

Разработка огнестойких эпоксидных композиций и исследование их структуры и свойств

А. С. Мостовой, Е. В. Плакунова, Л. Г. Панова

Разработаны составы, обеспечивающие получение изделий с эпоксидным покрытием с высокими прочностными характеристиками и пониженной горючестью. Доказано влияние модифицирующих добавок (трихлорэтилфосфата (ТКФ), трикрезилфосфата (ТХЭФ) и полифосфата аммония (APP-2)) на физико-механические свойства и на процессы пиролиза и горения эпоксидного полимера, приводящие к повышенному выходу кокса, уменьшению выделения летучих горючих продуктов. Определена возможность использования составов, содержащих APP-2 и пластификаторы в качестве огнестойких покрытий по древесине.

Ключевые слова: эпоксидная смола, модификация, замедлители горения, снижение горючести, свойства.

Compositions, ensuring obtaining products with an epoxy coatings with high strength characteristics and lowered combustibility, were developed. Effect of modifying additives (trichlorethylphosphate, tricresylphosphate and ammonium polyphosphate) on physico-mechanical properties and on the pyrolysis and epoxy resin combustible processes, that leading to increased coke yield and reduce release of volatile flammable products. Possibility to use compounds, containing ammonium polyphosphate and plasticizer as fire-resistant coatings for wood was demonstrated.

Keywords: epoxy resin, modification, reduction of flammability, ammonium polyphosphate, properties.

Введение

Эпоксидные смолы впервые были синтезированы более 50 лет назад, но по-прежнему остаются одними из важнейших видов синтетических смол, используемых в различных отраслях промышленности, что обусловлено комплексом их положительных технологических и эксплуатационных свойств. Наличие реакционноспособных эпоксидных и гидроксильных групп, позволяет осуществлять их модификацию для получения смол нового поколения. Такие соединения могут быть использованы в качестве лакокрасочных материалов, порошковых красок и связующих для композиционных материалов различного назначения — от спортивного инвентаря до элементов конструкций самолетов, ракет и судов [1].

Обладая комплексом положительных свойств, эпоксидные смолы имеют существенные недостатки — высокую горючесть, жесткость и относительно низкие физико-механические свойства, в том числе устойчивость к удару, вследствие ограниченной

подвижности межзловых участков пространственной сетки макромолекул полимера [1, 2].

Весьма эффективным методом снижения горючести материалов является введение замедлителей горения (антипиренов), оказывающих влияние на процессы структурирования полимера при воздействии на него повышенных температур.

Эпоксидные олигомеры, отвержденные аминами, при воздействии температур склонны к дегидратации, вследствие отрыва атома водорода от ароматического и алифатического звеньев цепи, с последующей конденсацией углеродных остатков и образованием квазиграфитовой структуры. Поэтому применение соединений, усиливающего их дегидратацию при пиролизе, способствует коксообразованию, снижая газообразные выбросы и загрязнение окружающей среды. К таким соединениям для эпоксидных смол относятся фосфорсодержащие замедлители горения [2–10], исследуемые в данной работе трикрезилфосфат (ТКФ) и трихлорэтилфосфат (ТХЭФ), выполняющие одновременно роль пласти-

фикаторов и антипиренов, а также полифосфат аммония (АРР-2), сочетающий свойства наполнителя и антипирена. Действие применяемых модификаторов может проявиться в повышении физико-механических свойств и снижении горючести.

Цель данной работы — разработка и исследование свойств составов, обеспечивающих получение изделий с эпоксидным покрытием с высокими прочностными характеристиками и пониженной горючестью.

Материалы и методы исследования

Разрабатывали составы на основе эпоксидной диановой смолы марки ЭД-20 (ГОСТ 10587-93), модифицированной ТХЭФ (ТУ 6-05-1611-78), ТКФ (ГОСТ 5728-76) и АРР-2. Выбор этих соединений обусловлен наличием в их составе кроме фосфора в ТКФ, фосфора и азота в АРР-2 и фосфора и хлора в ТХЭФ, которые структурируют эпоксидный полимер при воздействии на него повышенных температур и обеспечивающие, увеличение выхода карбонизованных структур. Азот и хлор являются синергетиками, усиливающими эффективность фосфора и оказывающими самостоятельное влияние на физико-химические процессы при пиролизе. Кроме того, АРР-2 снижает дымообразование и ингибирует коррозию перерабатывающего оборудования [2, 4].

В качестве отвердителя эпоксидного олигомера применяли отвердитель аминного типа — полиэтиленполиамин (ПЭПА) (ТУ 6-02-594-85), способный формировать трехмерную сетчатую структуру в отсутствие нагрева.

Исследования выполнены с применением ряда методов: испытания на статический изгиб [ГОСТ 4648–71]; определение ударной вязкости [ГОСТ 4647–80]; определение потери массы образца при поджигании на воздухе (метод “Огневой трубы”) [ГОСТ 21793–76]; определение кислородного индекса [ГОСТ 12.1.044–89]. Особенности химического взаимодействия компонентов оценивали методом инфракрасной спектроскопии (ИКС) на приборе “Nicolet 380” с приставкой “НПВО” и призмой ZnSe. Образцы готовили в виде таблеток, полученных прессованием при давлении 2 МПа из смеси, содержащей 4 мг образца и 200 мг бромистого калия, толщиной 1 мм. Исследования проводили в области длин волн 800 – 4000 см⁻¹. Изменение массы и скорости её изменения, величины тепловых эффектов при нагреве образцов изучали с применением метода термогравиметрического (ТГ) и дифференциально-термического анализа (ДТА) с использованием дериватографа системы “Паулик – Паулик – Эрдей” фирмы MOM

марки Q-1500D. Условия эксперимента: навеска — 200 мг; среда — воздух; интервал нагрева — от 20 до 1000 °С; скорость нагрева V_m — 10°С/мин. Относительная ошибка не превышает 1% [11]. Энергию активации термодеструкции материалов определяли методом Г.О. Пилюяна по кривой ДТА по формуле:

$$\ln \Delta t = C' - \frac{E}{RT},$$

где E — энергия активации, Дж/моль; R — универсальная газовая постоянная, Дж/(град·моль); T — температура, К; C' — константа [12].

Результаты экспериментов и их обсуждение

Применение отверждающихся эпоксидных композиций, как правило, связано с использованием модификаторов, регулирующих свойства композиций в исходном и конечном состояниях, то есть на стадиях отверждения и переработки. Отверждение — сложный многостадийный процесс, включающий как образование пространственно сшитой полимерной матрицы, так и формирование ее структуры. Поскольку эти процессы в отверждаемых композициях протекают одновременно, то они взаимно влияют на механизм и кинетику каждого [9].

Изучение кинетики отверждения показало, что для исходного олигомера формирование разветвленных макромолекул при отверждении протекает в течение 24 мин, с ростом завершенности реакции отмечен резкий подъем температуры до 125 °С (табл. 1). Введение в олигомер АРР-2 не оказывает значительного влияния на кинетику процесса отверждения композиции (табл. 1). В тоже время, наличие в составе композиции ТКФ существенно влияет на кинетику процесса отверждения композиции: снижается максимальная температура отверждения от 125 до 44 °С, что приводит к увеличению времени гелеобразования и, соответственно, жизнеспособности состава и продолжительности структурообразования (табл. 1).

Дополнительное введение в состав пластифицированной эпоксидной композиции наполнителя АРР-2 повышает максимальную температуру отверждения до 108 °С, уменьшая время гелеобразования и повышая скорость отверждения, что подтверждается сокращением времени отверждения (табл. 1).

Как известно, введение наполнителей и пластификаторов позволяет направленно регулировать деформационно-прочностные свойства сетчатых полимеров. Анализ физико-механических свойств показал (табл. 2), что при введении наполнителя

Таблица 1

Значения показателей отверждения эпоксидных композиций (ПЭПА 15 масс.ч.)

Состав композиции, масс.ч., отвержденной 15 масс.ч. ПЭПА	Время гелеобразования, $\tau_{гел}$, мин	Время отверждения, $\tau_{отв}$, мин	Максимальная температура отверждения, T_{max} , °C
100ЭД-20	24	39	125
100ЭД-20 + 5АРР-2	31	38	138
100ЭД-20 + 10АРР-2	26	35	128
100ЭД-20 + 20АРР-2	29	39	130
70ЭД-20 + 30ТКФ	60	115	44
70ЭД-20 + 30ТКФ + 10АРР-2	56	72	108

Таблица 2

Физико-механические свойства эпоксидных полимеров

Состав композиции, масс.ч., отвержденной 15 масс.ч. ПЭПА	Дополнительное воздействие на образцы	Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	Ударная вязкость, кДж/м ²	Твердость по Бринеллю, МПа
100ЭД-20		17	3	110
100ЭД-20 + 5АРР-2		34	3	190
100ЭД-20 + 10АРР-2		34	4	220
100ЭД-20 + 20АРР-2		32	4	255
70ЭД-20 + 30ТКФ + 5АРР-2		56	8,5	166
70ЭД-20 + 30ТКФ + 10АРР-2		57	10	197
70ЭД-20 + 30ТХЭФ + 5АРР-2		44	11,5	88
70ЭД-20 + 30ТХЭФ + 10АРР-2		41	13	110
70ЭД-20 + 30ТХЭФ + 10АРР-2*	вибрационное	58/66	9/14	120
70ЭД-20 + 30ТХЭФ + 10АРР-2	высокоскоростное перемешивание на планетарной мельнице	60**	16	110
70ЭД-20 + 30ТХЭФ + 10АРР-2	ультразвуковое	60**	28	—

* — числитель — наполнитель без ПАВ, знаменатель — наполнитель обрабатывали АГМ-9;

** — образец не разрушается, прогиб 1,5 толщины образца.

АРР-2 в состав с ЭД-20 почти в 2 раза возрастают устойчивость к статическому изгибу и твердость, но не влияет на устойчивость к динамическому изгибу (удару). У пластифицированных наполненных составов отмечено значительное увеличение разрушающего напряжения при изгибе в ~3,3 и ~2,6 раза, ударной вязкости в 3,3 и 4,3 раза (табл. 2). По-видимому, это связано с повышением эффективной толщины граничных слоев за счет увеличения адгезии на границе раздела фаз связующее – наполнитель, вследствие роста гибкости полимерных молекул, при введении пластификаторов.

На свойства композитов значительное влияние оказывают разные способы механоактивации. При вибрационном воздействии на исследуемые составы, продолжительность которого подбирали с учетом кинетики отверждения, в процессе отверждения происходит агломерация частиц наполнителя и их осаждение, что снижет устойчивость композита к ударным нагрузкам (табл. 2).

Для снижения агломерации и осаждения частиц наполнителя предварительно проводили обработку поверхности композитов ПАВ — γ -аминопропилтриэтоксисилан (АГМ-9). У таких образцов отмечено

значительное увеличение устойчивости к изгибающим нагрузкам от 41 до 66 МПа, а устойчивость к удару удается сохранить на уровне 14 кДж/м² (табл. 2).

Повышение комплекса физико-механических свойств эпоксидных композитов достигали при высокоскоростном перемешивании, проводимом на планетарной мельнице. В результате такого воздействия полученные образцы при испытании на изгиб не разрушаются при достаточно высоком изгибающем напряжении (60 МПа), а устойчивость к удару возрастает на 23% и составляет 16 кДж/м² (табл. 2).

В дальнейших исследованиях, для дезинтеграции АРР-2 в эпоксидной матрице применяли ультразвуковое воздействие. Ультразвуковое воздействие на жидкие среды столь эффективно, что аналогичных результатов невозможно достичь высокоскоростным перемешиванием или низкочастотной вибрацией. Уникальность воздействия обеспечивает возникновение в жидких средах кавитационных парогазовых пузырей, накапливающих энергию при их расширении и взрывающихся при сжатии с созданием ударных волн и кумулятивных струй [13].

Таблица 3

Физико-химические свойства компонентов и эпоксидного композита, отвержденного 15 масс.ч. ПЭПА

Состав композиции, масс.ч. отвержденного 15 масс.ч. ПЭПА	Начальная температура пиролиза, °С	Температурный интервал деструкции, °С	Выход карбонизованных структур, масс. % (при T_k , °С)	Энергия активации, кДж/моль
100ЭД-20	200	200 – 390	53 (390)	212
АРР-2	230	230 – 375	74 (375)	78
ТКФ	230	230 – 360	30 (360)	—
ТХЭФ	160	160 – 390	55 (390)	—
100ЭД-20 + 5АРР-2	200	200 – 305	65 (305)	145
100ЭД-20 + 10АРР-2	195	195 – 275	72 (275)	121
100ЭД-20 + 20АРР-2	180	180 – 260	74 (260)	116
70ЭД-20 + 30ТКФ + 5АРР-2	225	225 – 325	60 (325)	110
70ЭД-20 + 30ТКФ + 10АРР-2	220	220 – 310	65 (310)	104

Примечание: T_k — температура завершения основной стадии деструкции; коэффициент вариации для энергии активации составляет 2 – 3%.

Ультразвуковое воздействие осуществляли на рабочей частоте $22 \pm 1,65$ кГц. Как нами было установлено, именно на этой частоте происходит наиболее интенсивная ультразвуковая обработка — газовые пузырьки имеют большие размеры и при кавитации выделяют значительную энергию. В результате такого воздействия происходило снижение вязкости эпоксидной композиции, формирование и схлопывание кавитационных пузырей, объединяющихся и всплывающих на поверхность, что обеспечило дегазацию и активацию эпоксидной композиции. Дегазация, происходящая при ультразвуковой обработке материала, приводит к уменьшению воздушных включений и получению более монолитной структуры композита. При таком воздействии наблюдается значительное повышение физико-механических характеристик.

В результате ультразвукового воздействия, образцы при испытании на изгиб не разрушаются при достаточно высоком изгибающем напряжении (60 МПа), а устойчивость к удару возрастает более чем в 2 раза и составляет 28 кДж/м² (табл. 2).

Эффективно влиять на процессы структурообразования при термоокислительном воздействии могут

только соединения, разлагающиеся в интервале температур основных потерь массы защищаемого полимера [2]. Поэтому исследовали поведение используемых модификаторов в процессе пиролиза.

По данным ТГ анализа (табл. 3) АРР-2 разлагается в интервале температур 230 – 375 °С с потерей 26 % массы. Разложение АРР-2 происходит с образованием полифосфорной кислоты и аммиака. АРР-2 достаточно стабилен до 700 °С и сохраняет до 60 % массы. Процесс разложения эндотермичен, что снижает передачу теплового потока на полимер.

Так как все модификаторы (ТКФ, ТХЭФ и АРР-2) разлагаются в температурном интервале деструкции эпоксидного полимера (табл. 3), то, следовательно, продукты их разложения будут оказывать влияние на процессы при термоокислительной деструкции и горении композита.

Иницирующее влияние АРР-2, введенного в эпоксидную композицию, на процесс разложения полимера проявляется в снижении начальной температуры пиролиза, сужении температурного интервала и уменьшении энергии активации основной стадии деструкции (табл. 3). Это приводит к интенсификации процесса коксообразования и

Таблица 4

Влияние АРР-2 на показатели воспламеняемости — кислородный индекс (КИ) и горючести эпоксидных полимеров

Состав композиции, масс.ч. отвержденной 15 масс.ч. ПЭПА	КИ, об. %	Показатели горючести, определенные при поджигании образца на воздухе	
		Потери массы, %	Время самостоятельного горения, с
ЭД-20	19	78	200
ЭД-20 + 5АРР-2	33	1,1	7
ЭД-20 + 10АРР-2	36	0,9	0
ЭД-20 + 20АРР-2	41	0,7	0
70ЭД-20 + 30ТКФ + 10АРР-2	33	1,7	0
70ЭД-20 + 30ТХЭФ + 10АРР-2	34	1,3	0

Примечание: к трудногоряемым материалам относятся (ГОСТ 12.1.244-89) материалы с КИ > 27об. % и потерями массы < 20%.

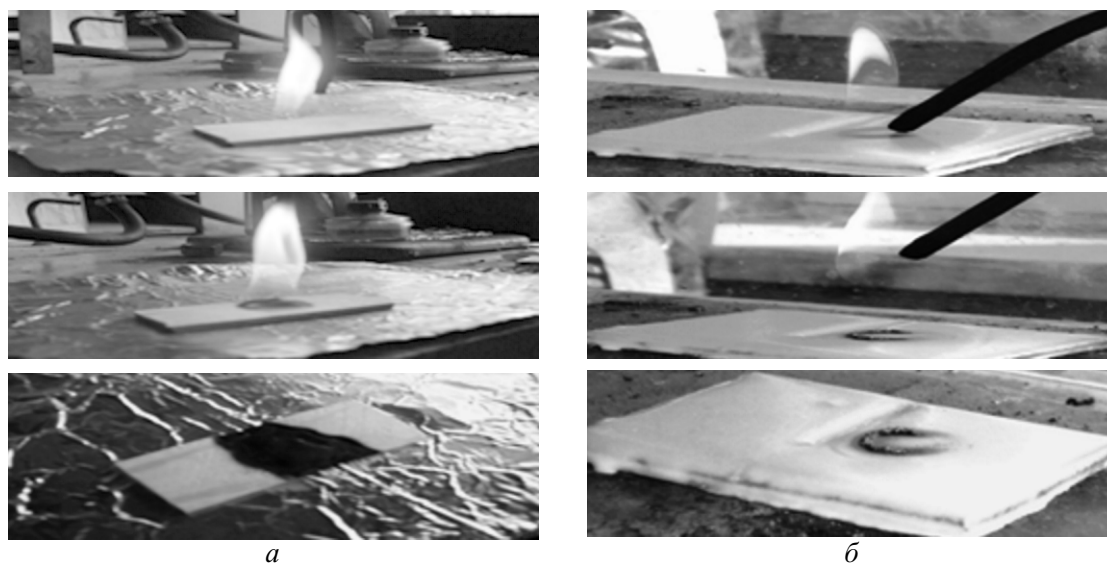


Рис. 1. Распространение пламени по поверхности древесины: а – неогнезащищенной, б – огнезащищенной.

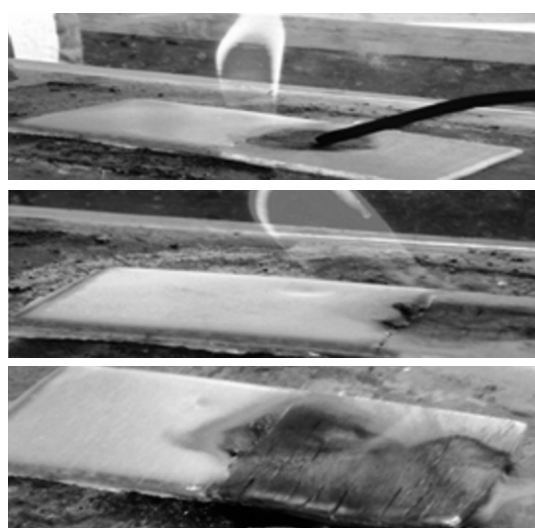


Рис. 2. Распространение пламени по поверхности образца с покрытием, нанесенным только на часть его поверхности.

доказывается повышенным выходом карбонизованных структур (табл. 3). Увеличение выхода карбонизованных структур способствует уменьшению выделения летучих горючих продуктов и препятствует достижению предельной их концентрации в составе летучих продуктов, что влияет на процесс горения в газовой фазе.

Такие изменения в превращениях в конденсированной и газовой фазах уменьшают возможность воспламенения, что и проявляется в процессе горения (табл. 4).

Составы, содержащие APP-2, не поддерживают горение на воздухе и относятся по показателям КИ и потери массы к трудногораемым материалам (табл. 4).

Эпоксидные смолы часто входят в состав композиций, используемых в качестве тепло- и огнестойких покрытий. В связи с этим, разработанные составы мы применяли для огнезащиты древесины. Показано, что древесина без покрытия загорается через 15 с и после удаления газовой горелки горение

Таблица 5

Свойства эпоксидных полимеров

Состав композиции, масс.ч., отвержденной 15 масс.ч. ПЭПА	Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	Ударная вязкость, кДж/м ²	КИ, об. %	Потери массы при поджигании на воздухе, %
70ЭД-20 + 30ТХЭФ + 10APP-2	60*	28	34	1,3
Разработанный состав				
Аналоги				
100ЭД-20 + 30NH ₄ Cl + 5ТРГ + 30ФД [14]	20	5	35	1,2
100ЭД-20 + 20ФОМ [15]	47*	15	28	2,5
100ЭД-20 + 40ФД-А [15]	70	13	30	1,9

* — образец не разрушается, прогиб 1,5 толщины образца; ФОМ — фосфорсодержащий диметилакрилат; ФД-А — фосфодиол-А; ТРГ — терморасширенный графит.

продолжается, а пламя распространяется в продольном и поперечном направлении со скоростью 30 мм/мин (рис. 1а). Тогда как огнезащитная древесина при поднесении источника огня (пламя газовой горелки) не загорается, а только разрушается (рис. 1б).

При поджигании образца с покрытием, нанесенным только на часть его поверхности, со стороны без покрытия древесина загорается через 15 с. При соприкосновении пламени с покрытием оно подвспенивается, а пламя затухает (рис. 2).

Сравнение разработанных составов с существующими аналогами (табл. 5) показывает, что они имеют более высокие физико-механические свойства и не уступают, а зачастую превосходят существующие аналоги по показателям воспламеняемости и горючести. Очевидна конкурентоспособность разработанных материалов в качестве антикоррозионных, огнезащитных покрытий изделий из металла и древесины в различных отраслях промышленности, в том числе с достаточно жесткими условиями эксплуатации. Другим возможным направлением использования является создания деталей и изделий из разработанных материалов, отвечающих требованиям ряда отраслей промышленности, например, транспортное машиностроение, строительство, приборостроение.

Выводы

Разработаны составы эпоксидного композита, обеспечивающие получение пожаробезопасных композитов с использованием в качестве наполнителя полифосфата аммония.

Показана возможность направленного регулирования физико-механических характеристик эпоксидного композита с применением различных методов физической модификации (вибрационное воздействие, высокоскоростное перемешивание на планетарной мельнице, ультразвуковое воздействие) для придания комплекса более высоких физико-механических свойств.

Установлено индивидуальное и совместное влияние пластификатора ТКФ и АРР-2 на кинетику процесса отверждения эпоксидного олигомера. Введение ТКФ в эпоксидный олигомер увеличивает жизнеспособность состава и снижает тепловое выделение при отверждении, а введение АРР-2 повышает температуру отверждения и время гелеобразования. В пластифицированном ТКФ эпоксидном олигомере АРР-2 повышает максимальную температуру отверждения от 44 до 108 °С и уменьшает время отверждения.

Доказано влияние АРР-2 на процессы пиролиза и горения эпоксидного полимера. При этом инициируется процесс структурообразования при пиролизе и, соответственно, повышается выход карбонизованных структур, уменьшается выделение летучих горючих продуктов, снижаются потери массы при горении от 78 до 0,7 – 1,1 % и возрастает КИ с 19 до 32 – 36 об. %.

Доказана возможность использования эпоксидных составов, содержащих АРР-2 и пластификатор в качестве огнестойкого покрытия по древесине.

Литература

1. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология. Под ред. А.А.Берлина. С-Пб: Профессия, 2008, 557 с.
2. Асеева Р.М., Заиков Г.Е. Горение полимерных материалов. М.: Наука, 1981, 280 с.
3. Пинкас М.В., Плакунова Е.В., Панова Л.Г. Физическая модификация эпоксидных компаундов с целью улучшения эксплуатационных свойств. Пластические массы, 2008, № 1, с. 11 – 13.
4. Плакунова Е.В., Татаринцева Е.А., Панова Л.Г. Модифицированные эпоксидные композиции. Пластические массы, 2003, № 2, с. 39 – 40.
5. Мостовой А.С., Плакунова Е.В., Панова Л.Г. Модифицированные эпоксидные смолы как перспективные связующие полимерных композиционных материалов. Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности, 2011, № 2, с. 34 – 37.
6. Ширшова Е.С., Татаринцева Е.А., Плакунова Е.В., Панова Л.Г. Изучение влияния модификаторов на свойства эпоксидных композиций. Пластические массы, 2006, № 12, с. 34 – 36.
7. Мостовой А.С., Плакунова Е.В., Панова Л.Г. Новые эпоксидные композиции на основе полититанатов калия. Пластические массы, 2012, № 3, с. 33 – 35.
8. Плакунова Е.В., Татаринцева Е.А., Мостовой А.С., Панова Л.Г. Структура и свойства эпоксидных термореактопластов. Перспективные материалы, 2013, № 3, с. 57 – 62.
9. Плакунова Е.В., Пинкас М.В., Мызникова О.А., Панова Л.Г. Исследование влияния состава эпоксидной композиции на кинетику процесса отверждения. Пластические массы, 2009, № 1, с. 9 – 11.
10. Кодолов В.И., Чашкин М.А., Благодатских И.И., Полетов Я.А., Захаров А.М. Модификация эпоксидных композиций холодного отверждения углеродными металлосодержащими наносистемами. Сб. трудов Международной конференции “Композит-2010”. Саратов: Саратов. гос. техн. ун-т, 2010, с. 304 – 305.
11. Паулик Е., Паулик Ф., Арнолд М. Дериватограф. Будапешт: будапештского политех. ин-та, 1981, 21 с.
12. Пилоян О.Г. Введение в теорию термодинамического анализа. М.: Наука, 1964, 296 с.

13. Голых Р.Н., Хмелев С.С., Хмелев В.Н. Ультразвуковая кавитационная обработка вязких и жидких высокодисперсных сред. Измерения, автоматизация и моделирование в промышленности и научных исследованиях (ИАМП-2010): материалы 7-й Всероссийской научно-технической конференции 6 – 7 октября 2010 года. Алт. готехн. ун-т, БТИ. Бийск: Изд-ва Алт. гос. техн. ун-та, 2010, с. 125 – 129.
14. Ширшова Е.С., Плакунова Е.В., Татаринцева Е.А., Панова Л.Г. Модифицированные эпоксидные композиции. Международный симпозиум Восточно-азиатских стран по полимерным композиционным материалам и передовым технологиям: материалы Международного симпозиума “Композиты XXI века”. СГТУ, Саратов, 20 – 22 сентября 2005 г., Саратов, 2005, с. 125 – 130.
15. Татаринцева Е.А., Плакунова Е.В., Панова Л.Г. Изучение влияния модификаторов на специфические свойства эпоксидных композиций. Международный симпозиум Восточно-азиатских стран по полимерным композиционным материалам и передовым технологиям: материалы Международного симпозиума “Композиты XXI века”. СГТУ, Саратов, 20 – 22 сентября 2005 г., Саратов, 2005, с. 118 – 122.

Статья поступила в редакцию 10.06.2013 г.

Мостовой Антон Станиславович — *Энгельсский технологический институт филиал ФГБОУ ВПО Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А. (г. Энгельс), аспирант, специализируется в области создания эпоксидных композитов с высокими эксплуатационными свойствами. E-mail: Mostovoy19@rambler.ru.*

Плакунова Елена Вениаминовна — *Энгельсский технологический институт филиал ФГБОУ ВПО Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А. (г. Энгельс), кандидат технических наук, доцент, специалист в области создания эпоксидных композитов с высокими эксплуатационными свойствами.*

Панова Лидия Григорьевна — *Энгельсский технологический институт филиал ФГБОУ ВПО Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А. (г. Энгельс), доктор химических наук, профессор, специалист в области разработки научных основ направленного регулирования структуры и свойств полимеров и композитов функционального назначения.*