

УДК 532.133; 678.6.01
PACS 47.57.Ng, 47.70.Fw

Экспериментальное исследование реокинетики эпоксидного связующего, модифицированного фуллеренами C₆₀

М. М. Бузмакова, В. Г. Гилев, С. В. Русаков

Пермский государственный национальный исследовательский университет
614990, Пермь, ул. Букирева, 15
email: gvg@psu.ru

Приведены результаты экспериментального исследования реологических свойств связующего «холодного отверждения» на основе эпоксидной смолы *L* и отвердителя EPH 161, модифицированного фуллеренами C₆₀ в зависимости от концентрации фуллеренов. Измерения выполнены на ротационном реометре Physica MCR 501 (Anton Paar, Австрия) в режиме осцилляций. Исследована кинетика изменения комплексной вязкости. Показано, что кривые изменения вязкости не удаётся аппроксимировать одной функциональной зависимостью: реакция полимеризации проходит как минимум в две стадии. Одна из них может быть описана экспоненциальной зависимостью, заключительная – гиперболой. Рассчитаны параметры аппроксимирующих кривых. Определено время достижения гель-точки смесей в зависимости от концентрации фуллеренов. Показано, что введение в связующее модификатора изменяет время отверждения состава. Максимальный эффект (30%) достигается при концентрации 0.16 масс. %.

Ключевые слова: эпоксидная смола; вязкость; отверждение; композиционный материал

Поступила в редакцию 20.05.2019; принята к опубликованию 31.05.2019

Experimental investigation the rheokinetic of epoxy binder, modified fullerenes C₆₀

M. M. Buzmakova, V. G. Gilev, S. V. Rusakov

Perm State University, Bukireva St. 15, 614990, Perm
email: gvg@psu.ru

The results of the experimental study of rheological properties of the binder "cold curing" based on the epoxy L and the hardener EPH 161, modified by fullerenes C₆₀ depending on the fullerenes concentration are presented. The measurements are performed on the rotating rheometer Physica MCR 501 (Anton Paar, Austria) in the oscillation mode. The kinetics of complex viscosity changes is studied. It is shown that the viscosity change curves cannot be approximated by one functional dependence: the polymerization reaction takes place in at least two stages. One of them can be described by exponential dependence, the final one – by the hyperbole. Parameters of approximating curves are calculated. The time of reaching the gel-point of mixtures depending on the concentration of fullerenes is determined. It is shown that the introduction of the binder modifier changes the curing time of the composition. The maximum effect (30%) is achieved at the concentration of 0.16 mass. %.

Keywords: epoxy; viscosity; curing; composite

Received 20.05.2019; accepted 31.05.2019

doi: 10.17072/1994-3598-2019-2-35-40

1. Введение

Эпоксидные клеевые композиции получили широкое распространение благодаря высоким прочностным свойствам, хорошей адгезией к различным материалам, стойкости к воздействию внешних факторов и малой усадке. При практическом использовании клеевых композиций и композиционных материалов на их основе определяющими параметрами являются температурная зависимость вязкости и степень конверсии, которые определяют «жизнеспособность» связующего и время его отверждения. В общей постановке кинетика отверждения реакционноспособных олигомеров является одной из центральных проблем, решение которой позволяет, во-первых, судить о химизме процесса; во-вторых, ввести количественные параметры для сравнения между собой различных материалов и, в-третьих, давать обоснованные прогнозы производительности и эффективности реальных технологических процессов.

В последние годы становятся актуальными исследования нанокомпозиционных материалов (модификатор – частицы с размером менее 100 нм). Физическая модификация существующих полимеров, их комбинация с веществами другой природы, другой структуры позволяет придать им особый нужный комплекс свойств, зависящий от вида и концентрации наполнителя.

Основные отличия их от макро- и микрокомпозитивов заключаются в огромной удельной поверхности раздела наполнитель-матрица, в большой объемной доле межфазной границы и малых средних расстояниях между частицами наполнителя. Среди таких модификаторов широко используются углеродные наночастицы, такие как одно- и многостенные углеродные нанотрубки, нановолокна, фуллерены и графены. В литературе достаточно широко представлены исследования физико-химических, калориметрических и электрических свойств ряда полимерных материалов, допированных наномодификаторами (см., например, [1–3]). В частности, показано, что небольшие добавки углеродных наночастиц изменяют диэлектрические свойства таких материалов [4]. В работе [5] представлены результаты исследований по допированию полимеров различной природы малыми добавками фуллерена C_{60} . Описаны физико-механические, физико-химические и физические свойства фуллереносодержащих полимеров. Здесь же отмечается неоднозначность влияния концентрации наполнителя на физико-химические характеристики фуллереносодержащих материалов.

В общем виде структуру полимерного композиционного материала можно представить состоящей из одной непрерывной полимерной фазы (матрицы) и одной или более дисперсных фаз (наполнителя), определенным образом распределенных в матрице. Установлено, что для таких материалов характерно перколяционное поведение,

когда при плавном изменении одного из параметров системы (например, концентрации) свойства системы меняются немонотонно: наиболее резкое их изменение наблюдается, как правило, в узкой области концентрации наполнителя, что позволяет говорить о перколяционном переходе (пороге перколяции). Поведение системы выше порога перколяции неоднозначно. В ряде работ [например, 6–7] показано, что при дальнейшем увеличении концентрации наполнителя изменение свойств композитного материала происходит менее интенсивно. Однако в ряде экспериментов показано, что при дальнейшем увеличении концентрации фуллеренов (или нанотрубок), свойства полимера не улучшаются, а становятся прежними (как до введения модификатора) или даже ухудшаются [8,9].

При исследовании процессов полимеризации эпоксидных олигомеров возможны два существенно различных подхода: микрокинетический и макрокинетический. Микрокинетические методы дают наглядные результаты, но далеко не всегда однозначны для оценки изменения механических свойств материала [10–14].

Более эффективным с точки зрения практики является макрокинетический подход, основанный на наблюдении изменения во времени того или иного интегрального параметра, отражающего всю совокупность химических и физических превращений, происходящих при полимеризации олигомера.

С этой точки зрения большие возможности имеет реологический анализ, который являясь методом слежения за ходом процесса полимеризации, позволяет определить ряд важных характеристик этого процесса [15–16]. Реокинетический подход с успехом использован в работах [17–18] для исследования отверждения эпоксидного олигомера ЭД-20 «горячего отверждения».

В настоящей работе выполнены реологические исследования процесса полимеризации связующего «холодного отверждения» на основе смолы L и отвердителя ЕРН 161 в зависимости от концентрации фуллеренов C_{60} .

2. Объект исследования

В экспериментах использовалась модификация эпоксидной смолы L с отвердителем ЕРН 161 (соотношение смешивания в весовых частях 4:1) фуллеренами C_{60} (98+) производства ООО НПК «Современные технологии синтеза».

При изготовлении образцов навеску смолы с наполнителем замешивали с помощью электромеханического смесителя. Далее смесь диспергировалась в ультразвуковой ванне Digital Ultrasonic Cleaner CD 4820 при температуре 60°C до достижения равномерного распределения модификатора в жидкой смоле. Последняя операция способствует также дегазации смеси. Общее время на подготов-

ку концентрата составляло 12–16 ч. Далее в полученную смесь добавлялся отвердитель. Состав вновь смешивался электромеханическим смесителем и дополнительно – в ультразвуковой ванне при температуре 20°C. Измерения массы смолы, отвердителя и фуллеренов, необходимые для расчета концентрации смеси, выполнялись с помощью аналитических весов ЛВ-210А 2-го класса точности.

3. Метод исследования

Реологические измерения выполнены на ротационном реометре Physica MCR 501. В основных измерениях использовалась система «конус-плита». Диаметр конуса $d = 25$ мм, угол $\alpha = 1^\circ$. Используемая геометрия обеспечивает однородность градиента скорости сдвига в измерительном зазоре. Для поддержания и изменения температурного режима использовалось специальное температурное устройство Н-PTD 200 на основе эффекта Пельтье. В ходе эксперимента на рабочую поверхность плиты реометра помещалось около 0.07 мл раствора. Толщина слоя раствора по его внешнему радиусу составляла 0.047 мм, что обеспечивало быстрое установление рабочей температуры в образце даже в условиях тепловыделения, обусловленного реакцией полимеризации. Измерения выполнены в условиях сдвигового деформирования смеси по гармоническому закону с частотой 1 Гц, что позволяет оценить не только вязкие, но и вязкоупругие характеристики образцов. Для того чтобы минимизировать тепловыделения в образце, обусловленные сдвиговым течением, все измерения выполнены в дискретном режиме изменения температуры. Время измерения каждой экспериментальной точки составляло 15 с. Интервал между измерениями (ждущий режим) составляет от 30 с до 5 мин. Все измерения выполнены при температуре 25 °С.

4. Результаты измерений

В предварительных экспериментах проведена оценка влияния добавок фуллеренов на вязкость составляющих эпоксид-полимер композиций. Температурные зависимости вязкости смолы (квадраты) и смолы с наночастицами (треугольники) показаны на рис. 1. Видно, что максимальная в наших опытах концентрация фуллеренов в 1 масс.% практически не оказывает влияния на вязкость такого раствора.

На рис. 2 показаны временные характеристики изменения комплексной вязкости при полимеризации клеевых композиций, допированных фуллеренами C_{60} . С целью минимизации воздействия сдвигового течения на вязкость композитов измерения выполнены в режиме осцилляций с частотой 1 Гц. Во всех экспериментах использовалось значение касательных напряжений, равное 10 Па, ко-

торое обеспечивает выход кривых течения на вторую ньютоновскую вязкость.

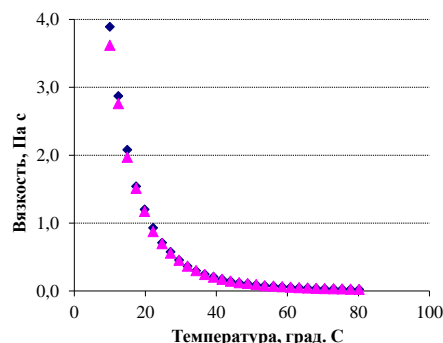


Рис. 1. Температурная зависимость вязкости смолы («квадраты») и смолы, допированной фуллеренами («треугольники»)

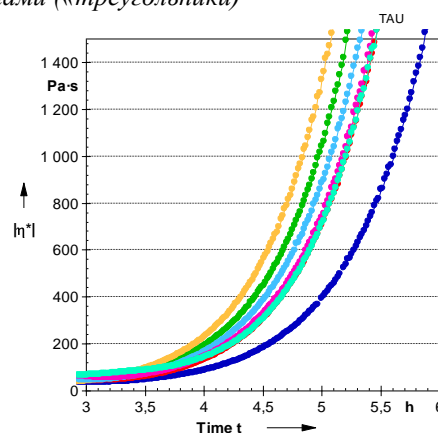


Рис. 2. Зависимости комплексной вязкости композитов от времени полимеризации. Справа-налево: $\varphi = 0, 0.07, 0.66, 0.33, 0.25, 0.11, 0.16$ масс.%

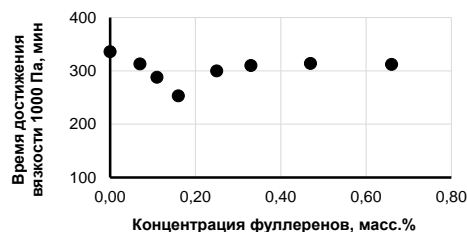


Рис. 3. Изменение времени достижения вязкости 1000 Па·с в зависимости от концентрации фуллеренов

Анализ кривых позволяет заключить, что по мере увеличения концентрации фуллеренов наблюдается тенденция к уменьшению времени полимеризации исследованных композиций. Так, время достижения одинакового уровня вязкости (1000 Па) при концентрации $\varphi = 0.16$ % на 30% меньше аналогичного значения чистого связующего. При концентрации фуллеренов свыше 0.16 масс.% происходит обратный процесс: время достижения одинакового значения вязкости растворов начинает увеличиваться и, в исследованном диапазоне концентраций, достигает предельного постоянного значения. Общая тенденция изменения времени полимеризации показана на рис. 3.

Отметим, что этот результат хорошо коррелирует с исследованиями работы [9], в которой исследовались механические и оптические свойства аналогичного объекта. Показано, что допирование связующего фуллеренами до концентрации 0.15 масс.% приводит к увеличению модуля Юнга с последующим его снижением до уровня связующего без наполнителя.

В целом процесс изменения вязкости в процессе отверждения эпоксидных смол носит сложный характер. Так, аппроксимировать временные зависимости вязкости одной функциональной зависимостью не удаётся: реакция полимеризации проходит как минимум в две стадии.

Начальные участки изменения вязкости хорошо аппроксимируются уравнением кинетического типа

$$\eta = \eta_0 \exp(k t), \quad (1)$$

где η_0 – начальная вязкость, k – константа, характеризующая кинетику нарастания вязкости, t – время.

Результаты расчетов зависимостей коэффициентов η_0 и k от концентрации фуллеренов показаны на рис. 4, 5.

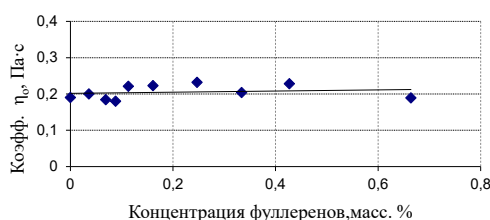


Рис. 4. Зависимость коэффициента η_0 от концентрации фуллеренов

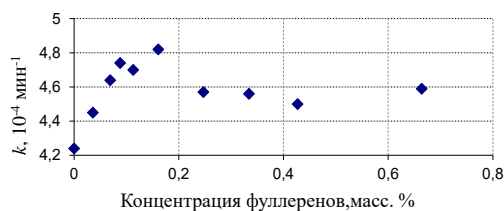


Рис. 5. Зависимость коэффициента k от концентрации фуллеренов

Отметим, что множитель η_0 практически не зависит от концентрации фуллеренов (см. рис. 1). Напротив, зависимость показателя степени k представляет собой немонотонную функцию с максимумом при $\varphi \approx 0.16$ масс.%.

При использовании ротационного реометра для исследования кинетики процессов отверждения возникает ряд трудностей, главная из которых связана с тем, что вязкость анализируемого материала изменяется в чрезвычайно широких пределах. Для этого в процессе эксперимента необходимо заменять рабочие узлы прибора, что обычно практически невозможно. Другими словами, классический реометр не позволяет регистрировать изменение

реологических свойств полимеризующегося материала от начала реакции до практически полного ее завершения.

С другой стороны, часто практический интерес представляет не весь диапазон изменения вязкости, а лишь время перехода из режима течения вязкого в вязкоупругое состояние и время полной полимеризации (отверждения) t^* .

Формула (1) удобна для проведения практических расчетов на начальном этапе полимеризации. Однако ее использование не позволяет определить время гелеобразования, которое формально отвечает условию $\eta \rightarrow \infty$, поскольку экспоненциальная функция не предполагает существования такого предела. Таким образом, по достижении некоторого критического значения времени от начала полимеризации для описания процесса необходима асимптотическая функция. А. Я. Малкин и С. Г. Куличихин для определения времени отверждения смеси предложили использовать гиперболу [15]. В этом случае время потери текучести t^* может быть определено экстраполяцией временной зависимости нормированной вязкости η_0/η на значение $\eta_0/\eta \rightarrow 0$.

Результат обработки ряда данных в координатах $(\eta_0/\eta)(t)$ показан на рис. 6. Все зависимости хорошо аппроксимируются отрезком прямой с коэффициентом детерминации $R^2 = 0.99$, а пересечение с осью абсцисс позволяет определить момент достижения бесконечной вязкости, т.е. гель-точки.

При экстраполяции величины η_0/η к нулевому значению может иметь место некоторая неопределенность, однако, по данным работы [19], ошибка в определении гель-точки t^* этим методом не превышает 5%.

Зависимость времени достижения гель-точки от концентрации фуллеренов показана на рис. 7.

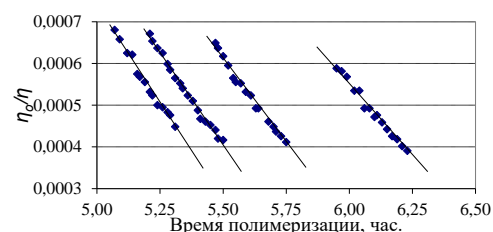


Рис. 6. Зависимость нормированной вязкости на конечных этапах отверждения от времени отверждения

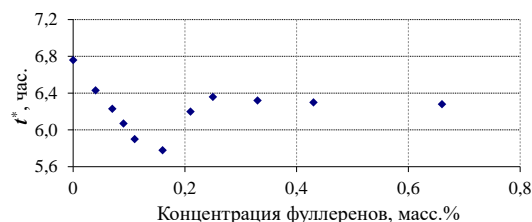


Рис. 7. Зависимость времени достижения гель-точки от концентрации фуллеренов

5. Заключение

Проведено экспериментальное исследование реокинетики эпоксидного связующего «холодного отверждения» на основе эпоксидной смолы *L* и отвердителя ЕРН 161 модифицированного фуллеренами C_{60} в зависимости от концентрации фуллеренов.

Показано, что кривые изменения вязкости не удаётся аппроксимировать одной функциональной зависимостью: реакция полимеризации проходит как минимум в две стадии. Одна из них может быть описана экспоненциальной зависимостью, заключительная – гиперболой.

Расчитаны параметры аппроксимирующих кривых. Построены зависимости параметров аппроксимирующих кривых от концентрации фуллеренов. Определены времена достижения гелевой точки смесей.

Показано, что при допировании связующего фуллеренами время достижения гелевой точки до $\varphi \approx 0.16$ масс.% заметно уменьшается. При дальнейшем увеличении концентрации наполнителя время затвердевания состава увеличивается и выходит на постоянное значение, которое тем не менее меньше, чем для исходного состава с $\varphi = 0$.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Правительства Пермского края в рамках научного проекта №С-26/793 и гранта РФФИ №17-41-590649.

Список литературы

1. Гуняев Г. М., Каблов Е. Н., Алексакин В. М. Модифицирование конструкционных углепластиков углеродными наночастицами // Российский химический журнал. 2010. №1. С. 5–11.
2. Арбузов А. А. Влияние добавок фуллеренов и их производных на прочностные свойства эпоксиаминных композиций и поливинилового спирта: автореф. дис. к.х.н. Черноголовка, 2011. 27 с.
3. Малков И. В., Макухин А. Г., Сыровой Г. В. Механизм модификации наночастицами полимерных нанокомпозиций на основе эпоксидной матрицы // Вестник Тамбовского государственного технического университета. 2016. Т. 22. № 1. С. 98–107.
4. Носков А. В., Алексеева О. В., Краев А. С., Агафонов А. В. Диэлектрическая спектроскопия полистирольных пленок, модифицированных фуллеренами // Химия и химическая технология. 2013. Т.56. № 2. С. 40–45.
5. Бадамшина Э. Р., Гафурова М. П. Модификация свойств полимеров путем допирования фуллереном C_{60} // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2008. Т.50. № 8. С. 1572–1584.
6. Домкин К. И., Спиридонов Н. А., Юрков Н. К. Моделирование проводимости полимерно-углеродных нанодисперсных композиций // Материалы V межд. науч.-практ. конф. «Молодежь. Наука. Инновации», 2012. (Электронный ресурс) URL: http://mgutupenza.ru/mni/content/files/2012_Domkin,%20Spiridonov,%20Urkov.pdf (дата обращения: 20.05.2019)
7. Выровой В. Н., Гереза А. Н. Ансамбль перколяционных кластеров фаз как основа самоподобной структуры композитов // Вестник ДНАБ. 2012. Вып. 1 (93). С. 53–57.
8. Зуев В. В., Иванова Ю. Г. Полимерные нанокомпозиции на основе полиамида 6, модифицированного фуллероидными наполнителями // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2011. Т. 53. № 5. С. 733–738.
9. Buzmakova M. M., Gilev V. G., Merzlyakov A. F., and Rusakov S. V. Physical properties of an epoxy composite modified by C_{60} fullerenes // Mechanics of Composite Materials 2018. Vol. 54. N. 4. P. 545–552.
10. Tonogai S., Sakaguchi Y., Seto S. Curing behavior of two-step phenolics by solvent extraction // Journal of Applied Polymer Science. 1978. Vol. 22. P. 3225–3234.
11. Fedoseev M., Gurina M., Kondyurin A., Sdobnov V. Study of the Reaction of epoxides with carboxylic acids by IR and Raman Spectrometry // Journal of Raman Spectroscopy. 1996. Vol. 27. N. 5, P. 413–418.
12. Moraes L., Rocha, R., Menegazzo L., de Araújo E., Yukimitu K., Moraes J. Infrared spectroscopy: a tool for determination of the degree of conversion in dental composites // Journal of Applied Oral Science. 2008. Vol. 16. N. 2. P. 145–149.
13. Barton J., Buist G., Hamerton I., Howlin B., Jones J., Liu S. High temperature 1H NMR studies of epoxy cure: a neglected technique // Polymer Bulletin. 1994. Vol. 33. P. 215–219.
14. Pandita S., Wang L., Mahendran R., Machavaram V., Irfan M., Harris, D., Fernando G. Simultaneous DSC-FTIR spectroscopy: Comparison of cross-linking kinetics of an epoxyamine resin system // Thermochimica Acta. 2012. Vol. 543. P. 9–17.
15. Malkin A. Ja., Kulichikhin S. G. Rheokinetics of curing // Advances in Polymer Science. 1991. Vol. 101. P. 217–257.
16. Малкин А. Я., Куличихин С. Г. Реология в процессах образования и превращения полимеров. М.: Химия. 1985. 240 с.
17. Осипчик В. С., Горбунова И. Ю., Костромина Н. В., Олихова Ю. В., Буй Д. М. Исследование процессов отверждения эпоксидных олигомеров // Химия и химическая технология. 2014. Т. 57. Вып. 3. С. 19–22.
18. Сопотов Р. И., Зюкин С. В., Горбунова И. Ю., Кербер М. Л., Дорошенко Ю. Е., Кравченко Т. П., Ильин В. И., Тузова С. Ю. Реокинетика отверждения эпоксидного олигомера ЭД-20, модифицированного полисульфоном и полиэфиримидом // Пластические массы. 2015. № 11–12. С. 7–9.
19. Кабанов В. А. Практикум по высокомолекулярным соединениям. М.: Химия. 1985. 416 с.

References

1. Gunyaev G. M., Kablov E. N., Aleksashin V. M. Modification of construction carbon-reinforced plastics with carbon nanoparticles. *Russian Journal of General Chemistry*, 2011, vol. 81, no. 5, pp. 970–977.
2. Arbuzov A. A. *Vliyanie dobavok fullerenov i ikh proizvodnykh na prochnostnye svoystva epoksi-aminnykh kompozitsiy i polivinilovogo spirta* (Effect of fullerene-based dopants on strength of epoxy-amine compounds and polyvinyl alcohol). Abstr. of PhD Thesis. Chernogolovka, 2011, 27 p. (In Russian).
3. Malkov I. V., Makukhin A. G., Syrovoy G. V. Mechanism of modification of polymer composite nanoparticles. *Transactions of the Tambov State Technical University*, 2016, vol. 22, no 1, pp. 98–107 (In Russian).
4. Noskov A. V., Alekseeva O. V., Kraev A. S., Agafonov A. V. Dielectric spectroscopy of polystyrene films modified by fullerenes. *Russian Journal of Chemistry and Chemical Technology*, 2013, vol. 56, no 2. pp. 40–45. (In Russian).
5. Badamshina E. R., Gafurova M. P. Modification of polymer properties by fullerene C₆₀ doping. *Polymer Science. Series A*, 2008, vol. 50, no. 8. pp. 1572–1584. (In Russian).
6. Domkin K. I., Spiridonov N. A., Jurkov N. K. Modelirovanie provodimosti polimerno-uglerodnykh nanodispersnykh kompozitsiy (Conductivity models of polymer-carbon nano-disperse compounds). *Proceedings of Vth International Conference "Youth. Science. Innovations"*, 2012.. URL: http://mgutupenza.ru/mni/conent/files/2012_Domkin,%20Spiridonov,%20Urkov.pdf (In Russian).
7. Vyrovoy V. N., Gerega A. N. Ansambl' perkolyatsionnykh klasterov faz kak osnova samopo-dobnoy struktury kompozitov (Ensemble of percolation phase clusters as a basement of self-similar structure of composites). *Vestnik DNAB*. 2012. no. 1 (93). pp. 53–57. (In Russian).
8. Zuev V. V., Ivanova Yu. G. Polymer nanocomposites based on polyamide 6 modified with fulleroid fillers. *Polymer Science. Series A*, 2011, vol. 53, no. 5, pp. 733–738. (In Russian).
9. Buzmakova M. M., Gilev V. G., Merzlyakov A. F., Rusakov S. V. Physical properties of an epoxy composite modified by C₆₀ fullerenes. *Mechanics of Composite Materials*, 2018, vol. 54, no. 4, pp. 545–552.
10. Tonogai S., Sakaguchi Y., Seto S. Curing behavior of two-step phenolics by solvent extraction. *Journal of Applied Polymer Science*, 1978, vol. 22, pp. 3225–3234.
11. Fedoseev M., Gurina M., Kondyurin A., Sdobnov V. Study of the reaction of epoxides with carboxylic acids by IR and Raman spectrometry. *Journal of Raman Spectroscopy*, 1996, vol. 27, no. 5, pp. 413–418.
12. Moraes L., Rocha, R., Menegazzo L., de Araújo E., Yukimitu K., Moraes J. Infrared spectroscopy: a tool for determination of the degree of conversion in dental composites. *Journal of Applied Oral Science*, 2008, vol. 16, no. 2. pp. 145–149.
13. Barton J., Buist G., Hamerton I., Howlin B., Jones J., Liu S. High temperature ¹H NMR studies of epoxy cure: a neglected technique. *Polymer Bulletin*, 1994, vol. 33, pp. 215–219.
14. Pandita S., Wang L., Mahendran R., Machavaram V., Irfan M., Harris, D., Fernando G. Simultaneous DSC-FTIR spectroscopy: Comparison of cross-linking kinetics of an epoxyamine resin system. *Thermochimica Acta*, 2012, vol. 543, pp. 9–17.
15. Malkin A. Ja., Kulichikhin S. G. Rheokinetics of curing. *Advances in. Polymer Science*, 1991, vol. 101, pp. 217–257.
16. Malkin A. Ja., Kulichihin S. G. *Reologiya v processah obrazovaniya i prevrashcheniya polimerov* (Rheology in process of polymer formation and transformation). Moscow: Chemistry. 1985. 240 p. (In Russian).
17. Osipchik V. S., Gorbunova I. Yu., Kostromina N. V., Olihova Yu. V., Buiy D. M. Study of epoxy oligomers curing processes. *Russian Journal of Chemistry and Chemical Technology*, 2014, vol. 57, no. 3. pp. 19–22. (In Russian).
18. Sopotov R. I., Zyukin S. V., Gorbunova I. Yu., Kerber M. L., Doroshenko Yu. E., Kravchenko T. P., Il'in V. I., Tuzova S. Yu. The rheokinetics of the curing of epoxy oligomer ED-20 modified with polysulphone and polyesterimide. *International Polymer Science and Technology*, 2015, vol. 43, no. 10, pp. 7–10.
19. Kabanov V. A. *Praktikum po vysokomolekulyarnym soedineniyam* (Tutorial on high molecular weight compounds). Moscow: Chemistry, 1985. 416 p. (In Russian).

Просьба ссылаться на эту статью в русскоязычных источниках следующим образом:

Бузмакова М. М., Гилев В. Г., Рузаков С. В. Экспериментальное исследование реокинетики эпоксидного связующего, модифицированного фуллеренами C₆₀ // Вестник Пермского университета. Физика. 2019. № 2. С. 35–40. doi: 10.17072/1994-3598-2019-2-35-40

Please cite this article in English as:

Buzmakova M. M., Gilev V. G., Rusakov S. V. Experimental investigation the rheokinetic of epoxy binder, modified fullerenes C₆₀ // Bulletin of Perm University. Physics, 2019, no. 2, pp. 35–40. doi: 10.17072/1994-3598-2019-2-35-40