

УДК 667.621

*Р.О. Шитов¹, Н.С. Китаева¹, Ю.М. Ширякина¹, Е.В. Куршев¹***ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ НА ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ МОДЕЛЬНОГО КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКОГО СВЯЗУЮЩЕГО**

DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-67-19-28

Проведен анализ данных научно-технической литературы о применении различных модификаторов в качестве добавок, повышающих термостойкость полимерных связующих в окислительной среде. Исследовано влияние природы модификаторов, таких как пирогенный диоксид кремния (аэросил А-380), кристобалит, асбест (переработанный для клеев), волластонит, оксид железа (III), оксид церия (IV), на термоокислительную деструкцию модельного кремнийорганического связующего, а также выявлены их концентрационные закономерности. Проведена оценка микрофазовой структуры модифицированных образцов с отвержденной матрицей модельного кремнийорганического связующего.

Ключевые слова: термостойкие силоксаны, пленкообразующее кремнийорганическое связующее, модификатор, термоокислительная устойчивость.

*R.O. Shitov¹, N.S. Kitaeva¹, Yu.M. Shiryakina¹, E.V. Kurshev¹***RESEARCH OF INFLUENCE OF MODIFIERS OF VARIED NATURE ON THE THERMO-OXIDATIVE STABILITY OF A MODEL SILICONE BINDER**

The literature data on the use of various modifiers as additives that increase heat resistance of polymer binders in an oxidizing environment are analyzed. Influence of the nature of modifiers – pyrogenic silicon dioxide (aerosil A-380), cristobalite, asbestos (processed for adhesives), wollastonite, iron oxide (III), cerium (IV) oxide on the thermo-oxidative stability of a model silicone binder, and their concentration patterns have been investigated. Microphase structure of modified samples with a cured matrix of a model silicone binder was evaluated.

Keywords: thermostable siloxanes, film-forming silicone binder, modifier, thermo-oxidative stability.

¹Федеральное 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

В современном мире развитие полимерных материалов со специальными свойствами и изделий на их основе является одним из весомых показателей научно-технического прогресса. Наиболее явно такое положение дел наблюдается в области авиакосмической техники, где полимерные композиционные материалы (ПКМ) со специальным набором эксплуатационных свойств крайне востребованы ввиду экстремальных условий их применения [1, 2].

Особым классом полимеров для авиакосмической техники являются кремнийорганические связующие, которые нашли применение благодаря стойкости к термоокислительной деструкции и способности к переработке различными способами под конкретные задачи [3].

В настоящее время пристальное внимание исследователей направлено на проблему непосредственного усиления необходимых специальных свойств полимерных матриц и ПКМ на их основе для дальнейшего научно-технического совершенствования. Одним из путей решения данной проблемы является применение метода введения модифицирующих добавок в полимерную матрицу. При этом критического изменения остальных характеристик материала на ее основе допускать нельзя [4].

Большое количество публикаций [5–8], в том числе и работ сотрудников ФГУП «ВИАМ» [9–12], посвящено введению модификаторов в полимерные матрицы различных видов. Однако следует отметить, что лишь небольшая часть этих исследований связана с модификацией кремнийорганических полимеров ввиду специфики их ограниченного применения, в том числе из-за высокой ценовой категории материалов на их основе. Возможность усиления их уникального свойства – термостойкости, позволит значительно уменьшить производственные затраты, а также даст определенные преимущества с точки зрения более выгодного применения кремнийорганических композиционных материалов.

Модификация кремнийорганических связующих с целью улучшения их термической устойчивости при длительном воздействии температур представляет собой актуальную задачу.

Анализ данных научно-технической литературы по модификации кремнийорганических полимеров различными добавками [13–22], представляющими собой нано- и микроразмерные частицы разнообразной формы, позволил остановить выбор на следующих компонентах модификации: аэросил А-380, кристобалит, асбест, волластонит, оксид церия (IV), оксид железа (III).

В данной статье представлены результаты исследования влияния модификации модельного кремнийорганического связующего добавками различной природы и размера на потерю массы отвержденной модифицированной матрицы при изотермическом термостарении (при температуре 300 °С), а также на микроструктуру отвержденных образцов. В качестве модельного полимера выбрано кремнийорганическое связующее пленочного типа, содержащее небольшое количество гидридных функциональных групп – до 0,1% (по массе) [23].

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 13.1. «Связующие для полимерных и композиционных материалов конструкционного и специального назначения» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [3].

Материалы и методы

Характеристика исходных компонентов

Для приготовления модифицированных образцов связующего использовали толуольный раствор кремнийорганического связующего пленочного типа с концентрацией 68,5% (по массе), а также следующие модификаторы:

– аэросил А-380 – порошок белого цвета с удельной поверхностью 380 ± 30 м²/г, средним диаметром частиц 7 нм, насыпной плотностью 40 г/дм³ (ГП «Калушский опытно-экспериментальный завод Института химии поверхности Национальной академии наук Украины»);

– волластонит Casiflux G20 – порошок белого цвета со средним диаметром частиц 5 мкм, насыпной плотностью 1,1 г/см³ (компания Sibelco, Бельгия);

– кристобалит Sibelite M6000 – порошок белого цвета с удельной поверхностью 5 м²/г, средним диаметром частиц 5 мкм, насыпной плотностью 420 г/дм³ (компания Sibelco);

– оксид церия (IV) (чистый для анализа – ЧДА) – порошок светло-желтого цвета со средним диаметром частиц 16 мкм (ТУ 6-09-17-190–84; ООО «Инновационно-промышленная компания «Юмэкс» (г. Уфа));

– оксид железа (III) – порошок темно-красного цвета (ТУ 6-09-5346–87; ООО «СпектрХим», г. Москва);

– асбест, переработанный для клеев марки «А», – порошок бело-серого цвета (ТУ 6-05-1379–76; ООО «Жилевский завод композитных материалов», Московская область).

Для удаления влаги, адсорбированной модификаторами при хранении, все используемые в работе модификаторы проходили сушку при температуре 150 °С в течение 4 ч в термошкафу.

Методика анализа

Суммарные потери массы при термоокислительном старении образцов, отвержденных по ступенчатому режиму, определяли после предварительной подготовки (измельчение в фарфоровой ступке, просеивание через сито №44) путем взвешивания фарфоровых тиглей с навеской через определенные промежутки времени после термостатирования при температуре 300 °С в течение 300 ч по формуле

$$L = \frac{(M_0 - M_1)}{M_n} \cdot 100\%,$$

где M_0 – масса тигля с навеской до термостатирования; M_n – масса навески отвержденного связующего до термостатирования; M_1 – масса тигля с навеской после термостатирования после определенного промежутка времени.

Микроструктурные исследования исходного и модифицированных образцов кремнийорганического связующего проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA 3 XMU в режиме вторичных (SE) электронов.

При подготовке к микроструктурным исследованиям отвержденные образцы модифицированных связующих приклеивали с помощью токопроводящего клея на основе углерода к держателю образцов для сканирующего электронного микроскопа. После полного высыхания клея при комнатной температуре поверхность сколов подвергали ионно-плазменному травлению в течение 1 ч в вакуумной установке JFC-1100 (фирма Jeol, Япония). Для снятия электрических зарядов при исследовании образцов диэлектриков в сканирующем электронном микроскопе на их поверхность наносили слой золота толщиной 5 нм в установке магнетронного распыления Q150R ES (фирма Quorum Technologies, Великобритания).

Методика проведения модификации и отверждение образцов

В толуольный раствор модельного кремнийорганического связующего вводили модифицирующие добавки в количестве 1, 2, 4% (по массе) и перемешивали при 500 об/мин на магнитной мешалке в течение 2 ч при комнатной температуре. Сразу после перемешивания полученные составы в количестве 10 г равномерно наносили методом полива на тефлоновые подложки (площадью 7×7 см² и высотой борта 1 см), затем помещали их в сушильный шкаф с предварительно выставленной температурой 110 °С на 3 ч. Количество летучих продуктов в образцах модифицированного связующего после удаления растворителя определяли по ГОСТ 31939–2012, оно составило ~ (1,0–1,5)%.

Отверждение образцов модифицированных связующих проводили по ступенчатому режиму с конечной температурой отверждения 270 °С в печи Nabertherm N 60/65НА с циркуляцией воздуха.

Результаты и обсуждение

Связующие на основе кремнийорганических смол часто применяют в ряде областей промышленности, где требуются их определенные свойства: огне-, тепло-, радиационная стойкость, низкая диэлектрическая проницаемость/потеря и низкое водопоглощение [24]. Кроме того, известно, что при воздействии открытого пламени на кремнийорганические смолы выделяющиеся в процессе окисления летучие циклосилоксаны не участвуют в сгорании газа [25], а образование золы из диоксида кремния при деструкции силоксановой связи служит в свою очередь барьером для дальнейшей потери массы смолы и препятствует образованию летучих продуктов деструкции в результате окислительных процессов [26].

Невысокие концентрации модификаторов (от 0,25 до 4% (по массе)) обусловлены необходимостью сохранения оптимальных реологических свойств связующего для последующей его переработки. Реологические характеристики пленочного кремнийорганического связующего, использованного в исследовании, представлены в работе [27].

Исследовали отвержденные образцы как модифицированных кремнийорганических матриц, так и исходного полимерного материала в качестве образца сравнения. На рис. 1, а представлены графики изменения потери массы отвержденных образцов с выдержкой в течение 300 ч при температуре 300 °С. Для модификации полимерной матрицы использовали 1% (по массе) модифицирующей добавки разной природы.

Видно, что все графики показывают сначала высокую скорость потери массы во временном диапазоне от 0 до 12 ч, а затем выходят на плато. Это позволяет достоверно судить о разнице значений целевого показателя (потеря массы) между исходным и модифицированными образцами. Следует отметить, что во всех случаях, кроме введения добавки кристобалита (5,77% (по массе)), даже при концентрации 1% (по массе) потеря массы исследуемых образцов снижается, % (по массе): 5,01 – для аэросила А-380; 3,89 – для оксида железа (III); 4,57 – для оксида церия (IV); 3,80 – для волластонита; 4,10 – для асбеста – против 6,00% (по массе) для исходного образца.

Введение модификаторов в количестве 2% (по массе), как показано на рис. 1, б, приводит к большому совпадению результатов для следующих модификаторов: оксида железа (III), оксида церия (IV), асбеста, волластонита. Граница высокой скорости потери массы образцов сместилась к 25 ч термостатирования. Наблюдают снижение целевого показателя до следующих значений, % (по массе): 4,56 – для аэросила А-380; 4,04 – для оксида железа (III); 3,53 – для оксида церия (IV); 3,70 – для волластонита; 4,26 – для переработанного асбеста.

Дальнейшие исследования (рис. 1, в) показывают, что увеличение концентрации модификаторов до 4% (по массе) не приводит к существенному снижению значений потери массы модифицированных отвержденных образцов, а интервал выхода графиков на плато не изменяется.

Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что наилучшие результаты по термостабилизации отвержденных образцов модифицированного кремнийорганического связующего в условиях термоокислительной деструкции при температуре 300 °С показывают модифицирующие добавки оксида церия (IV) в концентрации 2% (по массе) и волластонита в концентрации 4% (по массе) – разница в значении потери массы с исходным кремнийорганическим полимером составляет 2,54 и 2,48% соответственно.

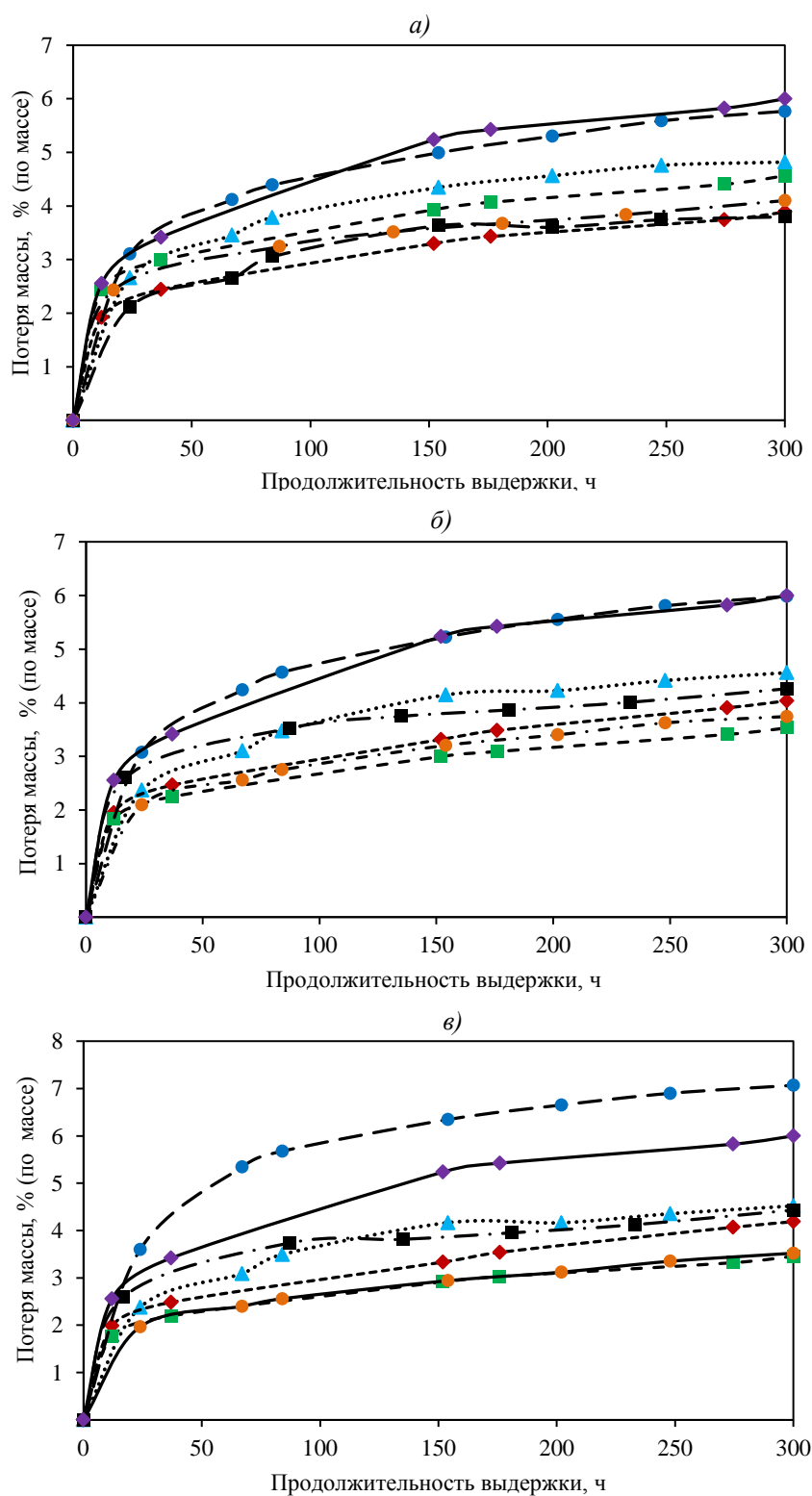


Рис. 1. Зависимость потери массы от времени термостатирования при температуре 300 °С кремнийорганических композиций с содержанием модифицирующей добавки, % (по массе): 1 (а), 2 (б), 4 (в), где \blacklozenge – исходное модельное связующее; \blacktriangle – аэросил А-380; \blacklozenge – оксид железа (III) Fe_2O_3 ; \blacksquare – оксид церия (IV) CeO_2 ; \bullet – волластонит Casiflux G20; \bullet – кристобалит Sibelite М6000; \blacksquare – асбест

Из полученных результатов также следует, что введение кристобалита в количестве 2% (по массе) не влияет на потерю массы, а при увеличении его количества до 4% (по массе) потеря массы композиции по сравнению с исходным связующим даже возрастает.

Кроме того, целесообразно оценить возможное влияние модифицирующих добавок на микроструктуру образующегося при отверждении кремнийорганического полимера, а также выявить степень равномерности распределения модификаторов в объеме отвержденной полимерной матрицы.

Методом сканирующей электронной микроскопии проведены исследования микроструктуры пяти отвержденных образцов на основе кремнийорганического связующего (исходного и модифицированных) со следующими добавками: волластонитом, переработанным асбестом, оксидом железа (III) Fe_2O_3 и оксидом церия (IV) CeO_2 . Все модификаторы в этих композициях введены в количестве 4% (по массе). Результаты исследований приведены на рис. 2–6.

Полученные данные микроструктурных исследований исходного образца кремнийорганического связующего показали (рис. 2), что структура образца – без неоднородных включений. Распределение частиц микрофазовой структуры кремнийорганического связующего – равномерное. Размеры частиц дисперсной фазы, полученных путем ионно-плазменного травления слабосшитых участков образца, находятся в диапазоне от 60 до 200 нм.

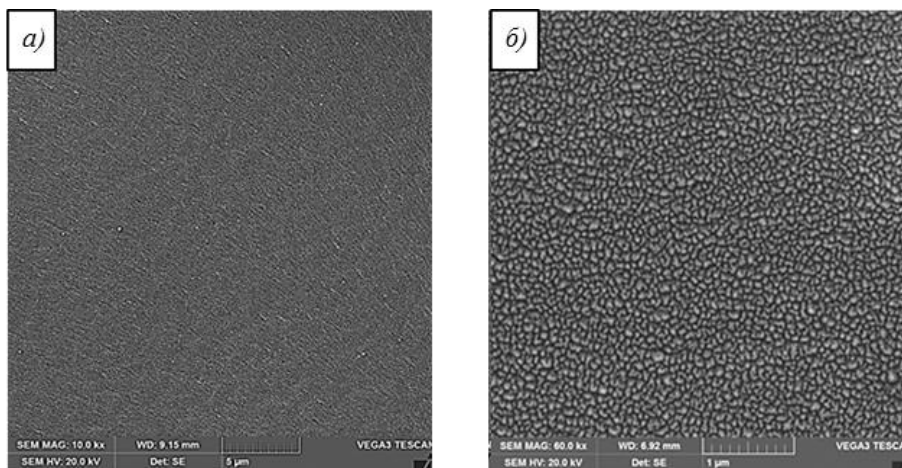


Рис. 2. Микроструктура (а – $\times 10000$; б – $\times 60000$) скола исходного кремнийорганического связующего

При микроструктурных исследованиях скола образца кремнийорганического связующего с добавлением волластонита (4% (по массе)) установили (рис. 3), что распределение частиц микрофазовой структуры матрицы, т. е. наиболее сшитых участков, – равномерное. Размеры частиц дисперсной фазы в структуре полимера увеличиваются по сравнению с исходным образцом до 400 нм. В результате можно сделать предположение, что увеличение размера сшитых участков отвержденной кремнийорганической матрицы изменяется под действием адсорбции части фракций полимерных цепей к поверхности модификатора, что влияет на показатели термостабильности модифицированного материала. Частицы волластонита при этом равномерно распределены в объеме исследованного образца.

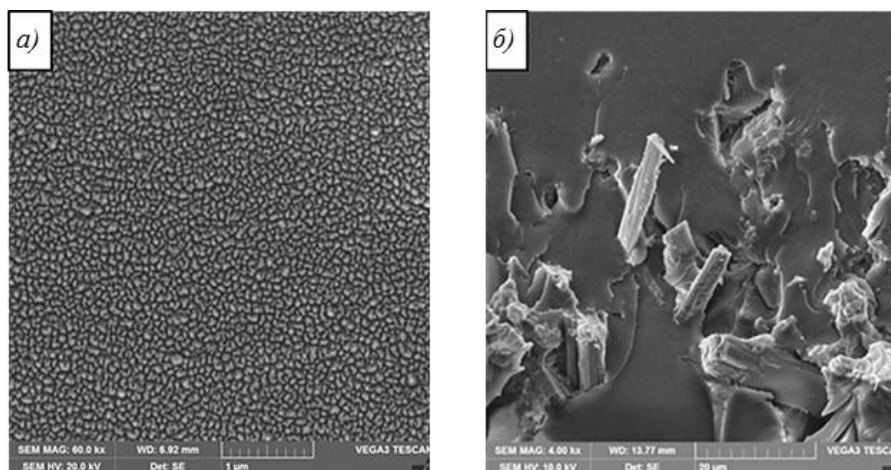


Рис. 3. Микроструктура ($a - \times 60000$; $b - \times 20000$) скола кремнийорганического связующего, модифицированного волластонитом (4% (по массе))

Микроструктурные исследования кремнийорганического связующего, модифицированного переработанным асбестом (4% (по массе)), показали (рис. 4), что в объеме образца волокна асбеста распределены неравномерно. Установлено, что волокна в отдельных случаях агрегируют и создают пучки (рис. 4, a), но также обнаружены участки, где волокна в матрице распределены равномерно (рис. 4, b). В связи с этим имеет место неравномерность качества сшивки отвержденного полимера, что может приводить к увеличению значения потери массы при термостарении в сравнении с результатами образца, модифицированного волластонитом.

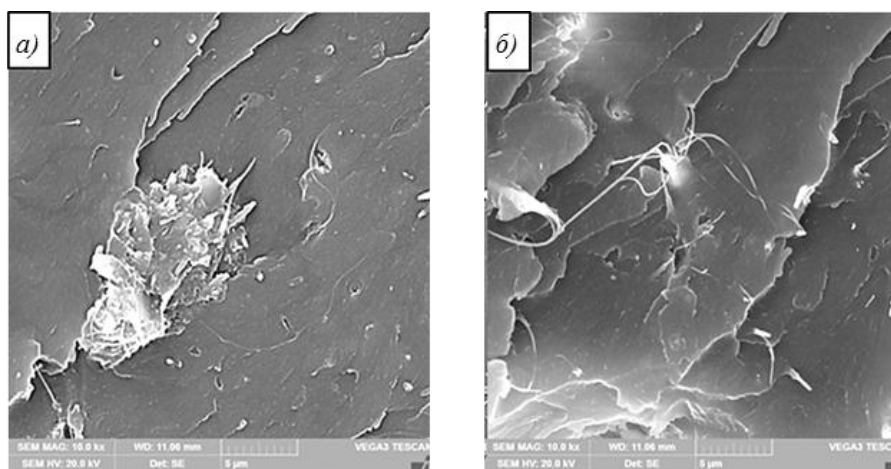


Рис. 4. Микроструктура ($a - \times 10000$; $b - \times 10000$) скола кремнийорганического связующего, модифицированного переработанным асбестом (4% (по массе))

Полученные данные микроструктурных исследований скола образца кремнийорганического связующего с добавлением оксида железа (III) (4% (по массе)) показали (рис. 5), что агрегаты наиболее сшитых частиц микрофазовой структуры композиции распределяются по всему объему образца равномерно. Частицы дисперсной фазы увеличиваются в размерах незначительно, по сравнению с исходным образцом, образуют длинные «цепочки» микрофазовой структуры длиной до 600 нм с плотной упаковкой, что свидетельствует о возможной структурообразующей роли частиц модификатора как центров сшивок полимерных цепей.

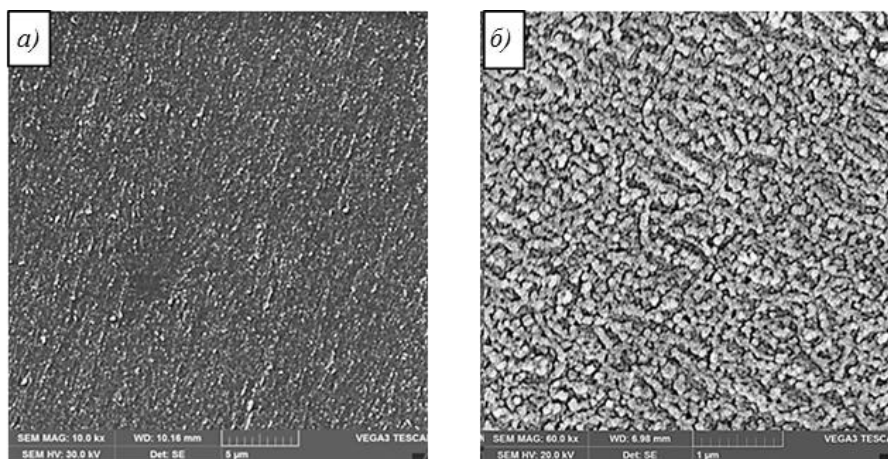


Рис. 5. Микроструктура (*a* – $\times 10000$; *b* – $\times 60000$) скола кремнийорганического связующего, модифицированного оксидом железа (III) (4% (по массе))

Микроструктурные исследования скола образца кремнийорганического связующего с добавлением оксида церия (IV) (4% (по массе)) показали (рис. 6), что микрофазовая структура матрицы имеет однородный вид и состоит из наиболее сшитых частиц дисперсной фазы размером от 100 до 400 нм, превышающей показателя для исходного отвержденного связующего.

Следует отметить, что эффективность термостабилизации основывается в данном случае не только на изменении микрофазовой структуры отвержденной кремнийорганической матрицы (модификатор – как ингибитор термического компонента деструкции ввиду ее доминирования при высоких температурах), но и на свойстве оксида церия (IV) деактивировать свободные радикалы в процессе окислительно-восстановительной реакции Ce^{4+} до Ce^{3+} с последующей регенерацией Ce^{4+} при окислении кислородом Ce^{3+} (снижение скорости термоокислительной компоненты деструкции) в процессе термостарения [20, 21].

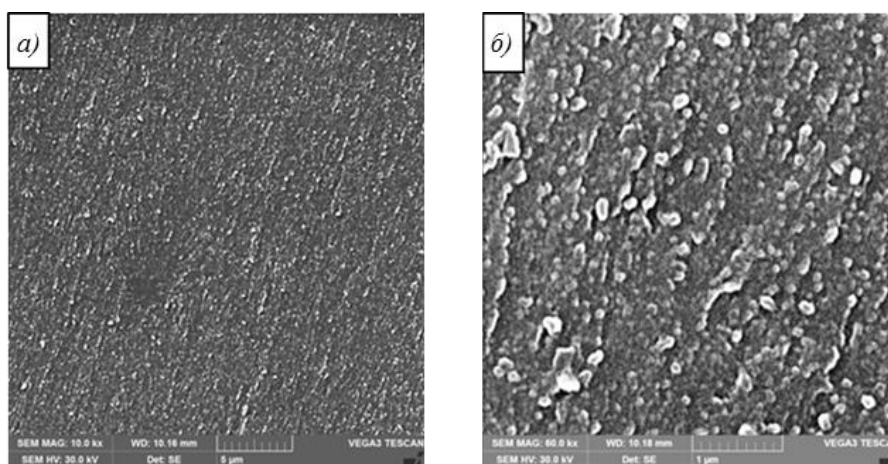


Рис. 6. Микроструктура (*a* – $\times 10000$; *b* – $\times 60000$) скола кремнийорганического связующего, модифицированного оксидом церия (IV) (4% (по массе))

Совокупность полученных результатов по термостарению и микроструктурному анализу позволяет сделать вывод о максимальной эффективности применения оксида церия (IV) в качестве термостабилизирующей добавки для модельного кремнийорганического связующего.

Заключения

Проведена оценка перспектив применения модификаторов для повышения термоокислительной устойчивости разработанного пленкообразующего кремнийорганического блоксополимера для улучшения его эксплуатационных характеристик.

Из полученных данных можно сделать вывод, что наилучшие результаты по термостарению отвержденных образцов кремнийорганического связующего достигнуты с применением модифицирующей добавки из оксида церия (IV) в количестве 2% (по массе) и волластонита в количестве 4% (по массе). Установлено, что увеличение количества введенного в кремнийорганическое связующее волластонита приводит лишь к небольшому усилению его стойкости к термостарению, т. е. эффективное количество для применения волластонита в качестве термостабилизирующей добавки находится в диапазоне от 2 до 4% (по массе).

Установлено также, что введение кристобалита для увеличения термоокислительной устойчивости связующего нецелесообразно.

Следует отметить, что эффект термостабилизации от введения волластонита не уступал (а иногда и превышал) эффекту от введения переработанного асбеста, что делает возможной замену вредного для здоровья с точки зрения канцерогенности асбеста в качестве термостабилизатора на более экологичный волластонит.

Анализ микрофазовой структуры сколов отвержденных модифицированных образцов показал видимые изменения в сравнении с исходным образцом, в связи с чем планируется более детальное изучение данного аспекта с учетом оценки равномерности распределения частиц модификатора в объеме отвержденной полимерной матрицы.

Благодарности

Авторы выражают благодарность старшему научному сотруднику лаборатории «Полимерные связующие, клеи и специальные жидкости» А.М. Шестакову и коллективу «Лаборатории климатических, микробиологических исследований и пожаробезопасности материалов» за помощь в проведении термостатирования экспериментальных образцов.

Библиографический список

1. Каблов Е.Н. Основные направления развития материалов для авиакосмической техники XXI века // Перспективные материалы. 2000. №3. С. 27–36.
2. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Деев И.С., Никишин Е.Ф. Свойства полимерных композиционных материалов после воздействия открытого космоса на околоземных орбитах. Ч. 2 // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2012. №11. С. 2–16.
3. 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.
4. Алдошин С.М., Бадамшина Э.Р., Каблов Е.Н. Полимерные нанокомпозиты – новое поколение полимерных материалов с повышенными эксплуатационными характеристиками // Тез. докл. науч.-технол. секций I Междунар. форума по нанотехнологиям Rusnanotech'08. М.: РОСНАНО, 2008. Т. 1. С. 385–387.
5. Devendra K., Rangaswamy T. Determination of mechanical properties of Al₂O₃, Mg(OH)₂ and SiC filled E-glass/epoxy composites // International Journal of Engineering Research and Applications. 2012. Vol. 2. P. 2028–2033.
6. Ajayan P.M., Linda S., Schadler L.S., Braun P.V. Nanocomposite Science and Technology. Wiley-VCH, 2003. 236 p.
7. Petrucci R., Torre L. Filled Polymer Composites // Modification of Polymer Properties. William Andrew Publishing, 2017. P. 23–46.

8. Thostenson E.T., Ren Z., Chou T.W. Advances in the science and technology of carbon nanotube and their composites: a review // *Composite science Technology*. 2001. Vol. 61. No. 13. P. 1899–1912.
9. Пономарева Е.А., Яковенко Т.В. Влияние препаратов с наночастицами серебра на свойства текстильных материалов // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. №4. С. 35–38.
10. Юрков Г.Ю., Кондрашов С.В., Краев И.Д. Нанокompозиты на основе полиэтилена высокого давления и наночастиц кобальта: синтез, структура и свойства // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. №S2. С. 29–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s2-29-33.
11. Гуняев Г.М., Чурсова Л.В., Комарова О.А., Гуняева А.Г. Конструкционные углепластики, модифицированные наночастицами // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №S. С. 277–286.
12. Коврижкина Н.А., Кузнецова В.А., Силаева А.А., Марченко С.А. Способы улучшения свойств лакокрасочных покрытий с помощью введения различных наполнителей // *Авиационные материалы и технологии*. 2019. №4 (57). С. 41–48. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-4-41-48.
13. Roger R. Fillers for Polymer Applications // *Polymers and Polymeric Composites: A Reference Series*. Springer International Publishing, 2017. 489 p.
14. Yue Y., Zhang C., Zhang H. et al. Rheological behaviors of fumed silica filled polydimethylsiloxane suspensions // *Composites: Part A*. 2013. Vol. 53. P. 152–159.
15. Пыхтин А.А., Симонов-Емельянов И.Д. Влияние нано- и ультрадисперсных частиц диоксида кремния (SiO₂) на ударную вязкость эпоксидных полимеров // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн.* 2019. №6 (78). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 20.02.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-6-3-12.
16. Pratapa S., Wahyuni T., Fauziyah N.A. et al. Synthesis and thermomechanical characterization of PEG/cristobalite composites // *Journal of Mechanical Science and Technology*. 2017. Vol. 31. No. 8. P. 3653–3656.
17. Hamdani S., Longuet C., Lopez-Cuesta J., Ganachaud F. Calcium and aluminium-based fillers as flame-retardant additives in silicone matrices. I. Blend preparation and thermal properties // *Polymer Degradation and Stability*. 2010. Vol. 95. P. 1911–1919.
18. Park E.-S. Mechanical Properties and Processibility of Glass-, Fiber-, Wollastonite-, and Fluoro-Rubber-Reinforced Silicone Rubber Composites // *Wiley InterScience*. 2006. Vol. 105. No. 2. P. 460–468.
19. Петрова А.П. Клеящие материалы: справочник. М.: Каучук и резина, 2002. 196 с.
20. Xu X., Liu J., Chen P. et al. The effect of ceria nanoparticles on improving heat resistant properties of fluorosilicone rubber // *Journal of Applied Polymer Science*. 2016. Vol. 133. No. 42. P. 44117–44124.
21. Han R., Wang Z., Zhang Y., Niu K. Thermal stability of CeO₂/graphene/phenyl silicone rubber composites // *Polymer Testing*. 2019. Vol. 75. P. 277–283.
22. Hamdani S., Longuet C., Perrin D., Lopez-cuesta J.-M., Ganachaud F. Flame retardancy of silicone-based materials // *Polymer Degradation and Stability*. 2009. Vol. 94. P. 465–495.
23. Кондрашов Э.К., Китаева Н.С., Ширякина Ю.М., Новикова А.А., Малова Н.Е., Шимкин А.А., Пономаренко С.А., Апальков А.В., Федосов И.А. Химическая модификация разветвленных полиорганосилоксанов как метод молекулярного дизайна для решения задачи создания полимерной основы высокотермостойких покрытий холодного отверждения // *Вестник РФФИ*. 2015. №1. (85). С. 60–71.
24. Zhu B., Katsoulis D.E., Keryk J.R., McGarry F.J. Toughening of a polysilsesquioxane network by homogeneous incorporation of polydimethylsiloxane segments // *Polymer*. 2000. Vol. 41. P. 7559–7573.
25. Buch R.R. Rates of heat release and related fire parameters for silicones // *Fire Safety Journal*. 1991. Vol. 17. No. 1. P. 1–12.
26. Hshieh F.-Y. Shielding effects of silica-ash layer on the combustion of silicones and their possible applications on the fire retardancy of organic polymers // *Fire and Materials*. 1998. Vol. 22. No. 2. P. 69–76.
27. Гусева М.А. Использование реологического метода испытаний при разработке полимерных материалов различного назначения // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн.* 2018. №11 (71). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 20.02.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-11-35-44.