

## МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

УДК 541.64:547.241

### ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭПОКСИФОСФАЗЕНОМ

© 2019 г. Д. В. Онучин<sup>а</sup>, И. С. Сиротин<sup>а,\*</sup>, И. А. Сарычев<sup>а</sup>, Н. В. Борносуз<sup>а</sup>,  
В. В. Киреев<sup>а</sup>, И. Ю. Горбунова<sup>а</sup>, Ю. А. Горбаткина<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева  
125047 Москва, Миусская пл., 9, Россия

<sup>б</sup>Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук  
119991 Москва, ул. Косыгина, 4, Россия

\* e-mail: isirotin@muctr.ru

Поступила в редакцию 05.01.2019 г.

После доработки 21.01.2019 г.

Принята к публикации 04.02.2019 г.

Исследованы адгезионные характеристики модифицированного эпокси фосфазеном связующего на основе эпоксидно-диановой смолы ЭД-20 и отвердителя диаминодифинилсульфона. Показано, что введение эпокси фосфазена в эпоксидную смолу способствует росту сдвиговой адгезионной прочности в соединениях со сталью. При добавлении 10% эпокси фосфазена прочность клеевых соединений увеличивается на 20%, прочность соединений со стальными волокнами повышается на 20–80% (в зависимости от размера образцов), при этом прочность связующего при изгибе увеличивается в 2 раза, а его удельная ударная вязкость повышается в 2.5–3.0 раза. Рассмотрены возможные причины наблюдаемых изменений.

DOI: 10.1134/S2308113919030082

Конструкционные композиционные материалы на основе эпоксидных смол применяют в различных областях промышленности [1, 2], в том числе в ракетно- и авиастроении, судно- и автомобилестроении, в связи с чем требования, предъявляемые к ним, год от года растут. В XXI веке такие материалы должны обладать не только высокой прочностью и модулем упругости, но и высокой трещиностойкостью, устойчивостью к удару, вибрационным нагрузкам, хорошими пост-ударными характеристиками и высокой теплостойкостью. Чтобы добиться желаемых свойств в качестве матриц таких композитов часто используют модифицированные эпоксиды: в эпоксидные олигомеры добавляют активные разбавители, минеральные мелкодисперсные наполнители, гибко- и жесткоцепные линейные полимеры [2, 3]. Подобные многокомпонентные эпоксидные композиции используются и в клеевых соединениях.

Среди композитов наиболее высокими механическими характеристиками выделяются пластики, армированные волокнами. Так как их свойства существенно зависят от прочности сцепления матрицы с волокнистым наполнителем, а прочность сцепления модификаторов с волокнами в основном намного ниже, чем у немодифицированных эпоксидных смол, то при

любом виде модифицирования неизбежно возникает вопрос о влиянии модификаторов на межфазную прочность (прочность границы раздела) волокно–матрица.

Одним из способов повышения теплостойкости эпоксидных композиций и улучшения их физико-механических характеристик можно назвать структурное модифицирование путем добавления совместимых олигомеров с более высокой функциональностью [2, 3]. Примерами таких смол являются давно известные триглицидил-*n*-аминофенол (ТГПАФ), тетраглицидил-4,4'-метиленаданилин (ТГМДА) и эпоксидированные новолаки и другие [2, 3]. Среди новых и перспективных представителей полифункциональных эпоксидов выделяются фосфазены с эпоксидными группами в органическом радикале. Эпоксидные смолы, модифицированные такими эпокси фосфазенами, характеризуются пониженной горючестью, повышенной термостойкостью и коксовым остатком, гидрофобностью и отсутствием токсичности при контакте с пламенем [4–12], повышенными механическими и диэлектрическими свойствами на уровне базовых эпоксидных смол [13]. Насколько известно на сегодняшний момент, влияние этого способа модифицирования на адгезию связую-

щих к волокнам и другим твердым телам до сих пор не исследовалось.

Цель настоящей работы – выявление возможности использования в качестве модификаторов высокотемпературных эпоксидных связующих эпокси фосфазеновых олигомеров (ЭФ), простые и эффективные методы получения которых разработаны в последние годы [14–16]. При этом предполагалось оценить адгезионную способность модифицированных ЭФ эпоксидов при взаимодействии с плоскими поверхностями и волокнами и физико-механические характеристики самих модифицированных связующих в жидком и твердом состоянии.

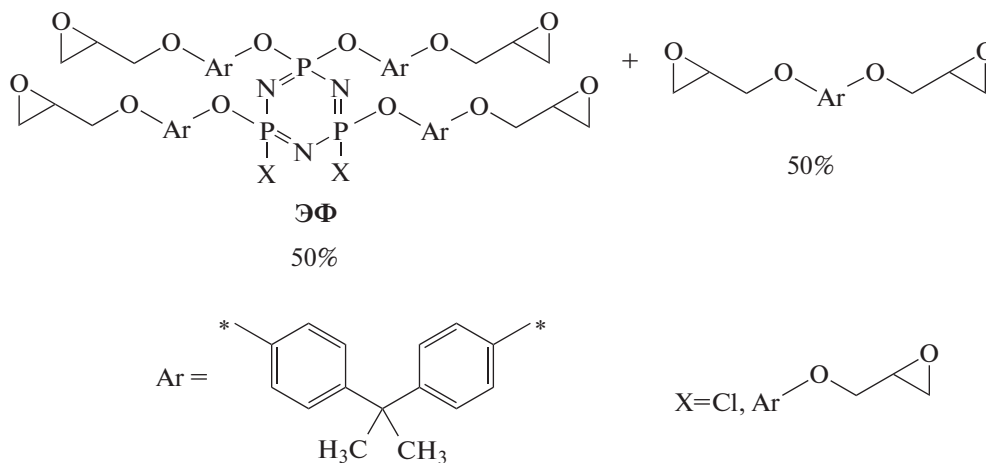
### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве компонентов связующего использовали эпоксидную смолу марки ЭД-20 (основа композиции), эпокси фосфазеновый модификатор и ароматический амин – диаминдифенилсульфон (отвердитель).

Эпоксидно-диановый олигомер ЭД-20 производства завода имени Я.М. Свердлова в г. Дзержинск ( $M_n = 390$ , содержание эпоксидных групп 20.0–21.0, динамическая вязкость при 25°C 18.4 Па с) соответствовал ГОСТ 10587-84.

Диаминдифенилсульфон (ДАДФС) марки Agadur 9664-1 (“Huntsman”, Испания) – мелкодисперсный порошок с размером частиц менее 64 мкм и  $T_{пл} = 175^\circ\text{C}$  – добавляли в стехиометрическом соотношении к смеси ЭД-20 и эпокси фосфазена [17], учитывая понижение ее эпоксидного числа при увеличении содержания ЭФ. Выбор отвердителя ДАДФС обусловлен одной из основных целей модифицирования эпокси фосфазеном – повышением теплостойкости. Значения температуры стеклования эпоксидно-диановых смол, отвержденных ДАДФС, составляют, как правило, не менее 170–180°C.

Модификатор ЭФ вводили в виде равновесной смеси органического и фосфазенового диановых эпоксидов (схема), полученной по методике [15]. Смесь представляет собой высоковязкую жидкость с динамической вязкостью 200 Па с при 40°C [18], среднее значение  $M_w$  смеси 850, молекулярная масса эпокси фосфазенового компонента 1000–1800, содержание эпоксидных групп в смеси 18.5%, хлора 1.5–2.0%. Указанную эпокси фосфазеносодержащую смесь разбавляли эпоксидной смолой ЭД-20 при 80°C таким образом, чтобы содержание ЭФ в эпоксидном компоненте связующего составляло 5, 10, 15 и 20 мас. %. Смесь также использовали без разбавления как систему, содержащую 50% модификатора:



В настоящей работе исследовали системы, содержащие не более 50% модификатора в эпоксидном компоненте. Выбор указанного значения обусловлен сложностью синтеза фосфазеносодержащих эпоксидных олигомеров с большим содержанием фосфазена [14, 15], их высокой вязкостью, препятствующей переработке [19], а также достижением приемлемого уровня огнестойкости при данном содержании модификатора [13].

Для приготовления связующего в предварительно полученную эпоксидную смесь добавляли

отвердитель, перемешивали при 100–130°C до полного растворения ДАДФС; расплав дегазировали в вакууме в течение 30 мин, затем, не охлаждая, заливали в формы, позволяющие получить (после отверждения) образцы для всех видов измерений, и отверждали при 180°C в течение 8 ч.

В клеевых соединениях подложкой служила сталь марки “сталь-3”; в модельных соединениях полимер–волокно – стальная проволока марки “ОВС”, диаметром  $d = 150$  мкм.

Прочность клеевых соединений при сдвиге (односторонний нахлест), удельная ударная вязкость связующего и его прочность при изгибе оценивали по стандартным методикам [20].

Для изготовления образцов методом вырыва волокна из слоя отвержденного полимера (pull-out) приготовленную композицию заливали в алюминиевые чашечки высотой 2–3 и диаметром 8 мм, в центр дна каждой из которых заранее вставляли отрезок проволоки. После отверждения образцы испытывали на адгезиометрах (микроразрывных машинах). Значение сдвиговой адгезионной прочности  $\tau$  для каждого испытанного образца рассчитывали по формуле  $\tau = F/s$  ( $F$  – сила, необходимая для сдвига волокна относительно слоя связующего,  $s$  – площадь адгезионного соединения, площадь соприкосновения связующего и волокна;  $s = \pi dl$ ,  $d$  – диаметр волокна, адгезия к которому определяется,  $l$  – длина адгезионного соединения, толщина слоя смолы в чашечке). Методики изготовления адгезионных соединений, проведения испытаний и обработки результатов при измерении адгезионной прочности в системах полимер–волокно подробно описаны в работе [21].

Смачивающую способность композиций характеризовали величиной краевого угла смачивания  $\theta$ , который измеряли методом лежащей капли [22] и рассчитывали по высоте  $h$  и диаметру основания  $d$  капель:

$$\cos \theta = \frac{\left(\frac{d}{2}\right)^2 - h^2}{\left(\frac{d}{2}\right)^2 + h^2}, \quad (1)$$

значения  $h$  и  $d$  определяли с помощью катетометра.

Для определения остаточных значений напряжения в отвержденном полимере применяли метод “консольной балки” [23], их величину рассчитывали по уравнению:

$$\sigma_{\text{ост}} = \frac{hE\delta_1^3}{3l^2(\delta_1 + \delta_2)\delta_2(1 - \mu^2)}, \quad (2)$$

где  $E$  – модуль упругости стекла ( $45 \times 10^3$  МПа),  $\delta_1$  – толщина стеклянной подложки,  $\delta_2$  – толщина пленки связующего,  $\mu$  – коэффициент Пуассона (для стекла – 0.2),  $l$  – длина свободного конца подложки,  $h$  – отклонение свободного конца подложки.

Все механические испытания проводили не менее чем на пяти образцах, разброс результатов не превышал 5%.

Теплостойкость связующего оценивали по температуре стеклования, определяемую термомеханическим методом с использованием конси-

стометра Хепплера при скорости нагревания 1 град/мин.

Температурную зависимость модуля упругости и тангенса угла механических потерь получали при растяжении по ASTM D-4065 с частотой колебаний 1 Гц.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

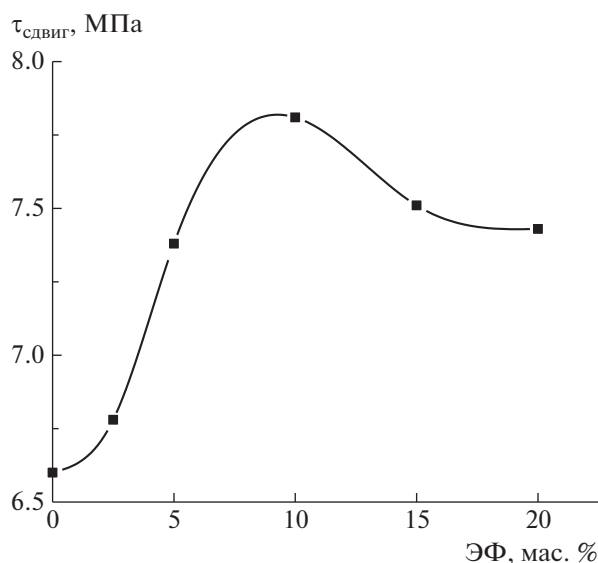
Модификатор ЭФ содержит в молекулах 4–5 эпоксидных групп, около 5% фосфора и не более 2% хлора. Поэтому в отличие от многих существующих негорючих материалов, связующее с данным модификатором содержит минимальное количество хлора в виде остаточных и довольно стабильных связей Р–Сl.

Включение в состав формирующейся при отверждении термореактивной эпоксидной матрицы трехмерной сетки 4–5 функциональных объемистых фосфазеновых узлов должно существенно изменять механические характеристики отвержденной системы. Одновременно наличие в составе этих узлов термически устойчивых фосфазеновых циклов может влиять как на теплостойкость, так и на адгезию к металлическим субстратам.

На рис. 1 приведены результаты исследования прочности клеевых соединений, в которых адгезивами служат модифицированные эпоксифосфазеном эпоксидные матрицы. На рисунке видно, что адгезионная прочность соединений при сдвиге монотонно возрастает при введении в эпоксидную смолу небольшого (до 10%) количества эпоксифосфазена. При дальнейшем увеличении его концентрации значение  $\tau_{\text{сдвиг}}$  немного уменьшается, но остается выше, чем у соединений, склеенных немодифицированной смолой.

Результаты исследования адгезионной прочности смолы ЭД-20, модифицированной эпоксифосфазеном, при взаимодействии со стальной проволокой, представлены на рис. 2 и 3.

Кривые на рис. 2 показывают, что адгезионная прочность в исследуемых соединениях уменьшается при увеличении площади контакта между полимером и волокном [23]. Понижение прочности наблюдается для всех систем, при этом характер кривых при использовании в качестве адгезивов немодифицированных и модифицированных композиций остается одним и тем же. Такое понижение объясняется неравномерным распределением напряжения на границе раздела волокно–матрица [23]. Его связывают с существованием внутреннего (остаточных) напряжения, возникающего при формировании соединения, и его дальнейшим охлаждением от температуры отверждения до температуры испытания, и с неравномерным распределением внешнего напряже-



**Рис. 1.** Зависимость сдвиговой адгезионной прочности клеевых соединений «сталь-3»–ЭД-20 + ДАДФС + ЭФ от содержания ЭФ.

ния, действующего на образец в процессе испытания.

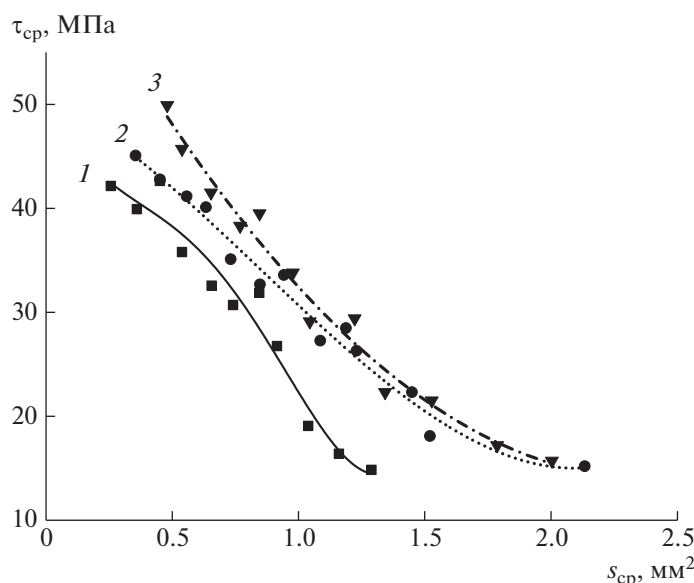
Значения адгезионной прочности растут при повышении содержания ЭФ в смеси до 10% и почти не изменяются при дальнейшем увеличении его количества свыше 15%. Это наглядно демонстрируют концентрационные зависимости, приведенные на рис. 3.

Дальнейшее повышение содержания ЭФ от 20 до 50% ведет к постепенному незначительному уменьшению прочности границы раздела. Немаловажным является и то, что во всем изученном диапазоне площади контакта значения прочности  $\tau_{\text{ср}}$  соединений с модифицированным связующим оказываются выше, чем с немодифицированной смолой.

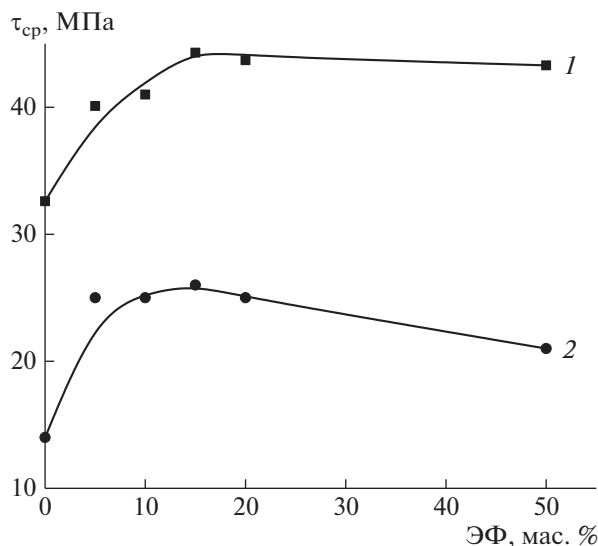
Следует отметить сходство концентрационных зависимостей адгезионной прочности при взаимодействии модифицированной эпокси фосфазной смолы ЭД-20 со стальными пластинами и стальной проволокой (см. рис. 1, 3). Несмотря на весьма различные значения площади соединений и разный характер распределения напряжений зависимости  $\tau-C$  ( $C$  – концентрация модификатора в связующем) монотонно возрастает при увеличении  $C$  до 10–15%; значения  $\tau$  во всем исследованном интервале концентрации в соединениях с модифицированной смолой остаются выше, чем в соединениях с немодифицированной ЭД-20, а максимальный прирост адгезионной прочности составляет ~20–30%.

Увеличение на 20–30% характерно для соединений с малой длиной (малой площадью), выбор для сравнения этих соединений продиктован следующим.

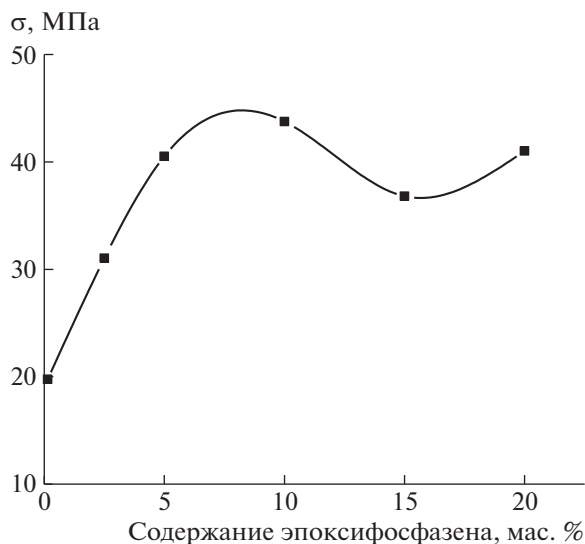
У соединений полимеров с волокном весьма сильная зависимость адгезионной прочности от размеров, что, как отмечалось выше, связано с действием на границе раздела остаточного напряжения, в основном температурного. Напряжение



**Рис. 2.** Зависимость адгезионной прочности соединений ЭД-20 + ДАДФС + ЭФ–стальная проволока диаметром 150 мкм от площади контакта  $s$ ; содержание ЭФ 0 (1), 5 (2), 10–20 мас. % (3, обобщенная кривая).



**Рис. 3.** Концентрационная зависимость адгезионной прочности соединений ЭД-20 + ДАДФС + ЭФ—стальная проволока диаметром 150 мкм от количества ЭФ в связующем при площади склейки 0.6 (1) и 1.25 мм<sup>2</sup> (2).



**Рис. 4.** Зависимость прочности связующего ЭД-20 + ДАДФС + ЭФ при изгибе от количества ЭФ.

тем меньше, чем меньше длина (площадь) склейки. Поэтому при сравнении каких-либо закономерностей изменения адгезионной прочности соединений полимер—волокно и прочности полимерного адгезива (связующего) следует использовать значения  $\tau$  при малых значениях длины соединений.

То же относится и к сравнению закономерности изменений адгезионной прочности соединений полимер—волокно и клеевых соединений, в которых масштабный эффект прочности выражен значительно слабее, чем в соединениях, где подложкой служат волокна.

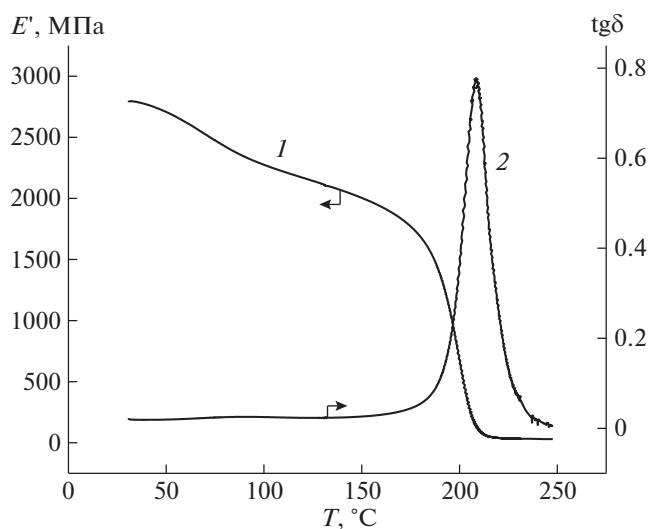
Эксперименты показали, что введение в эпоксидиановую смолу эпокси фосфазена улучшает не только его адгезионную способность (прочность сцепления при взаимодействии с твердыми телами), но и физико-механические характеристики самой матрицы: прочность при изгибе, стойкость к удару, температуру стеклования.

Так, прочность связующих при изгибе при введении модификатора (от 2.5%) стабильно выше, чем у немодифицированной системы (рис. 4); эпокси фосфазен позволяет повысить эту прочность в 2 раза. Наибольшее значение 43.7 МПа наблюдается при введении в систему 10% ЭФ.

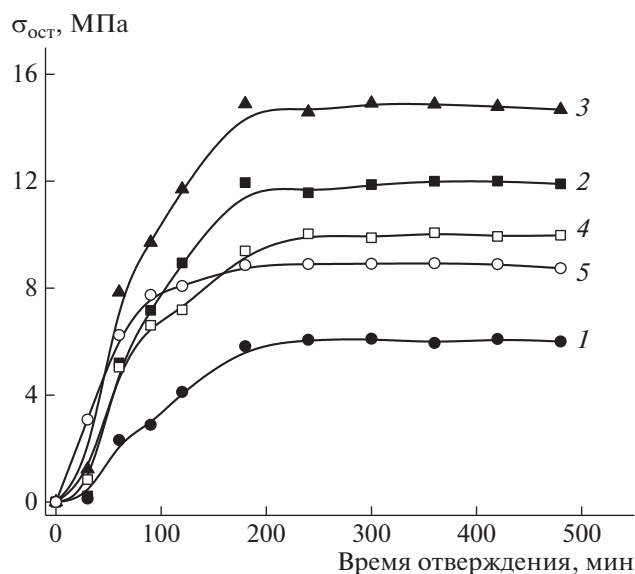
Сравнение кривых на рис. 1, 3 и 5 показывает, что изменение прочности связующего при изгибе коррелирует с изменением прочности клеевых соединений при сдвиге и с изменением адгезионной прочности соединения полимер—волокно.

Таким образом, при различных типах напряженного состояния модификатор вносит приблизительно один и тот же вклад в прирост прочности.

Измеряемое значение адгезионной прочности соединений полимер—волокно зависит от многих факторов, основные из которых — дефектность границы раздела, остаточное напряжение на этой границе и состояние (структура и свойства) приповерхностных (межфазных) слоев. Поэтому



**Рис. 5.** Температурная зависимость модуля накопления (1) и тангенса угла механических потерь (2) системы, содержащей 10% ЭФ.



**Рис. 6.** Зависимость остаточного напряжения  $\sigma_{ост}$  от времени отверждения для немодифицированной системы ЭД-20 + ДАДФС + ЭФ (1) и систем, содержащих 5 (2), 10 (3), 15 (4), 20 мас. % (5) ЭФ.

важно установить, как влияет модифицирование на каждый из них.

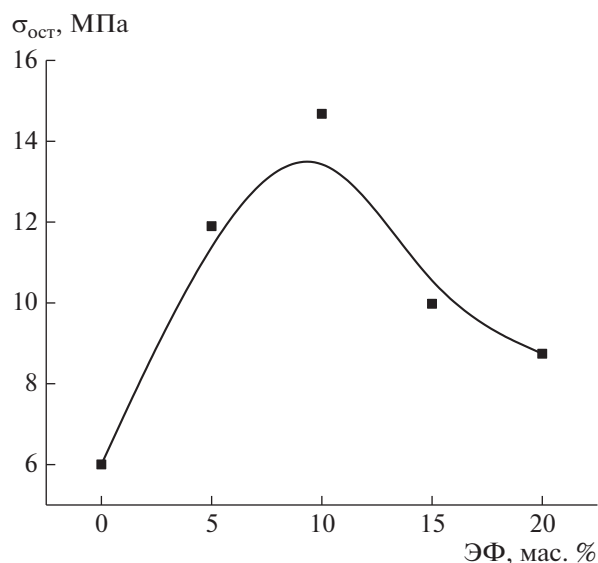
Рассмотрим это влияние для исследуемых систем.

Вязкость модификатора при комнатной температуре намного выше вязкости эпоксидной смолы, что может привести к замедлению растекания композиции по поверхности субстрата и, как следствие, к увеличению дефектности границы раздела.

Однако при исследовании смачивающей способности связующих оказалось, что при температуре отверждения (180°C) краевой угол смачивания у всех изученных систем близок к нулю, следовательно, влиянием модификатора на смачиваемость субстрата адгезивом можно пренебречь.

Системы ЭД-20+ЭФ+ДАДФС не расслаиваются в процессе отверждения и остаются однофазными при любых значениях концентрации фосфазена, доказательством чего является наличие одного пика на температурной зависимости тангенса угла механических потерь (рис. 5). Поэтому нет оснований связывать рост измеряемых значений адгезионной прочности с изменением структуры приповерхностных межфазных слоев.

Измерить напряжение, действующее на границе волокно—матрица, на сегодня не представляется возможным из-за отсутствия соответствующих методов измерения. Обычно, чтобы оценить, как



**Рис. 7.** Зависимость остаточного напряжения  $\sigma_{ост}$  от содержания ЭФ при времени отверждения 480 мин.

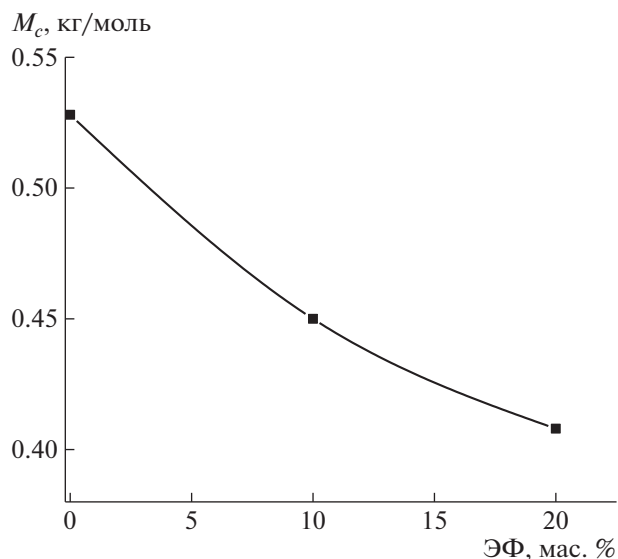
модифицирование влияет на остаточное напряжение, значения измеряют на границе раздела адгезив—твердая плоская поверхность.

Результаты исследования остаточного напряжения, возникающего в процессе отверждения в исследуемых системах, представлены на рис. 6.

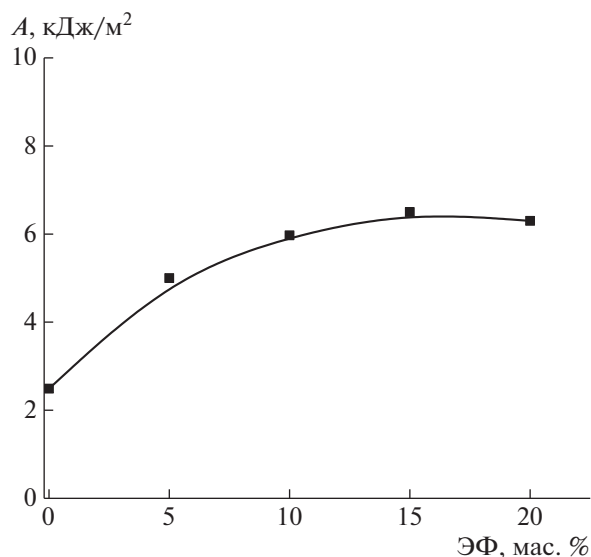
Наличие эпоксифосфазена в системе приводит к повышению остаточного напряжения в отвержденной матрице, причем величина значений достигает максимального — 14 МПа при содержании фосфазена 10 мас. % (рис. 7). Возрастание величины значений остаточного напряжения связано, вероятно, с увеличением жесткости сетки при введении в нее полифункционального эпоксифосфазена. Это предположение подтверждает уменьшение молекулярной массы межузлового сегмента (рис. 8), рассчитанной по модулю высокоэластичности (определенного методом ДМА), а также монотонным возрастанием температуры стеклования системы при увеличении содержания в ней эпоксифосфазена:

Содержание эпоксифосфазена в системе, мас. %	—	5	10	20
$T_c, ^\circ\text{C}$	182	188	192	202

Возрастание величины значений остаточного напряжения в эпоксифосфазенсодержащих матрицах согласуется с результатами, полученными для систем, отвержденных *изо*-метилтетрагидрофталевым ангидридом [18]. Разница в величинах температуры стеклования, полученных термомеханическим методом, и температурой мак-



**Рис. 8.** Зависимость средней молекулярной массы межузлового сегмента  $M$  в связующем ЭД-20 + ДАДФС + ЭФ от содержания ЭФ.



**Рис. 9.** Зависимость удельной ударной вязкости связующего ЭД-20 + ДАДФС + ЭФ от содержания ЭФ.

симула тангенса угла механических потерь (см. рис. 5), объясняется тем, что при использовании термомеханического метода температура стеклования определяется по моменту начала снижения модуля упругости при повышении температуры, пик максимума наблюдается при более высокой температуре.

Вместе с тем, возрастание значений остаточного напряжения может быть обусловлено также затрудненностью их релаксации в стеклообразном состоянии в связи с тем, что как в настоящей работе, так и в работе [18], температура стеклования отвержденных модифицированных систем превышает, хотя и несущественно, температуру отверждения.

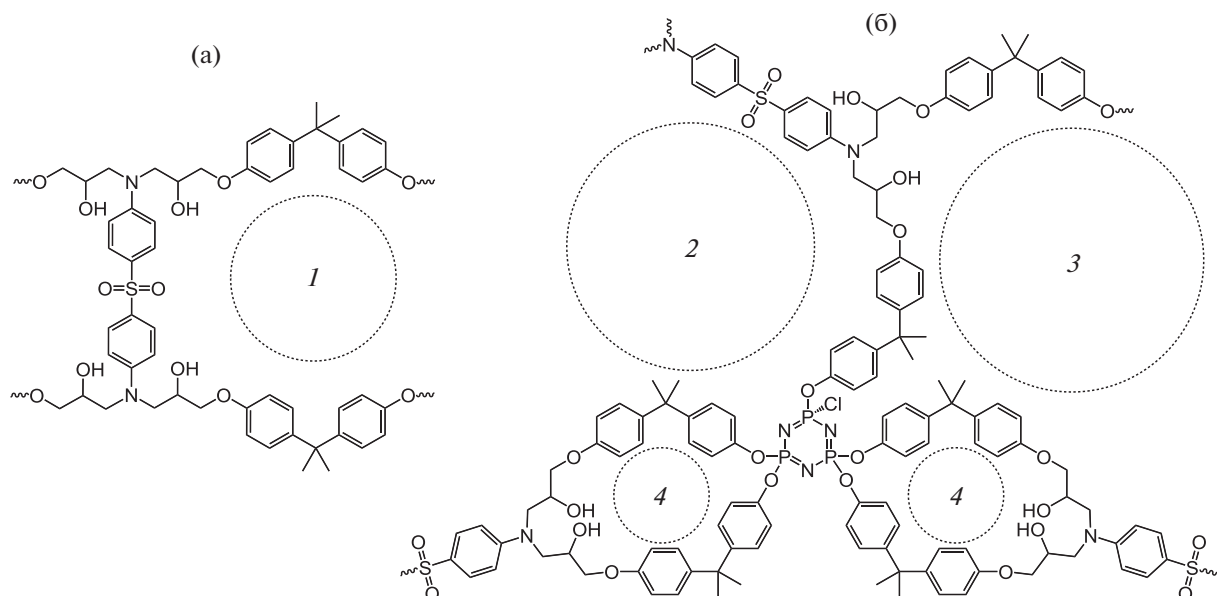
Таким образом, показано, что как внутреннее напряжение на границе раздела твердое тело—матрица, так и механическая прочность матрицы возрастают с увеличением содержания эпокси-фосфазена, причем их зависимости от последнего имеют сходный экстремальный характер. Понижение прочности и величины значений остаточного напряжения при дальнейшем увеличении содержания модификатора свыше оптимального (~10%) связано, наиболее вероятно, с неполным отверждением системы из-за стерических затруднений.

Формирование более густой и жесткой трехмерной сетки в полученных модифицированных матрицах, как правило, приводит к увеличению их хрупкости. Для оценки последней представля-

лось интересным изучить удельную ударную вязкость исследуемых систем. Как видно на рис. 9, удельная ударная вязкость против ожиданий монотонно возрастает в 2.5–3.0 раза при введении от 5 до 20% фосфазена. Все значения в диапазоне концентрации 5–20% лежат намного выше значений для немодифицированной системы.

Неожиданное поведение модифицированных систем можно объяснить нижеследующим. Хотя установление приближенных к истине структур отвержденных систем, безусловно, требует математического расчета, не являющегося целью настоящей работы, и без него очевидно, что введение эпокси-фосфазенов в систему (рис. 10) влечет формирование одновременно как более (4), так и менее жестких (2, 3) фрагментов трехмерной сетчатой структуры, т.е. областей с более “рыхлой” упаковкой структурных элементов в узлах сетки, образованных молекулами фосфазенового компонента ЭФ в сравнении с немодифицированной системой (1). Именно эти менее плотно упакованные области (2, 3) могут являться диссипаторами энергии ударного воздействия.

Введение модификатора ЭФ с 50%-ным содержанием высокофункциональной фосфазеновой фракции увеличивает число узлов образующейся сетки примерно на четверть, и ровно на столько же в сетке увеличивается доля центров диссипации энергии удара. Это предположение не противоречит факту повышения как адгезионной, так и когезионной прочности и теплостойкости за счет образования более густой сетки, вызванного вве-



**Рис. 10.** Фрагменты предполагаемой структуры отвержденных немодифицированной (а) и модифицированной ЭФ (б) систем.

дением полифункционального модификатора. Изложенная гипотеза согласуется с ранее высказанными предположениями о микрогелевом механизме отверждения ЭФ [19, 24].

Таким образом, введение эпокси фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров в связующее на основе диановой эпоксидной смолы ЭД-20 приводит к существенному росту его термостойкости и прочностных характеристик: адгезионная прочность его клеевых соединений со сталью при сдвиге увеличивается на 20%, прочность соединений с волокнами возрастает на 20–80%. Прочность связующего при изгибе увеличивается в 2 раза, а его ударная вязкость – в 2.5–3.0 раза.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках соглашения № 14.583.21.0056 (уникальный идентификатор проекта RFMEFI58316X0056).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Biron M.* Thermosets and Composites: Material Selection, Applications, Manufacturing and Cost Analysis. Amsterdam: Elsevier, 2013.
2. *Petrie E.M.* Epoxy Adhesive Formulations. New York: McGraw Hill Professional, 2005.
3. *Flick E.W.* Epoxy Resins, Curing Agents, Compounds, and Modifiers: An Industrial Guide. Mill Road; Park Ridge: William Andrew, 2012.
4. *Chen-Yang Y.W., Lee H.F., Yuan C.Y.* // *J. Polym. Sci. A.* 2000. V. 38. № 6. P. 972.
5. *El Gouri M., El Bachiri A., Hegazi S.E., Ziraoui R., Rafik M., El Harfi A.* // *J. Mater. Environ. Sci.* 2011. V. 2. № 4. P. 319.
6. *El Gouri M., El Bachiri A., Hegazi S.E., Rafik M., El Harfi A.* // *Polym. Degrad. Stab.* 2009. V. 94. № 11. P. 2101.
7. *Gu X., Huang X., Wei H., Tang X.* // *Eur. Polym. J.* 2011. V. 47. № 5. P. 903.
8. *Krishnadevi K., Selvaraj V.* // *Polym. Bull.* 2017. V. 74. № 5. P. 1791.
9. *Liu R., Wang X.* // *Polym. Degrad. Stab.* 2009. V. 94. № 4. P. 617.
10. *Qian L., Ye L., Xu G., Liu J., Guo J.* // *Polym. Degrad. Stab.* 2011. V. 96. № 6. P. 1118.
11. *Qian L., Ye L., Xu G., Liu J., Guo J.* // *Polymer.* 2011. V. 52. № 24. P. 5486.
12. *Xu M.-J., Xu G.-R., Leng Y., Li B.* // *Polym. Degrad. Stab.* 2016. V. 123. P. 105.
13. *Terekhov I.V., Filatov S.N., Chistyakov E.M., Kireev V.V., Borisov R.S.* // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements.* 2017. V. 192. № 5. P. 544.
14. *Sirotn I.S., Bilichenko Yu.V., Brigadnov K.A., Kireev V.V., Prudskov B.M., R. S. Borisov* // *Polymer Science B.* 2014. V. 56. № 4. P. 471.
15. *Brigadnov K.A., Bilichenko Y.V., Polyakov V.A., Borisov R.S., Gusev K.I., Rudakova T.A., Filatov S.N., Kireev V.V.* // *Polymer Science B.* 2016. V. 58. № 5. P. 549.
16. Пат. 2639708 Россия. 2017.



17. *Arinina M.P., Kostenko V.A., Gorbunova I.Y., Il'in S.O., Malkin A.Y.* // Polymer Science A. 2018. V. 60. № 5. P. 683.
18. *Kireev V.V., Bilichenko Yu.V., Borisov R.S., Sirotin I.S., Filatov S.N.* // Int. Polym. Sci. Technol. 2017. V. 44. № 4. P. T25.
19. *Onuchin D.V., Brigadnov K.A., Gorbunova I.Yu., Sirotin I.S., Bilichenko Yu.V., Filatov S.N., Kerber M.L., Kravchenko T.P., Kireev V.V.* // Polymer Science B. 2015. V. 57. № 5. P. 402.
20. *Brantseva T.V., Antonov S.V., Gorbunova I.Y.* // Int. J. Adhesion Adhesiv. 2018. V. 82. P. 263.
21. *Gorbatkina Y.A., Ivanova-Mumzhieva V.G., Kuperman A.M.* // Polymer Science A. 2016. V. 58. № 5. P. 659.
22. *Shin P.-S.* // Colloids Surf. A. 2018. V. 544. P. 68.
23. *Gorbatkina Y.A., Ivanova-Mumzhieva V.G., Sopotov R.I., Gorbunova I.Y., Kerber M.L., Koroteev V.A.* // Polymer Science D. 2015. V. 8. № 3. P. 181.
24. *Onuchin D.V., Sirotin I.S., Pavlova G.A., Filatov S.N., Kireev V.V., Kerber M.L., Gorbunova I.Y.* // Polymer Science B. 2018. V. 60. № 2. P. 182.