

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ И ГИБРИДНЫЕ ПОЛИМЕРЫ И КОМПОЗИТЫ

© 2020 г. А. Ю. Шаулов^{1*}, Л. В. Владимиров¹, А. В. Грачев¹, В. М. Лалаян¹,
Е. М. Нечволодова¹, Р. А. Сакович¹, В. К. Скачкова¹, Е. В. Стегно¹,
Л. А. Ткаченко¹, С. А. Патлажан¹, А. А. Берлин¹

¹Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: ajushaulov@yandex.ru

Поступила в редакцию 08.04.2019;
после доработки 17.04.2019;
принята в печать 22.04.2019

Рассмотрена возможность получения и переработки негорючих материалов на основе олигомерных и полимерных оксидов и их гибридов с органическими и элементарноорганическими соединениями при температурах в диапазоне 20–200 °С. Синтезированы неорганические терморектопласты с широким диапазоном температур текучести: 100–700 °С. При более интенсивной термообработке возможно получение огнеупорных материалов. Изучены литевые полимер-полимерные смеси неорганических/органических полимеров, полученных при смешении их расплавов. Определены области возможного применения армированных материалов на основе неорганических и гибридных пропиточных композиций.

Ключевые слова: неорганические полимеры, гибридные полимеры, гибридные полимер-полимерные смеси, полиоксиды, армированные композиты.

DOI: 10.31857/S0207401X2001015X

В основе абсолютного большинства широко используемых неметаллических материалов лежат в основном три класса полимеров: полиуглеводороды, элементарноорганические полимеры, состоящие из неорганического каркаса, обрванного углеродородными радикалами, и неорганические высокомолекулярные соединения, не содержащие углеродородных групп. В качестве четвертого класса можно рассматривать гибридные полимеры – сополимеры углеводородов и неорганических соединений.

Каждый из этих классов полимеров обладает определенными преимуществами и недостатками. Органическим полимерам присущи низкие температуры синтеза и переработки, высокая деформативность и наряду с этим горючесть, низкая термическая устойчивость, большие времена природной ассимиляции (50–600 лет), необходимость использования органических растворителей. Следствием этого являются значительные человеческие и материальные потери, связанные с горючестью материалов, необходимостью утилизации отходов изделий после их эксплуатации, экологические проблемы, возникающие при использовании органических растворителей.

Широкое применение неорганических полимеров возвратит нас к природным материалам и избавит от некоторых проблем, связанных с применением органических пластмасс. Неорганические полимеры, к которым можно отнести моно-

элементные полимеры (C_n , Si_n , Ge_n , P_n , B_n , As_n , Sb_n , Bi_n , Te_n , Se_n , S_n), полиоксиды, бориды, нитриды, силициды, карбиды, фосфиды, халькогены (S, Se, Te) и их сополимеры, являются высокотермостойкими хрупкими материалами, для абсолютного большинства которых требуются высокие температуры синтеза и переработки. К неорганическим полимерам можно также отнести фторуглеродные полимеры как соединения, не содержащие углеродородных групп [1, 2].

Наибольший интерес с точки зрения условий синтеза, наличия широкого спектра практически важных свойств и возможности широкого использования вызывают полиоксиды (силикаты, фосфаты, алюминаты бораты, германаты, титанаты) и их сополимеры (кислородная керамика), составляющие до 80% земной коры. Они не подвержены окислению, негорючи, обладают высокой термической и радиационной устойчивостью, отличаются отсутствием летучих продуктов при термической деструкции и чрезвычайно низкой упругостью паров расплавов. Кроме того, полиоксиды – это неограниченные сырьевые ресурсы.

Сравнивая свойства столь различных высокомолекулярных соединений, представляется заманчивым поиск компромиссного решения – получения материалов с преимуществами обоих классов полимеров: низкими температурами синтеза и переработки в сочетании с негорючестью,

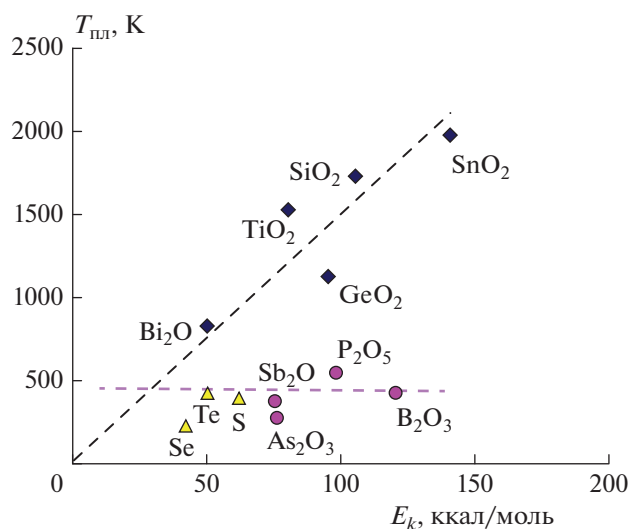


Рис. 1. Корреляция температуры плавления неорганических полимеров с энергией химической связи.

термо- и радиационной устойчивостью, экологической безопасностью. Примером таких материалов могут служить неорганические терморектопласты и их сополимеры с углеводородами, обладающие температурами размягчения ($T_{\text{разм}}$) и текучести ($T_{\text{тек}}$), близкими к значениям для органических полимеров, синтез которых возможен при “органических” температурах (20–250 °C).

Исходя из того, что столь низкие температуры фазовых переходов не характерны для неорганических полимеров, осуществлен поиск тех типов полимеров, высокоэластическое состояние которых возможно при относительно низких температурах, близких к соответствующим значениям для органических полимеров. В качестве критерия использовали зависимость температуры плавления полимера от энергии химической связи составляющих его атомов (рис. 1). Проведенный анализ позволил выделить три типа “низкоплавких” полимеров: полиоксиды бора, полифосфаты, линейные моноэлементные полимеры — халькогены (S, Se, Te).

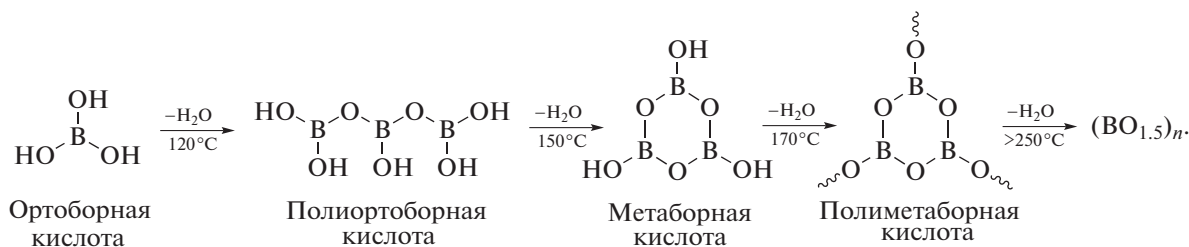
В качестве объектов исследования были использованы олигомерные оксиды бора, фосфора, кремния и их производные как соединения, обладающие температурами фазовых переходов, близкими к таковым для полиуглеводородов. В процессе синтеза применяли водные растворы кислот, солей, гидроксидов, оксогидроксидов и оксохлоридов различных элементов, а при формировании материалов — традиционные технологии переработки пластмасс.

Олигомерные оксиды как продукты неполного превращения обладают еще одной особенностью: они содержат значительное число химических активных гидроксильных групп, способных к образованию прочных водородных связей. Это позволяет синтезировать не только ковалентные гибридные полимеры с органическими и элементарно-органическими соединениями, но и супрамолекулярные поликомплексы.

Другой особенностью неорганических полимеров, практически не встречающейся в полиуглеводородах, является возможность образования планарных (2D) структур, обладающих свойствами, отличающимися от линейных и пространственно-сшитых полимеров. К таковым относятся, в частности, полиоксиды бора, состоящие из макроциклов бороксольных колец — структурных аналогов бензольного кольца.

Полиоксиды бора

Синтез полиоксидов бора (ПОБ) осуществляется путем поликонденсации ортоборной кислоты и проходит через стадии образования β -формы метаборной кислоты — олигомера, состоящего из нескольких соединенных между собой шестичленных бороксольных циклов. Конечным продуктом поликонденсации борной кислоты является “борный ангидрид” с температурой стеклования $T_g = 305^\circ\text{C}$ [3]. Идеальная структура полимера представляет собой планарную макромолекулу, состоящую из макроциклов бороксольных колец [4]:



Нами изучены условия синтеза полиоксидов бора с различными температурами размягчения ($T_{\text{разм}}$) и текучести ($T_{\text{тек}}$) и рассчитаны их структуры. Полученные зависимости значений $T_{\text{разм}}$ и

$T_{\text{тек}}$ при заданной температуре от времени реакции позволяют выбрать условия синтеза полимера с необходимыми технологическими параметрами (рис. 2).

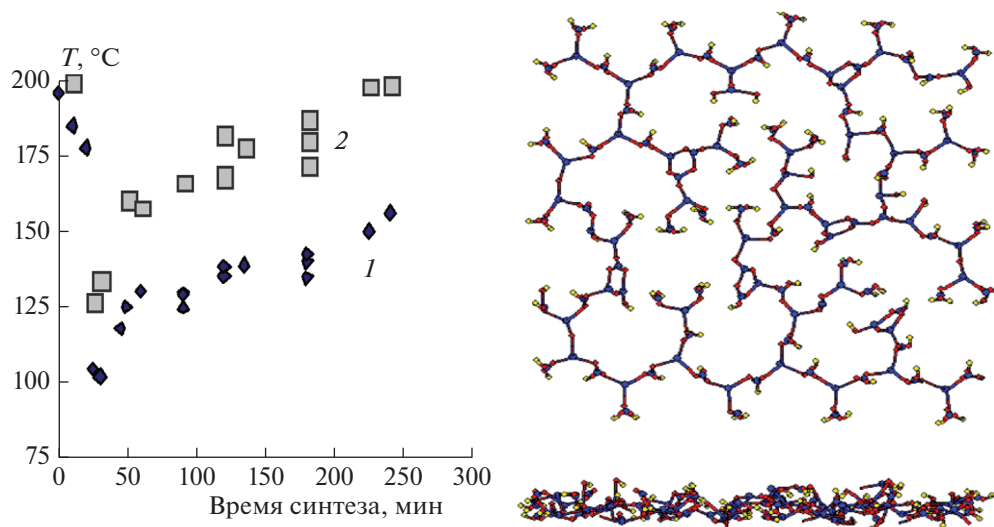
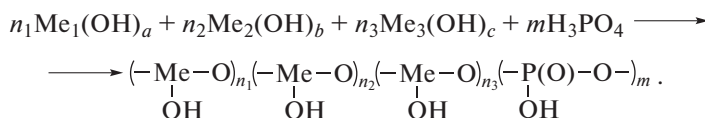


Рис. 2. Зависимость температуры размягчения (1) и текучести (2) ПОБ от времени синтеза ($T = 220^\circ\text{C}$) и структура полиоксида (справа).

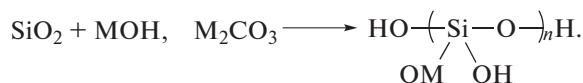
Металлофосфаты

Металлофосфаты представляют собой водорастворимые олигомерные продукты химическо-

го взаимодействия гидроксидов различных металлов и фосфорной кислоты ($T = 90\text{--}800^\circ\text{C}$). Общая схема их синтеза соответствует уравнению

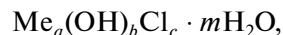


Алюмо- и алюмохромофосфаты являются промышленными продуктами в форме водных растворов. Химическая модификация и отверждение их проводятся с помощью оксидов и гидроксидов металлов, медленно растворяющихся в их растворах, продуктов гидролиза солей, оксхлоридов металлов [5].



Оксхлориды металлов

Водорастворимые олигомерные комплексы оксогидроксидов металлов с хлором в качестве противоиона:



могут быть использованы для синтеза неорганических сополимеров с другими типами полиоксидов, содержащих гидроксильные группы.

Соли одновалентных металлов поликремневой кислоты (“жидкие стекла”)

Наиболее широко используются натриевые и калиевые производные этих водорастворимых олигомеров кремнезема [6]. Синтез “жидких стекол” (силикатов) проводится при взаимодействии кремнезема с гидроксидами или солями одновалентных металлов при $T = 1000\text{--}1300^\circ\text{C}$. Мольное соотношение $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ для натриевых и калиевых стекол составляет соответственно 2.3–3.0 и 2.8–4.0. Это соотношение определяет долю свободных гидроксильных групп полиоксида кремния, которые могут быть введены в химическое или физическое взаимодействие:

Поликонденсация и модификация олигомерных оксидов

Возможность поликонденсации и модификации полиоксидов определяется остаточными гидроксильными группами, способными не только вступать в химическое взаимодействие, но и образовывать прочные водородные связи, оказывающие существенное влияние на релаксационные свойства полимеров. Наличие их и высокая полярность химических связей определяют и

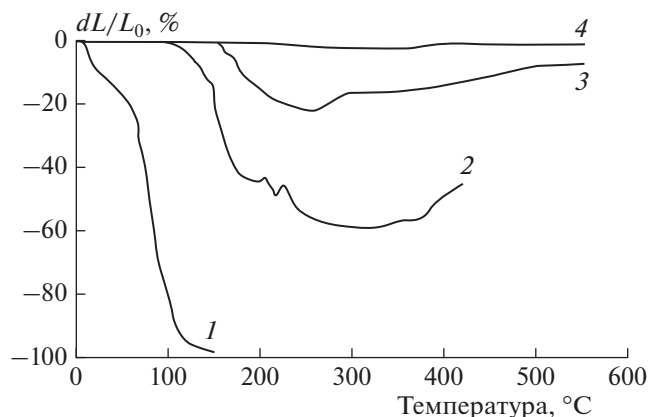


Рис. 3. Термомеханические свойства продуктов взаимодействия АФС с оксихлоридом алюминия: 1 – АФС/30 мас.% ОХА (130°C), 2 – АФС/30 мас.% ОХА (180°C), 3 – АФС/30 мас.% ОХА (200°C), 4 – АФС/40 мас.% ОХА (200°C).

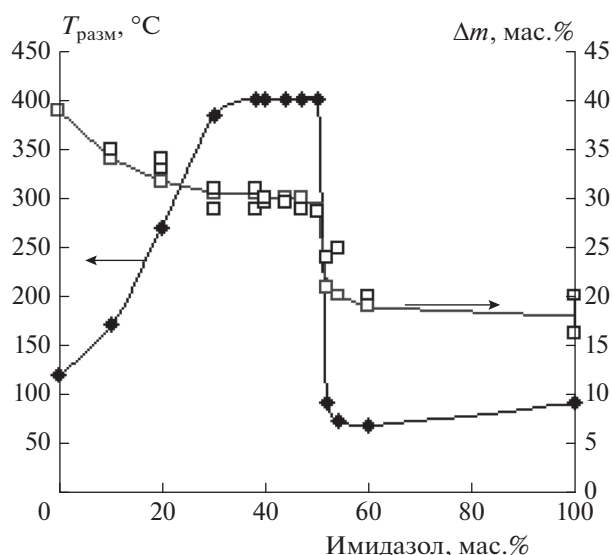


Рис. 4. Зависимость температуры размягчения и потери массы смесей борная кислота/имидазол от состава ($T = 220^\circ\text{C}$, время реакции – 3 ч).

низкую гидролитическую устойчивость полиоксидов с недостаточной глубиной превращения.

При поликонденсации и химической модификации олигомерных оксидов традиционно используются гетерогенные композиции химически активных окислов. Наряду с этим возможны также гомогенные смеси различных олигомерных оксидов и оксохлоридов, позволяющие синтезировать при относительно низких температурах (<200°C) термопластичные и водоустойчивые полимеры с температурой текучести от 150 до 800°C и более. Примером могут служить продукты взаимодействия алюмофосфата (АФС) с оксихлоридом алюминия (ОХА), рис. 3.

В качестве другого способа регулирования свойств полиоксидов можно использовать способность гидроксильных групп полиоксидов к образованию донорно-акцепторных связей с атомами азота аминов. На примере полиоксида бора показана возможность регулирования процесса поликонденсации гидроксидами бора за счет блокирования групп В–ОН атомами азота имидазола [7] и п-фенилендиамина [8] (рис. 4), а следствием взаимодействия группы Р–ОН алюмофосфата с первичными аминами является образование поликомплексов с более высокими температурами размягчения.

На примере алюмофосфата и девяти различных аминов с использованием квантовохимических расчетов показано, что энергия взаимодействия молекул воды со звеньями алюмофосфата существенно меньше, чем с аминами, что предопределяет возможность их вытеснения с “поверхности” молекулы алюмофосфата при суммарном энергетическом выигрыше от 9.6 ккал/моль для анилина до 27.6 ккал/моль для полиэтиленполиамин. Образование аналогичных донорно-акцепторных связей отмечено также при совместной полимеризации борной кислоты и капролактама [9].

Новый класс олигомеров

Проведенные синтезы широкого круга короткоцепных полиоксидов и возможность получения из них функциональных материалов, а также литературный анализ публикаций по синтезу низкоплавких неорганических стекол позволяют провести обобщение и рассмотреть их как новый перспективный класс олигомеров. Продукты их поликонденсации и химической модификации можно использовать не только как неорганические и гибридные блочные полимеры и связующие, но и как компоненты смесевых композиций с органическими и элементарноорганическими низко- и высокомолекулярными соединениями. Основными типами олигомерных полиоксидов являются боратные, фосфатные, силикатные, свинцовые, висмутовые, ванадиевые, оксифторидные и фторидные соединения, содержащие в качестве основных элементов В, Р, Mg, Zn, Ca, Sn, Pb, F, Bi, V, Mn. Диапазон температур размягчения олигомеров составляет 50–250°C, и при дальнейшей термической обработке он может быть значительно увеличен.

Армированные композиты

Полученные композиции на основе олигомерных оксидов и гибридных полимер-полимерных связующих позволили провести разработку негорючих армированных композитов с использованием широкого спектра тканей на основе стек-

Таблица 1. Температуры стеклования и размягчения органических полимеров в смесях с полиоксидом бора

Состав	$T_g, ^\circ\text{C}$					$T_{\text{разм}}, ^\circ\text{C}$			
	концентрация полиоксида бора, об. %								
	0	8	16	19	27	0	8	17	35
ПОБ/ПП	48	58	70	73	77	—	—	—	—
ПОБ/СЭВА*	—	—	—	—	—	72	76	77	85

* Марки И1205-040, разветвленный, 10% винилацетата.

лянных, базальтовых, углеродных и целлюлозных волокон. Измерены термические и механические свойства, кислородный индекс, водостойкость композитов. Определены оптимальные соотношения связующего и наполнителя и рассмотрены возможные технологии получения композитов [10, 11]. На основе разработанных составов получены тонкостенные листовые материалы толщиной 1–3 мм с термостойкостью более 800°C, не выделяющие при термическом воздействии продуктов деструкции, причем прочность на изгиб некоторых из них достигает значений, характерных для высокопрочных сплавов алюминия. Обозначены области применения разработанных материалов [12–14].

Полимер-полимерные смеси

Способность олигомерных оксидов к переходу в вязкотекучее состояние и их температуры размягчения и текучести, близкие к значениям для полиуглеводородов, открывают перспективу получения нового типа композитов путем смешения расплавов органических и неорганических полимеров [15–18]. Такие композиции позволяют существенно уменьшить сдвиговые усилия, необходимые при экструзионном смешении полимеров, тем самым повышая степень наполнения, достигающую 90 об. % (“модель размягчающегося наполнителя”). Такой подход также дает возможность проведения синтеза гибридных полимеров в расплавах с использованием экструдера в качестве реактора.

Изучены литые смеси полиоксида бора с полиэтиленом (ПЭ) [19], полипропиленом (ПП), сополимером этилена с винилацетатом (СЭВА) [20], фторуглеродными полимерами [21]. Одним из важных результатов является обнаруженная возможность смешения столь разных по природе полимеров на нано- и молекулярном уровнях (табл. 1) [22, 23]. Другим доказательством, указывающим на высокий уровень смешения компонентов, является образование прозрачных в видимой области спектра образцов смесей полиоксидов бора с ПЭ, ПП и СЭВА, а также продуктов поликонденсации борной кислоты с аминами (рис. 5).

При исследовании полимер-полимерных смесей обнаружен ряд интересных особенностей. Так, в расплавах смесей ПОБ с полиэтиленом низкой плотности (ПЭНП) – алкатеном наблюдалось аномальное увеличение скорости движения расплавов при введении ПОБ, а в литевых образцах – фибриллообразование, сопровождающееся аномальным увеличением прочности при растяжении в 2 раза (рис. 6) и модуля упругости в 15 раз, при отсутствии аналогичных изменений в смесевых композициях смесей других несмешивающихся полимеров ПЭ/полиметилметакрилат (ПММА). Полученные результаты объяснены ориентацией полиоксида в потоке расплава, связанной с его планарной структурой [24].

Увеличение прочности гибридных композитов с ростом содержания неорганического компонента также наблюдалось в случае смесей ПОБ с СЭВА [20]. Показано, что аномальная реология смесей ПОБ с ПЭНП и бората алюминия с ПП, уменьшение вязкости расплава при введении более вязкого компонента и падение вязкости расплавов смесей ниже значений вязкости обоих компонентов также объясняются планарной структурой полиоксида бора [25].

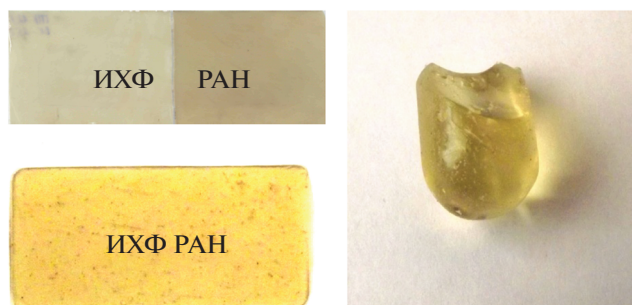


Рис. 5. Фотографии пластин из смесей ПП/ПОБ 57/43 мас. %, ПЭНП/ПОБ 47/53 мас. % (верхний образец слева), СЭВА/ПОБ 80/20 мас. % и продукта совместной полимеризации капролактама и борной кислоты 30/70 об. % (надпись расположена под пластиной, толщина пластины – 2 мм).

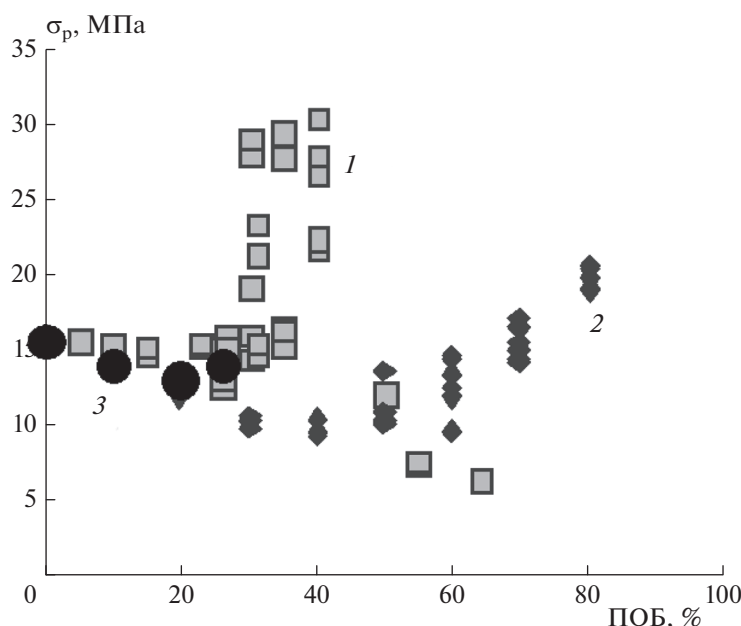


Рис. 6. Зависимость прочности при растяжении σ_p композитов ПЭНП/ПОБ (1) ПЭНП/ПММА (2) и ПЭНП/TiO₂ (3) от их состава.

Термостойкость полимер-полимерных смесей

Наличием химически активных гидроксильных групп полиоксидов объясняет увеличение термостойкости органических полимеров в смесевых композициях за счет их взаимодействия с гидроперекисями, неизбежно образующимися в процессе деструкции углеводородов. В работе [19] показано, что в смесевых композициях ПЭ с полиоксидами бора наблюдается повышение термоокислительной стабильности ПЭ (на 114°C при содержании полиоксида 25 мас.%), сопровождающееся изменением направления реакций деструкции полимера. Увеличение термостойкости обнаружено и в смесях сополимера этилен/тетрафторэтилен Tefzel ETFE 207 с алюмофосфатом (на 77.9°C при содержании фосфата 40 мас.%).

В работе [26] обнаружен эффект низкотемпературной ($T = 200^\circ\text{C}$) карбонизации полиспиртов в композициях с ПОБ, где полиоксид выступает в качестве высокотемпературного антиоксиданта [26], как и в смесях с ПЭ, а в [19] рассмотрен механизм процесса [19]. Следует отметить, что термостойкость гибридных полимеров и композитов можно рассматривать как новую область исследований для получения негорючих материалов, которая позволит найти оптимальные композиции, сочетающие полиоксиды с традиционными антиоксидантами, применяемыми в органических полимерах. Интересен возможный эффект синергизма.

Гибридные полимеры

Высокая химическая активность гидроксильных групп полиоксидов позволяет осуществлять реакции с широким кругом органических соединений. В качестве примера использована реакция борной кислоты с олигомерной метиллополиамидной смолой. Установлено, что температура размягчения гибридного полимера превышает значение ее для термически отвержденной исходной смолы на 35°C.

Особый интерес вызывает возможность синтеза элементарноорганических гибридных полимеров, позволяющих в еще большей мере, по сравнению с полимерами на основе неорганических соединений с углеводородами, уменьшить содержание углеводородных групп. Объектом исследования служила синтезированная низковязкая гибридная смола – продукт взаимодействия олигомера оксида бора и кремнийорганического олигомера Nik 892 $[\text{CH}_3\text{SiO}_{0.75}(\text{CH}_3\text{O})_{1.5}]_n$ при мольном соотношении 1/0.37. Смола в зависимости от температуры отверждения (50–150°C) образует прозрачные, водоустойчивые полимеры с $T_{\text{разм}} = 300\text{--}450^\circ\text{C}$, термостойкостью до 501°C (потеря массы составляет 5%) и кислородным индексом КИ = 81 [27].

Гибридные поликомплексы получены при взаимодействии алюмофосфата с азотсодержащими соединениями: анилином [28], п-фенилендиамином [8], гексаметилендиамином и пентиламином [29]. Образование прочных водородных связей фосфатных групп алюмофосфата с аминами указывает на возможность получения супрамо-

лекулярных структур – поликомплексов с более высокой температурой размягчения и влагоустойчивостью. Квантовохимические расчеты и компьютерное моделирование структуры позволили рассчитать энергию и определить “контактные точки” взаимодействия. Энергия водородных связей P–OH...N–, длина которых составляет 0.15–0.18 нм, лежит в диапазоне 13–17 ккал/моль.

Деформационные свойства

Фундаментальной проблемой, возникающей при использовании неорганических полиоксидов как жесткоцепных высокомолекулярных соединений, является увеличение деформационной способности. Рассматривая полиоксиды как термопласты, следует иметь в виду, что этот термин означает лишь то, что соединение способно переходить в высокоэластичное состояние, и не связан с деформацией полимера в твердом состоянии. Проблема увеличения деформации материалов на основе полиоксидов остается нерешенной.

Низкая деформация полиоксидов определяется высокой энергией внутренних взаимодействий (включающей энергию каждой связи), валентностью элементов и дипольными взаимодействиями фрагментов цепей. Это означает, что пластификации могут быть подвергнуты лишь олигомерные полиоксиды с последующей их поликонденсацией. В качестве пластификаторов полиоксидов могут быть использованы органические соединения, но при этом следует иметь в виду возможность снижения термо- и теплостойкости материала. К настоящему времени неизвестны неорганические пластификаторы полиоксидов, но решение задачи не представляется экспериментально бесперспективным.

Рассматривая корреляцию между деформационными свойствами полимера и его температурой текучести, можно предположить, что уменьшение значения $T_{\text{тек}}$ должно сопровождаться ростом деформации при нагружении. Такой результат получен. Так, при введении в матрицу силиката натрия кластерного соединения $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{B}_n\text{R}_n]$, разлагающегося в щелочной среде с образованием газообразного амина и фуллереноподобного трехмерного кластерного аниона бора $[\text{B}_n\text{R}_n]^{2-}$ ($n = 10, 12$, R=H, Cl), при содержании $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$, составляющем 1.8 мас.%, $T_{\text{разм}}$ уменьшается на 30 °C [30]. Очевидно, что решение проблемы связано с поиском совместимой пары полиоксид/низкомолекулярное неорганическое соединение. В связи с этой задачей интересны расчеты структуры сферических образований, которые можно рассмотреть с точки зрения возможного применения в качестве неорганических пластификаторов [31].

Горючесть полиоксидов и гибридных полимеров

Полиоксиды как окисленная форма элементов относятся к классу “НГ” и при “пожарных” температурах (800–900 °C) не выделяют летучих продуктов деструкции. Наряду с этим фторуглероды, не содержащие углеводородных групп, подвержены окислению при $T > 400$ °C. Смеси с органическими полимерами при содержании полиоксида около 70 мас.% являются трудногорючими и не распространяющими пламя материалами с КИ = 80–90. Такой подход является новым при получении трудногорючих и негорючих материалов без использования антипиренов.

Работа выполнена в рамках госзадания Министерства образования и науки России (тема 45.11, 0082-2014-0009, № АААА-А17-117040610309-0).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shaulov A. Yu., Berlin A.A.* // Additives in Polymers. Analysis and Applications / Ed. Berlin A.A., Rogovina S.Z., Zaikov G.E. Boca Raton: CRC, 2015. P. 364; Hard ISBN 978177188128
2. *Shaulov A. Yu.* // Modern Concepts Mater. Sci. 2019. V. 1. № 1; MCMS.MS.ID.000505
3. *Poch W.* // Glastechn. Ber. 1964. V. 37. № 12. P. 533.
4. *Zachariasen W.H.* // Acta Crystallogr. 1963. V. 16. Pt. 5. P. 380, 385.
5. *Голынкин-Вольфсон С.Л., Сычев М.М., Судакас Л.Г., Скобло Л.И.* Химические основы технологии и применения фосфатных связей и покрытий. Л.: Химия, 1968.
6. *Корнеев В.И., Данилов В.В.* Растворимое жидкое стекло. М.: Стройиздат, 1996.
7. *Нечволодова Е.М., Грачев А.В., Сакович Р.А., Владимиров Л.В., Шашкин Д.П., Ткаченко Л.А., Шаулов А.Ю., Берлин А.А.* // Хим. физика 2017. Т. 36. № 9. С. 66.
8. *Нечволодова Е.М., Сакович Р.А., Грачев А.В., Глаголев Н.Н., Мотякин М.В., Шаулов А.Ю., Берлин А.А.* // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 5. С. 82.
9. *Шаулов А.Ю., Скачкова В.К., Саламатина О.Б., Руднев С.Н., Щеголихин А.Н., Ломакин С.М., Айххофф У., Штоернагель Ш., Самойленко А.А., Берлин А.А.* // Высокомолекуляр. соединения. А. 2006. Т. 48. С. 397.
10. *Шаулов А.Ю., Лалаян В.М., Стегно Е.В., Грачев А.В., Берлин А.А.* // Все матер. Энцикл. справочник. 2019. № 6 (в печати).
11. *Лалаян В.М., Стегно Е.В., Грачев А.В., Шаулов А.Ю., Берлин А.А.* // Там же. № 7 (в печати).
12. *Шаулов А.Ю., Лалаян В.М., Грачев А.В., Нечволодова Е.М., Ткаченко Л.А. Берлин А.А.* Патент РФ 117357 // Б.И. 2012. № 18.
13. *Шаулов А.Ю., Лалаян В.М., Стегно Е.В., Грачев А.В.* Патент РФ 2655139 // Офиц. бюлл. ФИПС “Изобретения. Полезные модели”. 2017. № 7.
14. *Шаулов А.Ю., Лалаян В.М., Грачев А.В., Нечволодова Е.М., Ткаченко Л.А., Берлин А.А.* Патент РФ 2493966 // Б.И. 2013. № 27.

15. *Ray N., Sherliker F.* US Patent 3,732,181. 1973.
16. *Shaulova A.B., Shaulov A.Yu., Shalunov B.Z.* // Proc. Intern. conf. "Eurogel." Saarbruken, Germany, 1991.
17. *Шаулова А.Б., Шаулов А.Ю., Шалумов Б.З.* Патент РФ 2048488 // Б. И. 1995. № 32.
18. *Urman K., Otaigbe J.U.* // Prog. Polym. Sci. 2007. V. 32. P. 1462.
19. *Шаулов А.Ю., Ломакин С.М., Рахимкулов А.Д., Коверзанова Е.В., Глушенко П.Б., Шеголихин А.Н., Шилкина Н.Г., Берлин А.А.* // ДАН. 2004. Т. 398. № 3. С. 361.
20. *Стегно Е.В., Лалаян В.М., Грачев А.В., Владимиров Л.В., Нелюб В.А., Шаулов А.Ю., Берлин А.А.* // Все матер. Энцикл. справочник. 2018. № 5. С. 2.
21. *Лалаян В.М., Стегно Е.В., Грачев А.В., Игнатъева Л.Н., Гончарук В.К., Шаулов А.Ю., Берлин А.А., Бузник В.М.* // ДАН. 2016. Т. 468. № 6. С. 648.
22. *Шаулов А.Ю., Алиев И.И., Люмпанова А.Ю., Зархина Т.С., Барашкова И.И., Вассерман А.М., Берлин А.А.* // Там же. 2007. Т. 413. № 2. С. 210.
23. *Чалых А.Е., Герасимов В.К., Алиев А.Д., Люмпанова А.Ю., Шаулов А.Ю., Берлин А.А.* // Там же. 2008. Т. 423. № 2. С. 198.
24. *Stegno E.V., Lalayan V.M., Berezkina N.G., Grachev A.V., Shaulov A.Yu., Berlin A.A., Patlazhan S.A.* // Polym. Compos. 2019. V. 40. P. 916; <https://doi.org/10.1002/pc.24761>
25. *Piyin S.O., Malkin A.Y., Kulichikhin V.G., Shaulov A.Yu., Stegno E.V., Berlin A.A., Patlazhan S.A.* // Rheol. Acta. 2014. V. 53. № 5–6. P. 467.
26. *Ломакин С.М., Шаулов А.Ю., Коверзанова Е.В., Усачев С.В., Шилкина Н.Г., Берлин Ал.Ал.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 4. С. 1.
27. *Лалаян В.М., Стегно Е.В., Никитин А.В., Самойленко А.А., Грачев А.В., Хазанов И.И., Шаулов А.Ю., Копылов В.М., Берлин А.А.* // Высокомолекуляр. соединения. Б. 2015. Т. 57. № 1. С. 26.
28. *Шаулов А.Ю., Нечволодова Е.М., Сакович Р.А., Владимиров Л.В., Грачев А.В., Ткаченко Л.А.* // Хим. физика. 2019. Т. 31. № 1. С. 76.
29. *Нечволодова Е.М., Сакович Р.А., Грачев А.В., Ткаченко Л.А., Шаулов А.Ю.* // Хим. физика. 2020 (в печати).
30. *Скачкова В.К., Малинина Е.А., Гоева Л.В., Грачев А.В., Авдеева В.В., Шаулов А.Ю., Берлин А.А., Кузнецов Н.Т.* // Матер. XII Междунар. конф. по химии и физико-химии олигомеров. Черногородка: ИПХФ РАН, 2017. Т. 2. С. 96.
31. *Ивановская В.В., Ивановский А.Л.* // Наноструктуры. Мат. физика и моделиров. 2009. № 1. С. 7.