

**ТЕРМОКИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФОРМИРОВАНИЯ УГЛЕРОДНОЙ МАТРИЦЫ - ПРЕКУРСОРА ДЛЯ РЕАКТИВНОЙ ИНФИЛЬТРАЦИИ РАСПЛАВОМ****М.А. Хасков, А.М. Шестаков, С.Д. Синяков, О.Ю. Сорокин, А.И. Гуляев, И.В. Зеленина**

Максим Александрович Хасков\*, Алексей Михайлович Шестаков, Станислав Дмитриевич Синяков, Олег Юрьевич Сорокин, Артем Игоревич Гуляев, Ирина Викторовна Зеленина

Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов (ВИАМ), ул. Радио, 17, Москва, Российская Федерация, 105005

E-mail: khaskov@mail.ru\*, alexej-85@mail.ru, s-sinyakov1989@mail.ru, os1981@list.ru, artem\_fl@mail.ru, izelenina@yandex.ru

*Методами термического анализа и термокинетики исследовано формирование углеродной матрицы прекурсора для реактивной инфильтрации расплавом. Показано, что органическая порообразующая добавка (этиленгликоль) замедляет экзотермическую реакцию отверждения фенолформальдегидной смолы, тогда как добавление катализатора (толуолсульфохлорида) позволяет провести процессы гелеобразования полимерной матрицы до начала выделения низкомолекулярных продуктов. Установлено, что гелеобразование происходит без существенной потери массы исходной композиции, при этом исчезает экзотермический эффект отверждения, наблюдаемый в диапазоне температур от 50 до 100 °С. Время гелеобразования в системе, которое при 60 °С составило 47 мин, было выбрано как необходимое время структурообразования, обусловленное микрофазовым разделением, индуцируемым полимеризацией. Доотверждение термореактивной матрицы при температуре 180 °С в течение 3 ч сопровождается удалением около 67 мас.% порообразующей добавки и уменьшением плотности на 32 %. Пиролиз отверждённой композиции сопровождается как потерей массы, так и химической усадкой, причём максимальная скорость потери массы наблюдается при температурах на 20-40 °С выше, чем для максимальной скорости усадки. Наблюдаемые закономерности приводят к пошаговому изменению плотности с её локальным увеличением вследствие превалирования процессов, сопровождающихся усадкой, и уменьшением вследствие превалирования потери массы. Процессы пиролиза матрицы с порообразователем приводят к получению материала с плотностью на 2-5 % выше, чем плотность исходной композиции. Использование метода термокинетики позволило предложить режим отверждения, минимизирующий локальное уменьшение плотности, что может быть использовано для получения образцов с требуемым распределением объема пор по радиусам. На основании полученных данных сделано предположение о том, что для получения из исследуемой композиции матрицы с развитой системой пор необходимо использовать армирующий каркас, не подверженный усадке в исследованном температурном диапазоне, но обладающий адгезией к продуктам пиролиза.*

**Ключевые слова:** реактивная инфильтрация расплавом, углеродная матрица – прекурсор, фенолформальдегидные смолы, развитая пористая структура, микрофазовое разделение индуцируемое полимеризацией, термический анализ, термокинетика

## THERMO-KINETIC STUDIES FOR FORMATION OF CARBON MATRIX - PRECURSOR FOR REACTIVE MELT INFILTRATION

M.A. Khaskov, A.M. Shestakov, S.D. Sinyakov, O.Yu. Sorokin, A.I. Gulyaev, I.V. Zelenina

Maxim A. Khaskov\*, Alexey M. Shestakov, Stanislav D. Sinyakov, Oleg Yu. Sorokin, Artem I. Gulyaev, Irina V. Zelenina

All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials, Radio st., 17, Moscow, 105005, Russia

E-mail: khaskov@mail.ru\*, alexej-85@mail.ru, s-sinyakov1989@mail.ru, os1981@list.ru, artem\_f1@mail.ru, izelenina@yandex.ru

*The formation of carbon matrix precursors for reactive melt infiltration was studied by thermal analysis and thermokinetics. It was shown, that pore-forming agent (ethylene glycol) slows down the exothermal reaction of phenol formaldehyde resin curing, while the addition of catalyst (4-toluenesulfonyl chloride) makes it possible to gelate the matrix before low-molecular product evaporation. It was shown, that gelation takes place without sufficient mass loss and results in disappearance of exothermal effect of curing at 50-100 °C. The gelation time of the system, which is equal to 47 min at 60 °C, was chosen as a time necessary for structure formation due to polymerization induced phase separation. Post-curing of thermosetting matrix at 180 °C for 3 h is accompanied with removal of 67 wt.% pore-forming agent and the decreasing of material density by 32 %. The pyrolysis of cured compositions is accompanied with mass loss and chemical shrinkage. The maxima of mass loss rate take place at temperatures, which are 20-40 °C higher, than for the maxima of shrinkage rate. The regularities observed lead to the step changes of density with local increasing due to shrinkage prevailing and local decreasing due to mass loss prevailing. The final density of the pyrolysed material is 2-5 % higher than the density of initial uncured composition. The thermokinetics methods were used to propose time-temperature regime, which minimizes the local decreasing a density due to mass loss and can be used to formation of samples with uniform pore distribution. It was suggested that to obtain the matrix with developed pore structure form of the composition investigated, the reinforcing skeleton, which does not shrink at the temperatures studied, but has sufficient adhesion with pyrolysis products, should be used.*

**Key words:** reactive melt infiltration, carbon matrix – precursor, phenol formaldehyde resin, developed pore structure, polymerization induced phase separation, thermal analysis, thermokinetics

### Для цитирования:

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. Вып. 11. С. 31–37

### For citation:

Khaskov M.A., Shestakov A.M., Sinyakov S.D., Sorokin O.Yu., Gulyaev A.I., Zelenina I.V. Thermo-kinetic researches for formation of carbon matrix - precursor for reactive infiltration with melt. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 11. P. 31–37

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время сверхвысокотемпературные керамоматричные композиционные материалы (СККМ) находят широкое применение в авиакосмической промышленности, что обусловлено их уникальной комбинацией теплофизических, физико-механических и физико-химических свойств с низкой плотностью и стойкостью к сверхвысоким температурам [1-5]. Одним из перспективных методов получения СККМ является

реактивная инфильтрация расплава [6], поскольку данный метод позволяет получать матрицы с плотностью, близкой к теоретической (рентгеновской – для кристаллических, и с практически нулевой пористостью – для аморфных), что в свою очередь позволяет получать материалы с высокой теплопроводностью и высокой термоокислительной устойчивостью.

Пористый углеродный каркас для реактивной инфильтрации карбидообразующими расплавами получают пиролизом смол с высоким

коксовым остатком, таких как акриловые или фенолформальдегидные смолы [7]. При отверждении и пиролизе таких смол выделяется большое количество газообразных продуктов [8], поэтому для получения углеродной матрицы с равномерной пористой структурой необходимо контролировать химические реакции, лежащие в основе данных процессов. Для получения углеродной матрицы из фенолформальдегидных смол с повышенной пористостью могут добавляться специальные органические порообразующие добавки [9, 10]. Контролируемая пористость является ключевым фактором полноты процесса реактивной инфильтрации расплавом [11]. В этой связи изучение процессов нанесения, отверждения и пиролиза смолы, образующей углеродный каркас-прекурсор, является важной и актуальной задачей. В основе одного из методов получения пористой углеродной структуры на основе фенолформальдегидных смол лежит реакция микрофазового разделения, индуцируемого полимеризацией (МРИП) [12]. В процессе МРИП порообразующие органические добавки выделяются в отдельную фазу, которая после процессов пиролиза полностью удаляется из матрицы, оставляя микропоры. Одной из термореактивных систем, используемой для получения пористой углеродной матрицы на основе явления МРИП, является фенолформальдегидная смола, этиленгликоль и катализатор поликонденсации [13]. Несмотря на значительное количество публикаций по исследованию конечных свойств материалов [14], получаемых на основе данной системы, работы по исследованию термохимических превращений в процессе её отверждения и пиролиза отсутствуют.

В работе методами термического анализа и термокинетики [15] исследовано формирование пористой структуры из термореактивной композиции на основе резольной фенолформальдегидной смолы, этиленгликоля и кислотного катализатора поликонденсации (толуолсульфохлорида).

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве фенолформальдегидной (ФФ) матрицы для формирования углеродного прекурсора использовали резольную смолу ФС-117, в качестве порообразующей добавки использовали этиленгликоль марки «ХЧ», а в качестве катализатора отверждения использовали толуолсульфохлорид (ТСХ). Одну массовую часть ФС-117 смешивали с одной частью этиленгликоля и добавляли 2,5 мас.% ТСХ. Полученную смесь тщательно перемешивали при комнатной температуре до полного взаимного растворения компонентов.

Термоаналитические исследования реакций проводили на приборе синхронного термического анализа STA Netzsch 449 F3 Jupiter и ТМА Netzsch 402 F1 Hyperion при скоростях нагревания

5 К/мин, 10 К/мин и 20 К/мин в динамической атмосфере инертного газа (70 мл/мин). Время гелеобразования определяли на гель-таймере GelNorm с использованием навески образца около 12 г. Термокинетические исследования проводили с использованием программного обеспечения Netzsch Thermokinetics.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

На рис. 1 представлены ДСК кривые отверждения композиций ФФ, ФФ+ЭГ, исходной ФФ+ЭГ+ТСХ и композиции ФФ+ЭГ+ТСХ после гелеобразования, где ФФ соответствует исходной фенолформальдегидной смоле ФС-117, ЭГ – этиленгликолю и ТСХ – толуолсульфохлориду.

Как видно из рис. 1, на экзотермический эффект отверждения чистой смолы накладывается эндотермический эффект испарения низкомолекулярных продуктов поликонденсации. При добавлении этиленгликоля экзотермический эффект отверждения смещается в высокотемпературную область, тогда как эндотермический эффект предположительно соответствует испарению смеси этиленгликоль-вода. Добавление катализатора смещает экзотермический пик отверждения в низкотемпературную область, что позволяет провести реакцию частичного отверждения до начала температуры интенсивной потери массы при 100 °С, вследствие испарения воды.

Как видно из рис. 1, отверждение с тепловыделением в композиции ФФ-ЭГ-ТСХ начинается с 55 °С, поэтому для процессов микрофазового разделения была выбрана изотермическая выдержка при температуре 60 °С. В процессе микрофазового разделения термореактивная матрица отверждается, «выдавливая» в отдельную фазу порообразующие добавки, которые затем можно удалить полностью испарением или частично пиролизом. Как известно [16], основные процессы микрофазового разделения в системах с термореактивной матрицей протекают до ее гелеобразования или витрификации (застекловывании). Стоит отметить, что после гелеобразования могут наблюдаться вторичные процессы микрофазового разделения в золь-фракции термореактивной матрицы [17], однако их в работе для структурообразования не учитывали, и для формирования прекурсора пористой структуры использовали время гелеобразования. Показано, что при температуре 60 °С гелеобразование в исследуемой композиции происходит через 47 мин, при этом сохранение массы при незначительной усадке не приводит к изменению плотности. Доотверждение композиции после гелеобразования проводили при температуре 180 °С в течение 3 ч, что достаточно часто используется для доотверждения системы фенолформальдегидная смола-этиленгликоль-кислотный катализатор [12]. Доотверждение термореактивной

матрицы при температуре 180 °С в течение 3 ч сопровождается удалением около 67 мас.% поробразующей добавки. После доотверждения незначительная усадка при существенном уменьшении массы вследствие удаления как летучих продуктов поликонденсации, так и этиленгликоля, приводит к уменьшению плотности материала на 32 %.

Процессы пиролиза полученной отвержденной композиции были изучены методом термогравиметрии и термомеханического анализа. На рис. 2 представлены кривые изменения массы и линейной усадки отвержденной композиции при проведении пиролиза с постоянной скоростью в инертной атмосфере до 800 °С.

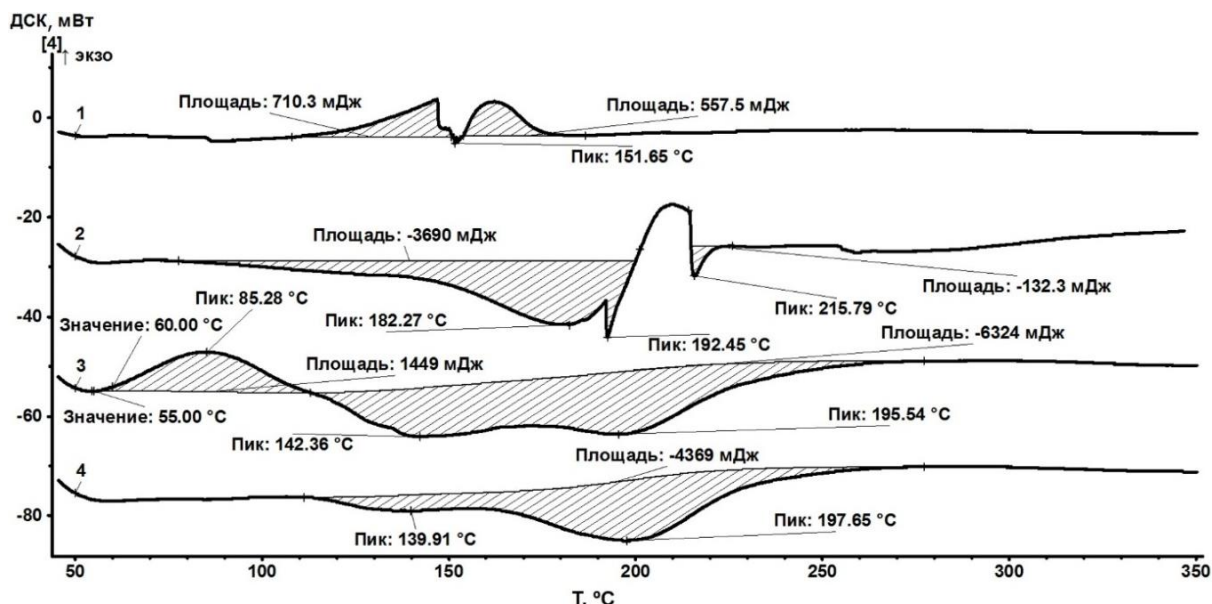


Рис. 1. Кривые ДСК нагревания образцов: ФФ (1), ФФ+ЭГ (2), ФФ+ЭГ+ТСХ (3) и ФФ+ЭГ+ТСХ после гелеобразования (4)  
 Fig. 1. DSC curves of heating of the samples: PF (1), PF+EG (2), PF+EG+TSC (3) and PF+EG+TSC after gelation (4)

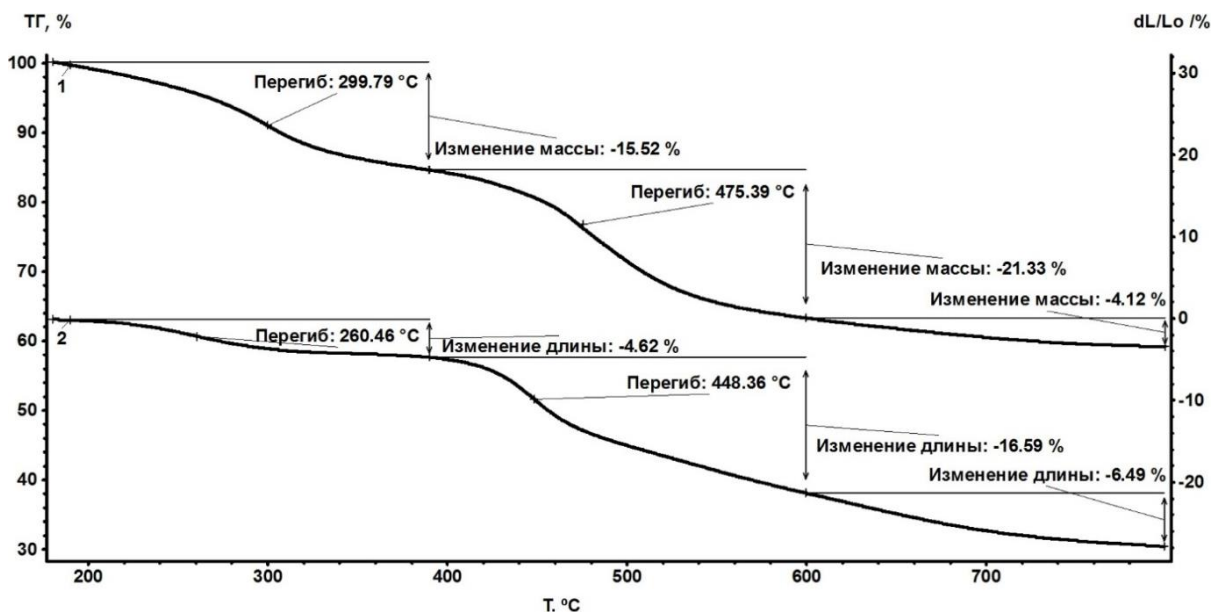


Рис. 2. Кривые потери массы (1) и линейной усадки (2) при нагревании отверждённого при 180°C образца ФФ+ЭГ+ТСХ  
 Fig. 2. The curves of mass loss (1) and linear shrinkage (2) at heating of PF+EG+TSC sample cured at 180°C

Как видно из рис. 2, при скорости нагревания 10 К/мин происходит пошаговое уменьшение массы и усадка образца, причем максимальные скорости (точки перегиба) потери массы наблю-

даются при температурах на 20-40 °С более высоких, чем усадка.

Полученные результаты позволяют предположить, что выделению низкомолекулярных

продуктов предшествует возникновение структурных напряжений внутри образца вследствие химических реакций при пиролизе.

На основании полученных результатов были построены кривые зависимости изменения относительной плотности образца (по отношению к исходной неотвержденной композиции) при нагревании с постоянной скоростью в инертной атмосфере (рис. 3). Относительную плотность образца вычисляли как соотношение расчетной плотности, определяемой по изменению массы и объема, к плотности исходной композиции. Уменьшение массы при расчёте плотности определяли на основании результатов термогравиметрического анализа, тогда как уменьшение объёма рассчитывали из данных термомеханического анализа в приближении изотропной усадки образца.

Как видно из рис. 3, в процессе пиролиза плотность образца претерпевает пошаговые изменения с увеличением плотности вследствие превалирования усадки и уменьшением плотности вследствие превалирования потери массы. Полученные данные позволяют предположить, что для создания в исследуемой системе развитой пористой структуры необходимо использовать каркас, который при температурах пиролиза не склонен к усадке, но обладающий адгезией к продуктам пиролиза.

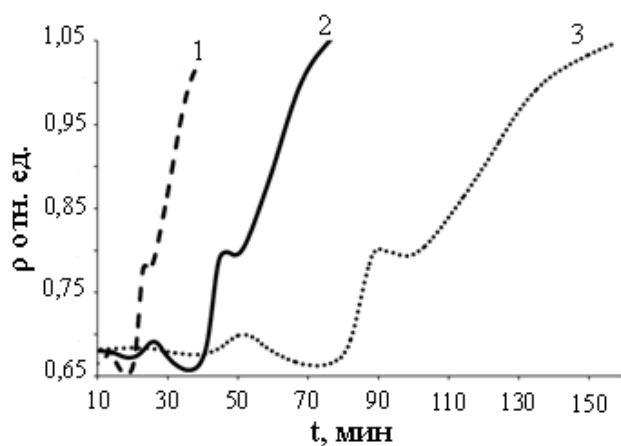


Рис. 3. Изменение относительной плотности отверждённого при 180°C образца ФФ+ЭГ+ТСХ, при нагревании в инертной атмосфере со скоростью: 5°C/мин (3), 10°C/мин (2) и 20°C/мин (1)

Fig. 3. The relative density changes in PF+EG+TSC sample cured at 180°C under heating at constant rate: 5°C/min (3), 10°C/min (2) and 20°C/min (1)

Стоит отметить, что при пиролизе, сопровождающемся интенсивным неконтролируемым газовыделением, возможно будет наблюдаться хаотичное распределение образуемых пор по раз-

меру. Например, условия пиролиза фенолформальдегидной матрицы, такие как температура, скорость нагрева, атмосфера и т.д., играют ключевую роль при формировании мембран с различной газопроницаемостью и селективностью [18]. Можно предположить, что выбор температурно-временных режимов пиролиза с равномерным изменением плотности и минимизацией условий ее локального понижения позволит получать матрицы с развитой пористой структурой в более узком диапазоне распределения пор по размерам.

Для выбора температурно-временного режима термореактивной композиции были использованы подходы термокинетических вычислений [19]. Для этого усадку образцов и их потерю массы в процессе пиролиза измеряли при различных скоростях нагревания. Полученные значения использовали для построения кривых изменения плотности при различных скоростях нагревания. Зависимости изменения плотности аппроксимировали моделью четырех последовательных реакций. На основании полученных результатов был предложен режим пиролиза, представленный на рис. 4.

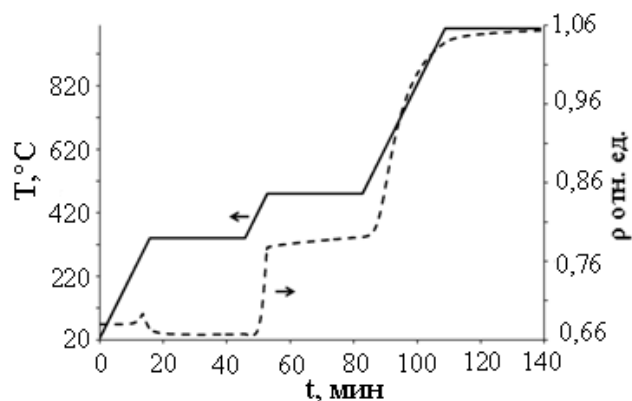


Рис. 4. Расчётный температурно-временной режим пиролиза композиции ФФ-ЭГ-ТСХ, отверждённой при 180°C  
Fig. 4. The calculated time-temperature pyrolysis regime of PF+EG+TSC sample cured at 180°C

Стоит отметить, что в процессе пиролиза объемных образцов выбранный режим необходимо уточнять с использованием дополнительного математического моделирования в связи с явлениями массо- и теплопереноса. Например, низкая теплопроводность полимерной матрицы и интенсивное тепловыделение при отверждении могут приводить к саморазогреву термореактивных слоев толщиной в несколько сантиметров и даже миллиметров, и их термическому разложению [20].

## ВЫВОДЫ

Методами термического анализа и термодинамики изучены процессы формирования углеродной матрицы прекурсора для реактивной инфильтрации расплавом. Исследовано влияние органического порообразователя (этиленгликоля) и катализатора поликонденсации (толуолсульфохлорида) на кинетику отверждения фенолформальдегидной смолы ФС-117. Показано, что этиленгликоль замедляет экзотермическую реакцию отверждения смолы ФС-117, тогда как добавление толуолсульфохлорида позволяет провести процессы гелеобразования полимерной матрицы до начала интенсивного газовыделения низкомолекулярных продуктов. Установлено, что гелеобразование, которое наступает через 47 мин при 60 °С, происходит без существенной потери массы исходной композиции, при этом исчезает экзотермический эффект отверждения, наблюдаемый в диапазоне температур от 50 до 100 °С. Полученное время гелеобразования в системе было выбрано как необходимое время структурообразования, обусловленное микрофазовым разделением, индуцируемым полимеризацией. Доотверждение композиции при температуре 180 °С в течение 3 ч сопровождается уменьшением плотности на 32 % с удалением около 67 мас.% порообразующей добавки. Пиролиз отвержденной композиции сопро-

вождается химической усадкой и потерей массы, при этом максимальная скорость усадки наблюдается при температурах на 20-40 °С ниже, чем для максимальной скорости потери массы. Показано, что в процессе нагревания в инертной атмосфере плотность образца изменяется с локальным уменьшением вследствие превалирования потери массы, и локальным увеличением вследствие превалирования процессов, сопровождающихся усадкой. Процессы пиролиза матрицы с порообразователем приводят к получению материала с плотностью на 2-5 % выше, чем плотность исходной композиции. На основании термокинетических расчетов был предложен температурно-временной режим отверждения, минимизирующий превалирование процессов потери массы и локального уменьшения плотности, что может быть использовано для получения образцов с равномерным распределением пор. Предположено, что для получения из исследуемой композиции матрицы с развитой пористой структурой необходимо использовать армирующий каркас, не подверженный усадке в исследованном температурном диапазоне, но обладающий адгезией к продуктам пиролиза.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках проекта № 17-03-01163, и гранта РФФИ №18-03-20012.*

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Kablov E.N., Grashchenkov D.V., Isaeva N.V., Solntsev S.St.** Perspective high-temperature ceramic composite materials. *Russ. J. Gen. Chem.* 2011. V. 81. N 5. P. 20-24. DOI: 10.1134/S107036321105029X.
2. **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. *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2017. № 10. Ст. 09. <http://viam-works.ru> (дата обращения 09.11.2017). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-10-9-9.
3. **Гращенко Д.В.** Стратегия развития неметаллических материалов, металлических композиционных материалов и теплозащиты. *Авиаци. матер. техн.* 2017. № 5. С. 264-271.
4. **Каблов Е.Н.** Материалы для авиакосмической техники. *Все матер. Энци.спр.* 2007. № 5. С. 7-27.
5. **Каблов Е.Н., Гращенко 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. № 4. С. 7-11.
6. **Солнцев Ст.С., Денисова В.С., Розененкова В.А.** Реакционное отверждение - новое направление в технологии высокотемпературных композиционных покрытий и материалов. *Авиаци. матер. техн.* 2017. № 5. С. 329-343. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-329-343.

## REFERENCES

1. **Kablov E.N., Grashchenkov D.V., Isaeva N.V., Solntsev S.St.** Perspective high-temperature ceramic composite materials. *Russ. J. Gen. Chem.* 2011. V. 81. N 5. P. 20-24. DOI: 10.1134/S107036321105029X.
2. **Valueva M.I., Zelenina I.V., Khaskov M.A., Gulyaev A.I.** Preparation of carbon fibers to interphase coating deposition for ceramic matrix composites. *Trudy VIAMAM.* 2017. N 10. Art. 09 (in Russian). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-10-9-9.
3. **Grashchenkov D.V.** The strategy of non-metallic materials, metal matrix composites and heat resistance materials development. *Aviat. Mater. Tekhn.* 2017. N S. P. 264-271 (in Russian).
4. **Kablov E.N.** Materials for aerospace engineering. *Vse mater. Ents.spr.* 2007. N 5. P. 7-27 (in Russian).
5. **Kablov E.N., Grashchenkov D.V., Isaeva N.V., Solntsev S.S., Sevastyanov V.G.** High-temperature structural composite materials based on glass and ceramics for perspective equipment of aviation engineering. *Steklo i keramika.* 2012. N 4. P. 7-11 (in Russian).
6. **Solntsev St.S., Denisova V.S., Rozenenkova V.A.** Reactive melt infiltration – new directions in high-temperature composite coatings and materials. *Aviat. Mater. Tekhn.* 2017. N S. P. 329-343 (in Russian). DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-329-343.
7. Department of defense handbook composite materials handbook. V. 5. Ceramic matrix composites. 2002. 246 p.

7. Department of defense handbook composite materials handbook. V. 5. Ceramic matrix composites. 2002. 246 p.
8. **Papadopoulou E., Chrissafis K.** Thermal study of phenol-formaldehyde resin modified with cashew nut shell liquid. *Thermochim. Acta.* 2011. V. 512. N 1–2. P. 105–109. DOI: 10.1016/j.tca.2010.09.008.
9. **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. N 3. P. 465–472. DOI: 10.1016/S0008-6223(02)00352-4.
10. **Бойчук А.С., Чертищев В.Ю., Диков И.А.** Изготовление тест-образцов из углепластика с различной пористостью для разработки методик оценки пористости неразрушающим методом. *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2017. № 1. Ст. 11. <http://viam-works.ru> (дата обращения 08.06.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-1-11-11.
11. **Singh M., Behrendt D.R.** Reactive melt infiltration of silicon-molybdenum alloys into microporous carbon preforms. *Mater.Sci.Eng.: A.* 1995. V. 194. N 2. P. 193–200. DOI: 10.1016/0921-5093(94)09663-5.
12. **Xu S., Li J., Qiao G., Wang H., Tianjian, Lu T.** Pore structure control of mesoporous carbon monoliths derived from mixtures of phenolic resin and ethylene glycol. *Carbon.* 2009. V. 47. P. 2103–2111. DOI: 10.1016/j.carbon.2009.03.069.
13. **Yang X.J., Shang W., Li L.L., Zhao J.L., Wang X.X., Tang C.C.** Preparation of Mesoporous Carbon Using Phenol-Formaldehyde Resin as Carbon Precursor and Ethylene Glycol as Pore-Forming Agent. *As. J. Chem.* 2014. V. 26. N 21. P. 7204–7206. DOI: 10.14233/ajchem.2014.16566.
14. **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. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.512-515.403.
15. **Moukhina E.** Determination of kinetic mechanisms for reactions measured with thermoanalytical instruments. *J. Therm. Anal. Cal.* 2012. V. 109. P. 1203–1214. DOI: 10.1007/s10973-012-2406-3.
16. **Swier S., Van Mele B.** In situ monitoring of reaction-induced phase separation with modulated temperature DSC: comparison between high-Tg and low-Tg modifiers. *Polymer.* 2003. V. 44. P. 2689–2699. DOI: 10.1016/S0032-3861(03)00138-1.
17. **Chen J.-L., Chang F.-C.** Phase Separation Process in Poly( $\epsilon$ -caprolactone)-Epoxy Blends. *Macromolecules.* 1999. V. 32. P. 5348–5356. DOI: 10.1021/ma981819o.
18. **Khaskov M.A.** The using of thermal analysis methods for the construction of isothermal transformation diagrams of thermosets. *Pol. Sci. Ser. B.* 2017. V. 59. N 1. P. 51–61. DOI: 10.1134/S1560090417010080.
19. **Centeno T.A., Vilas J.L., Fuertes A.B.** Effects of phenolic resin pyrolysis conditions on carbon membrane performance for gas separation. *J. Memb. Sci.* 2004. V. 228. P. 45–54. DOI: 10.1016/j.memsci.2003.09.010.
20. **Khaskov M.A.** Extension of the time-temperature-transformation diagram taking into account thermal properties of components for optimizing the curing of polymer matrix composites. *Russ. J. Appl. Chem.* 2016. V. 89. N 4. P. 622–630. DOI: 10.1134/S1070427216040169.

Поступила в редакцию 15.06.2018  
Принята к опубликованию 08.10.2018

Received 15.06.2018  
Accepted 08.10.2018