично замещенного *пара*-крезолом; 4 — на основе бидистиллированной воды.

Для получения дифференциальной кривой распределения объема пор по их радиусу использовали уравнение [21]

$$\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}r} = \frac{\frac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}t} (T)KR^2}{\rho(T)\Delta H(T)\beta m(R-0.8)^4} , \qquad (2)$$

где dq/dt(T) — величина теплового потока при температуре *T*; *K* — константа, равная 52 нм·°C; *R* радиус пор, рассчитанный по уравнению (1); $\rho(T)$ плотность льда при температуре *T*; $\Delta H(T)$ — теплота плавления льда при температуре *T*; β — скорость нагревания (для данного случая равная 1 град·мин⁻¹); *m* — масса сухого пористого материала. Для получения интегральной кривой распределения пор по их радиусу использовали уравнение

$$V = \int_{R_o}^{R_x} \frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}r} \,\mathrm{d}r,\tag{3}$$

где dV/dr — отношение приращения объема поры к приращению радиуса поры, рассчитанному по уравнению (2); R_0 — радиус пор, равный 5 нм; R_X — радиус пор, равный 300 нм.

Использование порообразующей добавки приводит к существенному увеличению пор, причем химико-технологический процесс их получения можно проводить в строго контролируемых условиях. Так, в случае использования порообразующей композиции на основе смолы мКФ удается повысить пористость практически на порядок (рис. 4, кривые 1 и 4). Реакционная способность термореактивной составляющей порообразующей композиции также влияет на распределение мезопор (от 2 до 50 нм) и макропор (свыше 50 нм). Так, если термореактивная составляющая обладает повышенной реакционной способностью (композиция мКФЭТ), совокупный объем мезопор увеличивается, тогда как количество видимых макропор из данных растровой электронной микроскопии (рис. 2, *a*), наоборот, уменьшается. В случае пониженной реакционной способности термореактивной составляющей наблюдается обратная зависимость. Следует отметить, что повышение реакционной способности термореактивной составляющей за счет увеличения температуры отверждения в процессе микрофазового разделения приводит к аналогичным результатам [26]. Несмотря на то что



Рис. 4. Дифференциальные (*a*) и интегральные (*б*) кривые распределения пор по размерам образцов, полученных после пиролиза порообразующих композиций.

Композиция на основе резольной смолы, синтезированной из фенола: 1 — частично замещенного *мета*-крезолом, 2 — без замещения, 3 — частично замещенного *пара*-крезолом; 4 — образец, полученный после пиролиза отвержденной смолы мКФ.

1		1	1	1	1 0	
Пиролизованный об- разец	Плотность ρ, г·см ⁻³	Относительная пористость π, %	Область когерентного рассеяния вдоль оси <i>С</i> графита ОКРС, нм	Область когерентного рассеяния вдоль оси <i>А</i> графита ОКРА, нм	Межплоскостное расстояние <i>d</i> _{L-L} , нм	Степень турбостратности <i>P</i> , %
Резольная смола на основе фенола без замещения	1.4 ± 0.1		25 ± 3	28 ± 3	0.339 ± 0.001	60 ± 10
Порообразующая ком- позиция на основе резольной смолы из фенола без замеще- ния	0.9 ± 0.1	37 ± 4	Нет данных	Нет данных	Нет данных	
Резольная смола на основе фенола с ча- стичным замещени- ем фенола <i>мета</i> -кре- золом	1.5 ± 0.1		27 ± 3	27 ± 3	0.339 ± 0.001	60 ± 10
Порообразующая ком- позиция на основе резольной смолы из фенола с частичным замещением фенола <i>мета</i> -крезолом	0.9 ± 0.1	38 ± 4	39 ± 3	30 ± 3	0.340 ± 0.001	78 ± 8

Таблица 3 Свойства пиролизованных образцов на основе резольных смол и порообразующих композиций

композиция пКФЭТ обладает наименьшей реакционной способностью (наибольшее время гелеобразования, табл. 2), совокупный объем мезопор пиролизованных образцов для данной композиции выше, чем для образца с большей реакционной способностью на основе чистой резольной смолы ФФ (композиция ФФЭТ). Наблюдаемые явления могут быть связаны с образованием структурных дефектов фенолформальдегидной полимерной матрицы на основе монозамещенных фенолов по сравнению с незамещенным фенолом.

Измерения плотности показали, что использование порообразующей добавки приводит к уменьшению плотности пиролизованных образцов по сравнению с соответствующими резольными смолами примерно на 40%, что объясняется образованием суммарной относительной пористости порядка 37 ± 4% (табл. 3).

Согласно данным рентгенографических исследований образцы после пиролиза представляют собой рентгеноаморфный материал с небольшими включениями кристаллической фазы графита. Пиролиз резольных смол приводит к получению областей когерентного рассеяния кристаллической фазы порядка 27 ± 4 нм со степенью турбостратности, характеризующей дефектность чередования графеновых слоев, порядка 60 ± 10%. Использование порообразующей добавки приводит к увеличению областей когерентного рассеяния кристаллической графитовой фазы, но степень ее дефектности (степень турбостратности) увеличивается.

Таким образом, показана возможность получения углеродной матрицы-прекурсора с различной пористостью и, следовательно, транспортными свойствами для последующих процессов, например, реактивной инфильтрации карбидообразующим расплавом. Стоит отметить, что при использовании в данном случае армирующего наполнителя из углеродного волокна он должен быть защищен интерфазным покрытием, устойчивым к карбидообразованию [28], например интерфазным покрытием на основе Si–C–N [29].

Выводы

Показана возможность формирования различной макро- и мезопористой структуры углеродных матриц с помощью варьирования реакционной способности резольной составляющей порообразующих композиций, в которых наблюдаются процессы микрофазового разделения, индуцируемого полимеризацией. Показано, что с увеличением скорости отверждения термореактивной составляющей размеры макропор уменьшаются, тогда как суммарный объем мезопор увеличивается, что соответствует увеличению интенсивности сегрегации и уменьшению степени сегрегации микрофазового разделения. Пиролиз образцов приводит к образованию рентгеноаморфного материала с небольшими включениями кристаллической фазы графита, причем использование порообразующей добавки приводит к увеличению их областей когерентного рассеяния при увеличении степени их дефектности (турбостратности).

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 17-03-01163.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Хасков Максим Александрович, к.х.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0003-1254-6054

Давыдова Елена Анатольевна, к.т.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0001-6102-5584

Валуева Мария Игоревна, к.т.н., ORCID: https:// orcid.org/0000-0001-9659-9377

Синяков Станислав Дмитриевич, ORCID: https:// orcid.org/0000-0002-0101-9059

Список литературы

- Доспехи для «БУРАНА». Материалы и технологии ВИАМ для МКС «ЭНЕРГИЯ-БУРАН» / Под ред.
 Е. Н. Каблова. М.: Фонд «Наука и жизнь», 2013.
 С. 70–79.
- [2] Каблов Е. Н., Гращенков Д. В., Исаева Н. В., Солнцев С. С., Севастьянов В. Г. Высокотемпературные конструкционные композиционные материалы на основе стекла и керамики для перспективных изделий авиационной техники // Стекло и керамика. 2012. Т. 4. С. 7–11 [Kablov E. N., Grashchenkov D. V., Isaeva N. V., Solntsev S. S., Sevast'yanov V. G. Glass and ceramics based high-temperature composite materials

for use in aviation technology // Glass and Ceramics. 2012. V. 69. N 3–4. P. 109–112.

https://doi.org/10.1007/s10717-012-9425-1].

- [3] Каблов Е. Н., Гращенков Д. В., Исаева Н. В., Солнцев С. С. Перспективные высокотемпературные керамические композиционные материалы // Рос. хим. журн. 2010. Т. 54. № 1. С. 20–24.
- [4] Прокофьев В. А., Сорокин О. Ю., Ваганова М. Л., Лебедева Ю. Е. Высокотемпературный материал с градиентной структурой, полученный методом жидкофазной инфильтрации расплава // Тр. ВИАМ: Электрон. науч.-техн. журн. 2018. № 11. Ст. 06. https://doi.org/10.18577/2307-6046-2018-0-11-45-53
- [5] Nam G., Choi S., Byun H., Rhym Y.-M., Shim S. E. Preparation of macroporous carbon foams using a polyurethane foam template replica method without curing step // Macromol. Res. 2013. V. 21. N 9. P. 958– 964. https://doi.org/10.1007/s13233-013-1114-6
- [6] Nishihara H., Mukai S. R., Tamon H. Preparation of resorcinol-formaldehyde carbon cryogel microhoneycombs // Carbon. 2004. V. 42. P. 885–901. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.01.075
- [7] Horikawa T., Ogawa K., Mizuno K., Hayashi J., Muroyama K. Preparation and characterization of the carbonized material of phenol–formaldehyde resin with addition of various organic substances //Carbon. 2003. V. 41. P. 465–472. https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00352-4
- [8] Хасков М. А., Маклаков С. С., Филенко Д. Г., Ступникова Т. В., Авдеев В. В. Карбидообразование в интеркалированном соединении графита с литием состава LiC₁₂ // Вестн. Москов. ун-та. Сер. 2. Химия. 2006. Т. 47. № 5. С. 323–326.
- [9] Хасков М. А., Шестаков А. М., Синяков С. Д., Сорокин О. Ю., Гуляев А. И., Зеленина И. В. Термокинетические исследования формирования углеродной матрицы — прекурсора для реактивной инфильтрации расплавом // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2018. Т. 61. № 11. С. 31–37. https:// doi.org/10.6060/ivkkt.20186111.3y
- [10] Zhang G., Liu G., Shi Z., Qiao G. Dynamics of spinodal decomposition coupled with chemical reaction in thermosetting phenolformaldehyde resinbased solutions and its application in monolithic porous materials // RSC Adv. 2014. V. 4. P. 7068– 7078. https://doi.org/10.1039/c3ra46490c
- [11] Zhang G., Qiao G. Polymerization-induced spinodal decomposition of ethylene glycol/phenolic resin solutions under electric fields // J. Chem. Phys. 2013.
 V. 139. N 13. P. 134903 (1–8). http://dx.doi.org/10.1063/1.4822295
- [12] Zhang G., Xiao Z., Qiao G. Preparation and mechanism of interconnected mesoporous carbon monoliths from phenolic resin/ethylene glycol mixtures // Key Eng.

Mater. 2012. V. 512-515. P. 403-406. https://doi. org/10.4028/www.scientific.net/KEM.512-515.403

- [13] Wu X., Zhu Y., Pei B., Cai P., Huang Z. Effect of FeCl₂ on the pore structure of porous carbon obtained from phenol formaldehyde resin and ethylene glycol // Mater. Lett. 2018. V. 215. P. 50-52. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.12.049
- [14] Xu S., Qiao G., Wang H., Li D., Lu T. Preparation of mesoporous carbon derived from mixtures of phenolformaldehyde resin and ethylene glycol // Mater. Lett. 2008. V. 62. N 21-22. P. 3716-3718. http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2008.04.0
- [15] Phenolic resins. Chemistry, applications, standardization, safety and ecology / Eds A. Gardziella, L. A. Pilato, A. Knop. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2000. P. 87-89.
- [16] Monni J., Alvila L., Pakkanen T. T. Structural and physical changes in phenol-formaldehyde resol resin as a function of the degree of condensation of the resol solution // Ind. Eng. Chem. 2007. V. 46. P. 6916-6924. https://doi.org/10.1021/ie070297a
- [17] Pat. US 6013689 (publ. 2000). Method for making closed-cell phenolic resin foam, foamable composition, and closed-cell phenolic resin foam.
- [18] Riikonen J., Salonen J., Lehto V.-P. Utilising thermoporometry to obtain new insights into nanostructured materials - Review part 2 // J. Thermal Anal. Calorim. 2011. V. 105. P. 823-830. https://doi.org/10.1007/s10973-011-1337-8
- [19] Сатдинов Р. А., Истягин С. Е., Вешкин Е. А. Анализ температурно-временных параметров режимов отверждения ПКМ с заданными характеристиками // Тр. ВИАМ: Электрон. науч.-техн. журн., 2017. № 3. Ст. 09. http://dx.doi.org/10.18577/2307-6046-2017-0-3-9-9

[20] Розенберг Б. А. Микрофазовое разделение в

- отверждающихся многокомпонентных полимеролигомерных системах // Рос. хим. журн. 2001. T. XLV. № 5–6. C. 23–31.
- [21] Martinez I., Martin M.D., Eceiza A., Oyanguren P., Mondragona I. Phase separation in polysulfonemodified epoxy mixtures. Relationships between curing conditions, morphology and ultimate behavior // Polymer. 2000. V. 41. P. 1027–1035. http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00238-4
- [22] Peng L., Cui J., Li S. Studies on the phase separation of a polyetherimidemodified epoxy resin. Kinetic effect on the phase separation mechanism of a blend at different cure rates // Macromol. Chem. Phys.

2000. V. 201. P. 699-704. https://doi.org/10.1002/ (SICI)1521-3935(20000301)201:6<699::AID-MACP699>3.0.CO;2-Z

[23] Wang M., Yu Y., Wu X., Li S. Polymerization induced phase separation in poly(ether imide)-modified epoxy resin cured with imidazole // Polymer. 2004. V. 45. P. 1253-1259.

https://doi.org/10.1016/j.polymer.2003.12.037

- [24] Swier S., Van Mele B. In situ monitoring of reactioninduced phase separation with modulated temperature DSC: Comparison between high-Tg and low-Tg modifiers // Polymer. 2003. V. 44. P. 2689-2699. https://doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00138-1
- [25] Хасков М. А. Использование методов термического анализа для построения диаграмм изотермических превращений термореактивных связующих // Высокомолекуляр. соединения. 2017. T. 59Б. № 1. C. 37–48 [Khaskov M. A. The using of thermal analysis methods for the construction of isothermal transformation diagrams of thermosets // Polym. Sci. Ser. B. 2017. V. 59. N 1. P. 51-61. https:// doi.org/10.1134/S1560090417010080].
- [26] Khaskov M. A., Gulyaev A. I., Sinyakov S. D., Ponomarenko S. A. The using of thermal analysis methods for study of pore formation in the system resol phenol-formaldehyde resin - ethylene glycol p-toluenesulfonyl chloride // Mater. Chem. Phys. 2019. V. 233. P. 236-241. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.05.060
- [27] Oh J., Rey A. D. Computational simulation of polymerization-induced phase separation under a temperature gradient // Computat. Theoret. Polym. Sci. 2001. V. 11. P. 205-217. https://doi.org/10.1016/S1089-3156(00)00013-1
- [28] Валуева М. И., Зеленина И. В., Хасков М. А., Гуляев А. И. Подготовка углеродного волокна к нанесению интерфазного покрытия для композиционных материалов с керамической матрицей // Тр. ВИАМ: Электрон. науч.-техн. журн. 2017. № 10. Ст. 09.

https://doi.org/10.18577/2307-6046-2017-0-10-9-9

[29] Khaskov M. A., Shestakov A. M., Sorokin O. Yu., Gulyaev A. I., Davydova E. A., Sulyanova E. A., Sinyakov S. D., Valueva M. I., Zelenina I. V. The formation of Si-C-N interfacial coating on carbon fibers // Mater. Today: Proceedings. 2018. V. 5. N 12 (3). P. 26046-26051.

https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.08.027