УДК 66.017

Н.С. Перов[1]

КОНСТРУИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПРИНЦИПАХ. II. Молекулярная подвижность в сложных сшитых системах

DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-4-30-36

Анализ научно-технических данных и ранее проведенных исследований динамических механических свойств полувзаимопроникающих полимерных сеток (полу-ВПС) показал, что изменение температурного положения релаксационных переходов в сетке может являться результатом блокирования линейным компонентом прочных межмолекулярных связей между узловыми фрагментами сетки или, напротив, образования линейным компонентом дополнительных прочных межмолекулярных связей между узлами полимерной сетки.

Проведенный анализ подтверждает обнаруженные особенности релаксационного поведения полу-ВПС на основе сшитых полисилоксануретанов и линейного полиметилметакрилата.

Ключевые слова: *динамический механический анализ, стеклование, тангенс угла механических потерь, полисилоксануретановые сетки, взаимопроникающие сетки (ВПС), полу-ВПС.*

Analysis of scientific and technical data and previously studies of the dynamic mechanical properties of semi-interpenetrating polymer networks (semi-IPN) showed that the change in the temperature position of the relaxation transitions in the network can result from blocking strong intermolecular bonds between the nodal fragments of the network by the linear component , or, on the contrary, the formation of additional strong intermolecular bonds between the nodes of the polymer network by the linear component.

The carried out analysis confirms the observed peculiarities of the relaxation behavior of semi-IPN based on cross-linked polysiloxanurethanes and linear polymethylmethacrylate.

Keywords: *dynamic mechanical analysis, glass transition, mechanical loss tangent, polysiloxaneurethane networks, interpenetrating polymer networks (IPN), semi-IPN.*

[1]Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

Возросший в последнее десятилетие уровень сложности молекулярной организации надмолекулярной структуры полимерных материалов в значительной степени опередил уровень разработанных на настоящий момент теоретических представлений о реализуемых механизмах молекулярной подвижности полимерных объектов. В то же время постоянно возрастающий уровень требований к стабильности свойств авиационных материалов ставит задачу точного соответствия их характеристик заданным условиям эксплуатации, которая не может быть решена без разработки специальных приемов для модификации свойств уже известных полимерных материалов. Это значит, что полимерные материалы для авиационной техники со свойствами, отвечающими требованиям будущего, должны быть сконструированы на атомно-молекулярном уровне [1–8]. Для изучения возможных подходов к созданию полимерных материалов с требуемым комплексом свойств для авиационно-космических приложений и возможных путей их изменения, в данной статье рассмотрена модельная система на основе широко применяющихся полиуретановых сеток в комбинации с линейными полимерами.

Известны закономерности влияния на молекулярную подвижность гибкости макромолекул, частоты межцепных сшивок, физических и химических узлов постоянной и динамической природы [9].

В данной статье будут рассмотрены факторы, ограничивающие молекулярную подвижность на участках цепи, заведомо превышающих длину сегмента Куна, т. е. речь будет идти о топологических ограничениях в сегментальной подвижности в сложных сетчатых полимерных системах [10]. Случаи наполненных систем рассматривались в работе [11], в данном случае будут рассмотрены примеры ограничения молекулярной подвижности в комбинации с линейными полимерными макромолекулами.

Заключения о молекулярной подвижности этих систем и их фазовом расслоении обычно строятся на основе интерпретации данных динамических механических и диэлектрических релаксационных экспериментов (за основу берется

сравнение с релаксационным поведением блок-сополимеров) с привлечением идей о композиционной неоднородности и микрофазовом разделении, хотя экспериментальные доказательства такой неоднородности, не основанные на данных динамического механического (ДМА) или динамического электрического анализов (ДЭА), приводятся лишь для тех случаев, когда межцепные фрагменты имеют большую длину, и такое разделение априори уже представляется возможным. Принимая идею микрофазового разделения в целом, тем не менее представляется необходимым, да и правильным, учесть, что такое разделение обусловлено не только следствием термодинамической несовместимости компонентов (которая должна выделять компоненты в отдельные фазы, приводя к фазовой сегрегации, как это имеет место в случае блок-сополимеров), но и противодействующим влиянием топологических ограничений системы, взаимодействием узлов. При малой длине межузловых фрагментов, изменения в характере молекулярной подвижности обусловлены наличием областей с различной плотностью упаковки вследствие принятия межузловыми фрагментами определенного набора конформаций с учетом ограничений, накладываемых узлами сетки.

Изучение особенностей релаксационного поведения сшитых систем целесообразно начать с рассмотрения нескольких простых кинематических схем. Рассмотрим модель межузлового фрагмента в сетках с использованием представлений поворотно-изомерного механизма гибкости полимеров, составленную из элементов вращения, образующих кинематические пары 5-го класса, обладающих только одной вращательной степенью свободы [12].

Общее число степеней свободы k свободных звеньев, размещенных в пространстве, равно $6k$. В кинематической цепи они соединяются в кинематические пары, т. е. на их относительное движение накладываются связи. Кроме того, в случае сетки имеются две так называемые стойки – звенья, принятые за неподвижные, соединенные непосредственно с узлом сетки. Поэтому число степеней свободы кинематической цепи будет равно общему числу степеней свободы всех звеньев за вычетом связей, накладываемых на их относительное движение:

$$W=6k-\sum S_i;$$
$$\sum S_i=p_1+2p_2+3p_3+4p_4+5p_5+6,$$

где W – число степеней свободы; S – число связей; k – число звеньев кинематической цепи; p_1–p_5 – число кинематических пар «первого–пятого» класса в данной цепи.

В рассматриваемом случае имеются только пары пятого класса $S_5=5p_5$, $S_{\text{стойки}}=6$,

$$\sum S_i=5p_5+2S_{\text{стойки}},$$

$$W=6k-2\cdot 6-5p_5.$$

Легко подсчитать, что межузловой фрагмент с числом звеньев 7 и меньше при фиксации двух крайних стоек является неподвижной фермой, т. е. вообще не имеет степеней свободы:

$W=6\cdot 6-2\cdot 6-5\cdot 5<0$;
$W=6\cdot 7-2\cdot 6-5\cdot 6=0$;
$W=6\cdot 8-2\cdot 6-5\cdot 7=1$;
$W=6\cdot 9-2\cdot 6-5\cdot 8=2$;
$W=6\cdot 10-2\cdot 6-5\cdot 9=3$.

Кроме того, есть еще так называемая проблема «шарнирного замка» – когда из-за того, что конечный результат серии вращений зависит от порядка промежуточных вращений, иногда получается так, что вращение вокруг одной оси отображается на вращение вокруг другой оси, что может привести к невозможности вращения объекта вокруг определенной оси.

Разумеется, узел сетки не является стойкой в кинематическом смысле, однако приведенный ранее расчет показывает, что при даже относительно длинных межузловых фрагментах, в 2–3 раза превышающих сегмент Куна (для гибкоцепных полимеров), в механизм молекулярного движения с неизбежностью должен вовлекаться узел сетки, связанный с другими межцепными фрагментами и, возможно, с другими узлами – например, посредством водородных связей между уретановыми фрагментами, образованных в присутствии воды.

Полагая, что каждый из узлов все-таки может иметь одну–две поступательные степени свободы (вращательные исключены, так как узел в этом случае наматывал бы на себя межмолекулярные фрагменты), получим:

– в случае, если каждый из узлов имеет одну поступательную степень свободы (узел имеет возможность перемещаться в одном направлении – например, если функциональность узла равна трем), то

$W=6\cdot 6-2\cdot 5-5\cdot 5=1$;
$W=6\cdot 5-2\cdot 5-5\cdot 4=0$;

– в случае, если каждый из узлов имеет две поступательных степени свободы (узел скользит по плоскости), то

$W=6\cdot 6-2\cdot 4-5\cdot 5=3$;
$W=6\cdot 5-2\cdot 4-5\cdot 4=2$;
$W=6\cdot 4-2\cdot 4-5\cdot 3=1$;
$W=6\cdot 3-2\cdot 4-5\cdot 2=0$.

Понятно, что три степени свободы узел в частосшитой сетке иметь не может.

Если сравнивать подвижность межцепных фрагментов и узла, то достаточно очевидно, что подвижность узла в сетках ограничена в большей степени. Это позволяет предположить, что в релаксационном спектре должны найти свое отражение релаксационные процессы с бóльшим временем, связанные непосредственно с подвижностью узлов.

Как уже отмечалось ранее, описание экспериментальных результатов динамического механического анализа обычно ведется с позиций концепции микрофазового разделения. Это упрощает описание, хотя в ряде случаев такое разделение, строго говоря, является фазовым с известным допущением – например, в случае коротких блоков или по причине отсутствия четко выраженных границ отдельных фаз. Концепцию микрофазового разделения удобно принять в качестве модели, описывающей различные состояния упаковки и окружения сетчатых систем.

Реально же наблюдаемое микрофазовое разделение характеризуется размером доменов, который колеблется от 50 до 100 нм, с возможностью образования тонкой структуры с элементами размерами порядка 10–20 нм [13]. Простой подсчет показывает, что расстояние между доменами ~15 нм обеспечивает длина цепи 30 нм или ~120 звеньев полиметилметакрилата (ПММА) [14].

Используя простые геометрические представления, нетрудно посчитать, что для построения простейшего домена из трех параллельных макроцепей потребуется 1,5–2 сегмента Куна на каждый разворот, приблизительно по одному – на каждый параллельный участок и по одному – на начало и конец домена. Итого: минимум по 8–9 сегментов или не менее 40 звеньев полидиметилсилоксана (ПДМС).

В случае агрегации соседних макроцепей возможно образование упорядоченных областей, однако крайне сомнительно, чтобы такая агрегация затрагивала больше 2–3 соседних макромолекул, прежде всего по причине стерических затруднений упаковки узлов сетки. Понятно также, что такие агрегаты не являются микрофазой, а для их образования потребуется расстояние около трех сегментов Куна или 12–15 звеньев ПДМС.

Это означает, что в сетках доменная структура характерна для систем с длинными блоками, а также что микрофазовое разделение с образованием доменной структуры или даже вообще структуры с какими-либо четко очерченными фазовыми границами в системах с более короткими блоками будет затруднено. В этих случаях наиболее вероятно образование областей в полимере, различающихся по составу, но без фазового разделения. Главное различие этих областей будет заключаться в способе молекулярной организации, системе диполь-дипольных и водородных связей между компонентами системы.

Если полимерная пара несовместима, то каждый компонент характеризуется своей температурой стеклования. Смещение пиков стеклования навстречу друг другу служит доказательством того, что, хотя фазы и существуют независимо, имеет место определенная степень взаимопроникновения. В полностью совместимой системе наблюдается один единственный основной α-переход.

В данной работе будет показано, что изменение температурного положения релаксационных переходов может происходить как в случае замещения прочных межмолекулярных связей менее прочными (для компонента с высокой температурой стеклования) или просто блокирования этих связей, так и в случае образования дополнительных или более прочных межмолекулярных связей для компонента с низкой температурой стеклования.

Работа выполнена в рамках реализации комплексных научных направлений 2. «Фундаментально-ориентированные исследования, квалификация материалов, неразрушающий контроль» и 18. «Климатические испытания для обеспечения безопасности и защиты от коррозии, старения и биоповреждений материалов, конструкций и сложных технических систем в природных средах» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

Материалы и методы

Для того чтобы показать, какую роль межмолекулярные взаимодействия играют в формировании спектров молекулярной подвижности, рассмотрим имеющиеся научно-технические литературные и экспериментальные данные динамического механического и диэлектрического анализа в системе полувзаимопроникающих сеток (полу-ВПС) на основе полиуретана (ПУ)-ПММА.

Прежде всего выясним, что известно о релаксационных переходах чистых ПУ и ПММА. Так, согласно данным работы [15] спектр молекулярной подвижности ПММА характеризуется переходами: с γ-максимумами, которые соответствуют подвижности метильных групп (при частоте 1 Гц) при температурах -188 и -110°С; μ-переходом, связанным с присутствием воды, при температуре -75°С; областью β-релаксации при -20÷+110°С и основным α-переходом при температуре >122°С.

Для полиуретана [16] наблюдается хорошо выраженный β-переход с максимумом при температуре -90°С и α-переход – при -25°С, сдвигающийся в полу-ВПС на 14°С в сторону высоких температур.

Приведем также научно-технические литературные данные по этим переходам:

Процесс	Энергия активации $E_{акт}$, кДж/моль
α-переход ПММА	445±21
β-переход ПММА	76±2
α-переход ПУ в полу-ВПС	151±4
α-переход ПУ	100±4
β-переход ПУ	37±4

Как следует из приведенных на рис. 1 научно-технических литературных данных [16], с увеличением содержания полиуретана (уменьшением ПММА) на температурной зависимости тангенса угла механических потерь возрастает интенсивность максимумов, соответствующих α- и

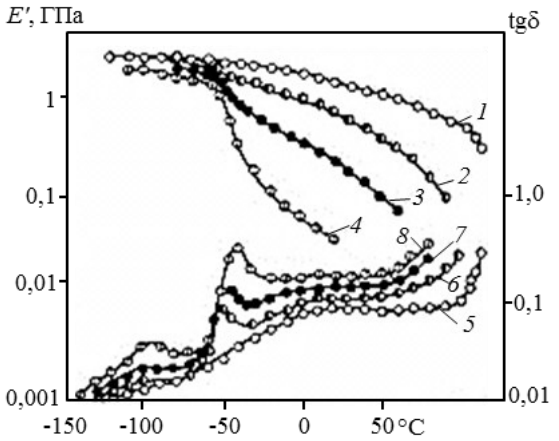

Рис. 1. Температурные зависимости модуля сдвига E' (*1–4*) и тангенса угла механических потерь (*5–8*) для ПММА (*1*, *5*) и полу-ВПС с соотношением ПММА/ПУ: 80/20 (*2*, *6*), 60/40 (*3*, *7*), 40/60 (*4*, *8*) [17]

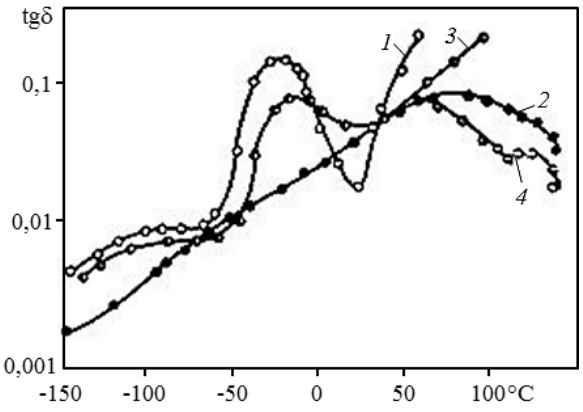

Рис. 2. Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь для ПУ (*1*), ПММА (*2*) и полу-ВПС с соотношением ПММА/ПУ: 40/60 (*3*) (измерения на частоте 1 кГц) и ПММА на частоте 120 Гц (*4*) [17]

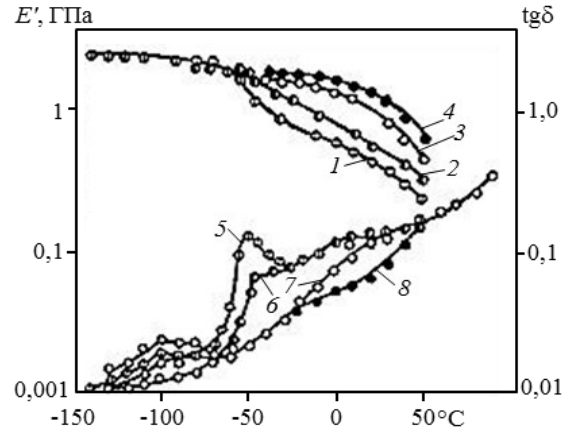

Рис. 3. Температурные зависимости модуля сдвига E' (*1–4*) и тангенса угла механических потерь (*5–8*) полу-ВПС с соотношением ПММА/ПУ: 80/20 с молекулярной массой M_c, равной 4500 (*1*, *5*), 2250 (*2*, *6*) 1250 (*3*, *7*), 950 (*4*, *8*) [17]

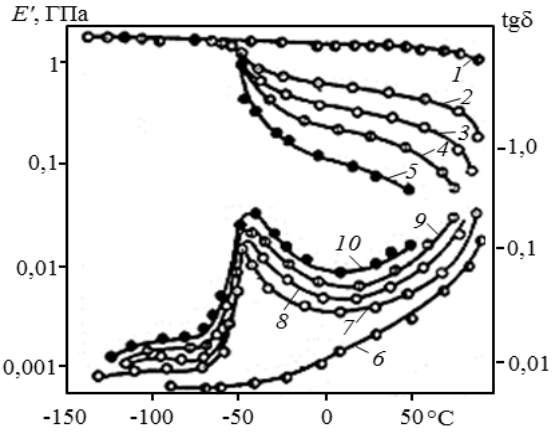

Рис. 4. Температурные зависимости модуля сдвига E' (*1–5*) и тангенса угла механических потерь (*6–10*) для ПС (*1*, *6*) и полу-ВПС с соотношением ПС/ПУ: 80/20 (*2*, *7*), 70/30 (*3*, *8*), 60/40 (*4*, *9*), 50/50 (*5*, *10*) [18]

β-релаксационным процессам, что естественно связать с увеличением количества полиуретана. При этом одновременно наблюдается значительное смещение α-перехода для полиуретана в область высоких температур (положение β-релаксационного перехода остается неизменным), тогда как естественным было бы ожидать обратную тенденцию. Смещение релаксационных максимумов часто объясняют усилением межфазного взаимодействия в полу-ВПС (что, кстати, авторы статьи [16] и сделали далее, считая, что чем меньше размер доменов ПММА, тем выше доля межфазной поверхности, ограничивающей подвижность полиуретана) по мере увеличения содержания полиуретана.

Как видно из ранее приведенных значений энергии активации $E_{акт}$, для α-перехода полиуретана в полу-ВПС эти значения выше, чем для α-перехода «чистого» полиуретана, чему соответствуют зависимости ДЭА на рис. 2, а значит температуры α-перехода должны соотноситься следующим образом: $T_{\alpha ПУ}<T_{\alpha полу\text{-}ВПС}<T_{\alpha ПММА}$. По данным ДЭА можно записать: $T_{\alpha ПММА/ПУ(40:60)}>T_{\alpha ПУ}$.

Но по данным ДМА: $T_{\alpha ПММА/ПУ(40:60)}>T_{\alpha ПММА/ПУ(60:40)}>T_{\alpha ПММА/ПУ(80:20)}$, т. е. с уменьшением содержания полиуретана с низкой температурой стеклования в полу-ВПС температура стеклования $T_{\alpha ПУ}$ полиуретановой фазы снижается. Данное противоречие ДМА и ДЭА связано, по-видимому, с тем, что эти два формально близких метода анализа чувствительны к молекулярным движениям неполярных и полярных фрагментов и фиксируют близкие, но не идентичные процессы.

Из приведенных на рис. 3 зависимостей также следует, что с увеличением длины блоков полиуретана происходит выделение его в отдельную фазу, а подвижность в межузловых фрагментах наблюдается лишь при значениях молекулярной массы M_c>2250. При этом по мере выделения полиуретана в отдельную фазу наблюдается снижение значений $T_{\alpha ПУ}$. Данные же, приведенные на рис. 4, показывают, что в случае, когда второй

(линейный) компонент системы не имеет полярных групп, увеличение содержания полиуретана приводит к повышению температуры $T_{\alpha ПУ}$, что наиболее вероятно связано с образованием ПУ-фазы, при этом объемный компонент полистирол (ПС) создает стерические затруднения для процессов молекулярной подвижности.

Следует отметить, что использование концепции усиления или уменьшения межфазного взаимодействия не дает целостной картины, объясняющей обозначенные ранее тенденции изменения температуры T_α полиуретановой фазы.

Заметим, что характер молекулярной подвижности определяется микрофазовым разделением и, как следствие, различным молекулярным окружением. Тем не менее многими авторами не анализируется еще одна возможная причина ограничения молекулярной подвижности, а именно ограничение подвижности узла сетки, имеющее определяющее значение при небольших длинах межузловых фрагментов.

Узел может быть иммобилизован в той или иной степени: водородными связями уретановых групп между фрагментами, снижением свободного объема в системе (этим, например, может объясняться смещение пика $T_{\alpha ПММА/ПУ}$ во взаимопроникающей сетке (ВПС) в сторону более высоких температур) и частичным замещением прочных межмолекулярных связей между узлами менее прочными или более лабильными – так, в частности, водородные связи между уретановыми фрагментами могут быть замещены на водородные связи с более подвижными метилметакрилатными фрагментами.

Приведенные на рис. 5 данные хорошо иллюстрируют вышесказанное. Авторы работы [16] обратили внимание на влияние объема и полярности групп в полу-ВПС, однако ими был сделан вывод только о различном межфазном взаимодействии в полу-ВПС, которое возможно лишь при больших длинах блоков.

Таким образом, проведенный анализ научно-технических литературных данных по релаксационным свойствам в полимерных системах на основе полиуретановых сеток и линейных полимеров (полу-ВПС) выявил, что линейный компонент системы влияет на температурное положение релаксационных переходов сетки.

Следует отметить, что применяя концепцию микрофазового расслоения, правильно и доказательно описывающую особенности релаксационного поведения ряда длинноблочных систем (в частности, сегментированных полиуретанов), авторы сталкиваются с огромными трудностями при описании частосшитых полу-ВПС, и особенно ВПС.

Результаты

Представленные в этой части работы данные описывают структуру и релаксационные свойства полувзаимопроникающих сеток (полу-ВПС) на основе сшитых полисилоксан-уретанов (ПСУ) и линейного полиметилметакрилата (ПММА). Детально процесс получения пленок описан в работе [19].

Анализ приведенных на рис. 6 и 7 спектров релаксационных переходов позволяет выявить следующие закономерности [19–21]:

– исходные ПСУ характеризуются двумя основными областями релаксации – низкотемпературным переходом (~160 К), который соответствует подвижности линейных диметилсилоксановых (ДМС) фрагментов, а высокотемпературный переход в области ~260 К – размораживанию подвижности сетки в целом (рис. 6);

– полу-ВПС с содержанием ПММА/ПСУ в соотношении 25/75 на зависимости tgδ характеризуется широкой областью релаксации в виде асимметричного со стороны низких температур α-пика с максимумом ~340 К, этим данная система отличается от остальных спектров tgδ полу-ВПС (ПММА/ПСУ (75/25) и ПММА/ПСУ (50/50)) – рис. 6.

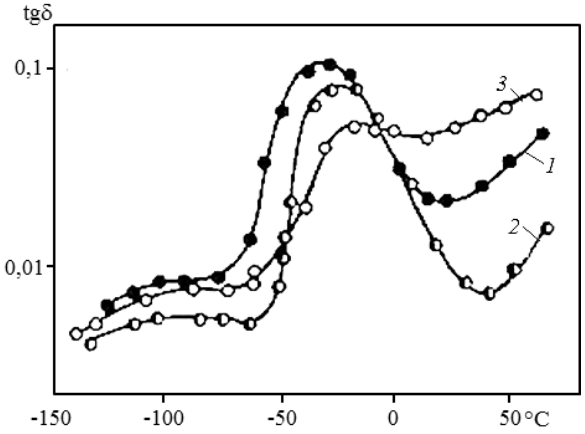

Рис. 5. Температурные зависимости тангенса угла механических потерь полу-ВПС на основе полиакрилнитрила – ПАН/ПУ (*1*), ПС/ПУ (*2*) и ПММА/ПУ (*3*) с соотношением 40/60 [18]

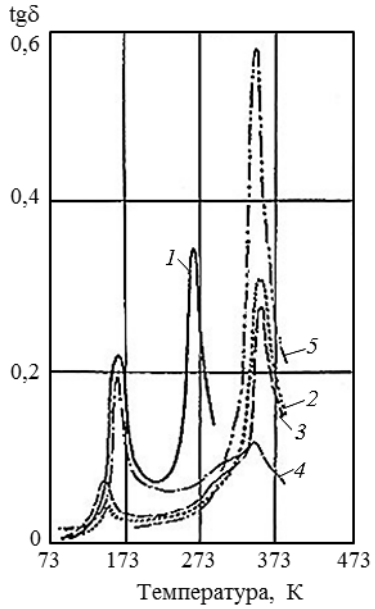

Рис. 6. Температурные зависимости тангенса угла механических потерь для ПММА (*5*), ПСУ с числом звеньев *n*=20 (*1*) и полу-ВПС с соотношениями ПММА/ПСУ (*n*=20): 75/25 (*2*), 50/50 (*3*) и 25/75 (*4*)

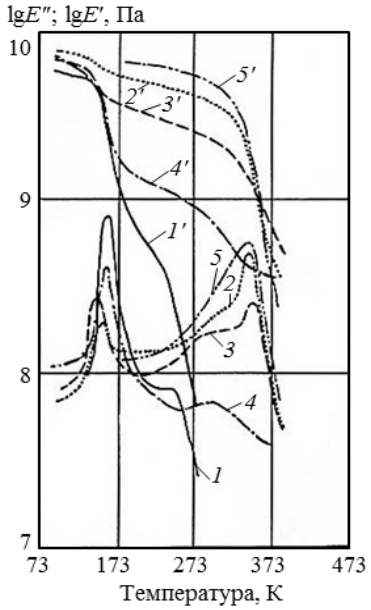

Рис. 7. Температурные зависимости модуля упругости *E′* (*1*–*5*) и модуля потерь *E″* (*1′*–*5′*) для ПММА (*5′*), ПСУ с числом звеньев *n*=20 (*1*, *1′*) и полу-ВПС с соотношениями ПММА/ПСУ (*n*=20): 75/25 (*2*, *2′*), 50/50 (*3*, *3′*) и 25/75 (*4*, *4′*) [19]

Обсуждение и заключения

Спектры модуля потерь *E″* полу-ВПС (ПММА/ПСУ (75/25) и ПММА/ПСУ (50/50)) характеризуются несколькими хорошо разделенными областями релаксации, которые могут быть связаны с их гетерофазным строением (рис. 7). В спектрах модуля потерь *E″* полу-ВПС (ПММА/ПСУ (75/25) и ПММА/ПСУ (50/50)) отчетливо видна дополнительная область релаксации при температурах 310–330 К, которая условно может быть отнесена к межфазной области ПММА и ПСУ. На возможность образования межфазной области (МФО) при выделении фаз переменного состава указывается в работах [21, 22].

Предполагается, что термодинамически неравновесные МФО появляются в результате спинодального механизма разделения, когда нет явной границы между сосуществующими областями фазового разделения [23].

Примечательно, что при увеличении содержания ПММА интенсивность низкотемпературного перехода падает (что естественно, так как уменьшается количество кинетических единиц) и смещается в область низких температур – это существенно, поскольку доказывает, что происходит замещение межмолекулярных связок уретановых фрагментов на более гибкие связки уретановых и сложноэфирных групп ПММА. Другой важный факт, следующий из рассмотрения температурной зависимости *E″*, заключается в том, что смещение в область низких температур перехода ДМС происходит при тех же соотношениях ПСУ и ПММА, при которых отчетливо видно образование МФО. Таким образом, получается, что с учетом некоторого расширения этого перехода при низких температурах происходит размораживание молекулярной подвижности сначала в МФО и далее в чистой ПСУ фазе, т. е. наблюдаемый результирующий релаксационный процесс начинается при более низких температурах и охватывает больший температурный интервал.

Важной особенностью полу-ВПС на основе ПММА и ПСУ является наличие в их составе ПСУ-компонента, что, с одной стороны, создает возможность тонкого регулирования уровня гетерогенности за счет выделения в отдельную фазу ДМС-фрагментов (при достаточной длине блоков), а, с другой стороны, благодаря присутствию в ПСУ-сетке активных уретановых групп, обеспечивает возможность эффективного взаимодействия между ПММА и ПСУ. Однако принципиально важной является возможность регулирования уровня молекулярной подвижности и в тех случаях, когда гетерогенность системы не получила своего завершения в виде фазового разделения, а проявляется скорее в виде набора факторов, ограничивающих подвижность узлов сетки.

Релаксационные спектры полу-ВПС не являются простой комбинацией спектров исходных компонентов и характеризуются рядом особенностей, связанных, прежде всего, с наличием в их структуре сложноэфирных и уретановых групп, способных к значительным межмолекулярным взаимодействиям – например, путем образования диполь-дипольных и водородных связей, что проявляется в расширении и смещении к более высоким температурам высокотемпературного α-перехода, причем величина этого смещения

определяется как соотношением компонентов полу-ВПС, так и протяженностью ДМС-последовательности (наибольшее смещение по температуре у этого перехода наблюдается при малых концентрациях ПММА). В то же время уровень гетерогенности полу-ВПС по мере увеличения концентрации ПММА в большей степени определяется не соотношением ПСУ и ПММА, а протяженностью силоксанового фрагмента и его относительной концентрацией.

При рассмотрении изменений температурных положений релаксационных переходов в различных системах возможно оценить частоту формирующейся сетки при межмолекулярном взаимодействии в полу-ВПС с участием линейного полимера и на основании проведенного анализа провести выбор системы для получения на основе полу-ВПС модифицированных материалов с заданным набором физико-механических характеристик.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н. Химия в авиационном материаловедении // Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 3–4.
3. Kablov E.N., Kondrashov S.V., Yurkov G.Y. Prospects of using carbonaceous nanoparticles in binders for polymer composites // Nanotechnologies in Russia. 2013. Vol. 8. №3–4. P. 163–185.
4. Алдошин С.М., Бадамшина Э.Р., Каблов Е.Н. Полимерные нанокомпозиты – новое поколение полимерных материалов с повышенными эксплуатационными характеристиками // I Междунар. форум по нанотехнологиям «Роснанотех 08»: сб. тез. докл. науч.-технологич. секций. 2008. С. 385–387.
5. Гращенков Д.В., Чурсова Л.В. Стратегия развития композиционных и функциональных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 231–242.
6. Ткачук А.И., Гребенева Т.А., Чурсова Л.В., Панина Н.Н. Термопластичные связующие. Настоящее и будущее // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2013. №11. Ст. 07. URL: http://www.viam-works.ru (дата обращения: 25.01.2017).
7. Деев И.С., Каблов Е.Н., Кобец Л.П., Чурсова Л.В. Исследование методом сканирующей электронной микроскопии деформации микрофазовой структуры полимерных матриц при механическом нагружении // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2014. №7. Ст. 06. URL: http://www.viam-works.ru (дата обращения: 16.01.2017). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-7-6-6.
8. Бабин А.Н., Гусева М.А., Гребенева Т.А., Ткачук А.И. Исследование реологических и структурных характеристик эпоксидных связующих, модифицированных полиизоцианатом // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2016. №1. Ст. 11. URL: http://www.viam-works.ru (дата обращения: 25.01.2017). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-1-11-11.
9. Полимерные смеси / под ред. Д. Пола, С. Ньюмена. М.: Мир, 1981. Т. 2. 454 с.
10. Никольский О.Г., Гриценко О.Т., Перов Н.С. и др. Об особенностях микрофазового разделения сетчатых силоксануретановых блок-сополимеров // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. 2000. Т. 42. №5. С. 781–790.
11. Перов Н.С. Релаксационные свойства модельных полимерных систем с наноразмерным наполнителем // Материаловедение. 2015. №3. С. 44–49.
12. Артоболевский И.И. Теория машин и механизмов. 4-е изд., перераб. и доп. М.: Наука, 1988. 640 с.
13. Менсон Дж., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты. М.: Химия, 1979. 439 с.
14. Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1990. 256 с.
15. Бартенев Г.М., Бартенева А.Г. Релаксационные свойства полимеров, М.: Химия, 1992. 382 с.
16. Липатов Ю.С., Сергеева В.М. Взаимопроникающие сетки. Киев: Наукова думка, 1979. 159 с.
17. Allen G., Bowden M.J., Blundell D.J. et al. Composites formed by interstitial polymerization of vinyl monomers in polyurethane elastomers: 2. Morphology and relaxation processes in methyl methacrylate based composites // Polymer. 1973. Vol. 14. No. 12. P. 604–616.
18. Allen G., Bowden M.J., Lewis G. et al. Composites formed by interstitial polymerization of vinyl monomers in polyurethane elastomers. 4: Preparation, properties and structure of acrylonitrile and styrene based composites // Polymer. 1974. Vol. 15. No. 1. P. 19–27.
19. Сергиенко Н.В. Сшитые полисилоксануретаны и взаимопроникающие системы на их основе: автореф. дис. … канд. хим. наук. Москва, 1995. 25 с.
20. Никольский О.Г., Мартиросов В.А., Гриценко О.Т., Перов Н.С. и др. Структура и свойства силоксансодержащих уретановых сетчатых полимеров // Высокомолекулярные соединения. Сер.: А. 1995. Т. 37. №3. С. 498–503.
21. Никольский О.Г., Мартиросов В.А., Оболонкова Е.С., Гриценко О.Т., Перов Н.С. и др. Силоксансодержащие сетчатые полимеры // Андриановские чтения: тез. докл. М., 1995. С. 48.
22. Lipatov Y.S., Alekseeva T.T. Phase-separated Interpenetrating Polymer Networks // Advances in Polymer Sciences. Berlin: Springer, 2007. Vol. 208. 234 p.
23. Бабкина Н.В., Липатов Ю.С., Алексеева Т.Т., Яровая Н.В. Эволюция структуры и фазового состояния в неравновесных гетерогенных полимерных системах // Высокомолекулярные соединения. Сер.: А. 2009. Т. 51. №8. С. 1461–1468.