

**ВПЛИВ НАПОВНЮВАЧІВ НА ПРОЦЕСИ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ
ТА ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ**

Демченко В. Л.¹, к.ф.-м.н.,
Унрод В. І.², к.т.н., доцент,
Бененко С. П.², аспірант

¹Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
Харківське шосе, 48, м. Київ

²Черкаський державний технологічний університет,
бул. Шевченка, 460, м. Черкаси, 18006,
unrod@mail.ru

Анотація. *Обзор посвящен анализу полимерных композиционных материалов, в частности на основе эпоксидных полимеров. Показано, что под влиянием поверхности частиц наполнителя в полимерной матрице образуются граничные слои (адсорбционный и ориентационный), которые имеют сложную структуру.*

Ключевые слова: *эпоксидный полимер, оксид металла, композит, наполнитель.*

**FILLER'S EFFECT ON THE PROCESSES OF STRUCTURE FORMATION
AND PROPERTIES OF POLYMER COMPOSITE MATERIALS**

Demchenko V. L.¹, Ph.D.,
Unrod V. I.², Ph.D., associate professor,
Benenko S. P.², postgraduate

¹Institute of Macromolecular Chemistry, NAS of Ukraine
Kharkiv road, 48, Kyiv

²Cherkasy State Technological University,
Shevchenko blvd, 460, Cherkasy, 18006,
unrod@mail.ru

Abstract. *The review is devoted to the analysis of polymeric composite materials, in particular, composites based on epoxide resins. It is shown, that under the influence of a surface of filler's particles in polymeric matrix boundary layers (adsorptive and orientational), which have complex structure, are formed.*

Keywords: *epoxide resin, metal oxide, composite, filler.*

Вступ. Полімерні композити здатні задовольняти вимоги до матеріалів, які володіють комплексом необхідних функціональних властивостей. Епоксидні полімери є основою для створення перспективних полімерних матеріалів, зокрема композитів на їх основі, тому закономірності їх формування є об'єктом всебічного вивчення. Наповнення епоксидних полімерів (на стадії їх твердіння) дає змогу одержати композитні матеріали з певними технологічними та експлуатаційними характеристиками.

У зв'язку з цим у даній роботі ставилося за мету дослідити вплив наповнювача на структуру та властивості полімерних композиційних матеріалів, зокрема на основі епоксидного полімеру.

Вплив наповнювачів на процеси структуроутворення та властивості полімерних композиційних матеріалів. Для створення полімерного композиційного матеріалу (ПКМ) необхідна наявність термічно міцного та гідролітично стійкого зв'язку між поверхнею наповнювача та полімерною матрицею, що забезпечує їх спільну дію [1, с. 85]. Для забезпечення задовільної адгезії між епоксидним полімером (ЕП) і неорганічним наповнювачем на поверхні наповнювача повинні бути групи, здатні до хімічної взаємодії з функціональними групами епоксидних зв'язуючих. Характерною особливістю поверхонь неорганічних наповнювачів (оксиди металів) є наявність покриття із гідроксильних груп, які відіграють найбільшу роль при взаємодії наповнювачів з епоксидними смолами і

можуть сильно різнитися за своєю хімічною активністю та поведінкою [2, 3].

Внесення твердої поверхні наповнювача до полімерної матриці значною мірою впливає на кінетику реакції отверднення і, таким чином, на формування структури та властивостей полімеру [4, 5]. Частинки наповнювача сприяють локальному впорядкуванню молекул олігомеру, полегшуючи побудову просторової сітки хімічних зв'язків [6, 7]. Зокрема в роботі [7] було вивчено вплив природи (SiC , ZrO_2 , ZrSiO_4 , Al_2O_3) і вмісту (100÷600 м.ч.) наповнювачів на процеси отверднення епоксидного олігомеру (ЕО) ЕД-20. При невеликому вмісті наповнювачів молекули ЕО можуть орієнтуватися на його поверхні, створюючи додаткові вузли сітки – зачеплення, при цьому відбувається взаємодія поверхні наповнювача з функціональними групами зв'язуючого. Зі збільшенням вмісту наповнювачів у полімерній матриці виникають стеричні перешкоди, сповільнюючи при цьому процеси отверднення полімерної фази. Тобто міцність зв'язку між поверхнею наповнювача і полімером зростає немонотонно: досягаючи певного значення, починає спадати. Було встановлено, що наповнювачі, зокрема оксиди металів, значною мірою знижують величину високоеластичної деформації та температури склування.

Хімічна сітка ЕП може формуватися зі значними неоднорідностями структури. Вони виникають тоді, коли сильно розвинена поверхня наповнювача по-різному змочується ЕО та твердником, в результаті чого виникає локальна нестача одного з компонентів [8].

Відомо, що структура ствердненого ЕП є неоднорідною. Частинки наповнювача, які самі виступають неоднорідностями структури в композиційному матеріалі, крім того, впливають на полімерну матрицю, що їх оточує. Вплив частинок наповнювача поширюється на певну відстань.

Загальноприйнятою концепцією для пояснення впливу наповнювача на полімер є розвинута в роботах школи Ліпатова концепція граничного шару [9]. Під граничним шаром розуміють ту частину об'єму полімеру, яка під дією сусідньої з нею поверхні наповнювача набула властивостей, відмінних від властивостей полімеру в об'ємі.

Автори робіт [10, 11] пропонують модель граничних шарів системи «епоксидний полімер – наповнювач», де виділяють адсорбційний і орієнтаційний граничні шари, поява яких спричинена відповідно енергетичною і

топологічною дією поверхні частинок наповнювача.

Вихідним положенням моделі авторів є суттєва відмінність властивостей полімерної матриці (ПМ) поблизу поверхні наповнювача від ПМ в об'ємі полімеру, тобто наявність на поверхні частинок наповнювача граничного шару. Під граничним шаром тут розуміється та частина ПМ, яка сформована під дією поверхні наповнювача. Дія поверхні твердої частинки виявляється в орієнтуванні та частковій адсорбції молекул олігомеру на стадії формування сітки хімічних зв'язків. Таким чином, кожна частинка наповнювача оточена шаром адсорбованих її поверхнею кінців молекул та особливим шаром тривимірної сітки, в якому ланки певним чином орієнтовані відносно поверхні. Оцінка товщини цих шарів залежить від методу вимірювання. Властивості ПМ мають певний градієнт вздовж нормалі до поверхні частинки наповнювача.

Енергетичний вплив поверхні частинок при формуванні орієнтаційного граничного шару виявляється в утворенні на їх поверхні подвійного електричного шару з напруженістю електричного поля, що виникає внаслідок перерозподілу електричного заряду на поверхні частинки наповнювача, порядку 1 мВ/м [12]. Це призводить до орієнтації диполів молекул епоксидного олігомеру на поверхні наповнювача і задає напрямок формування сітки хімічних зв'язків. В результаті поверхня частинки наповнювача потужно впливає на процеси структуроутворення ЕП. На думку авторів, це й є причиною утворення орієнтаційного граничного шару в процесі отверднення ЕП. Звідси можна зробити висновки про анізотропію граничного шару в епоксидних полімерах.

Гіпотезу про анізотропію адсорбційних граничних шарів можна обґрунтувати таким поясненням. Поняття граничного шару нерозривно пов'язано з межею, що розділяє дві фази. В роботі [13] теоретично обґрунтовано, що шари полімеру, які знаходяться безпосередньо на межі, що відокремлює полімер від будь-якої іншої фази, є анізотропними. Згідно з розглянутим в роботі [14] дифузійним механізмом релаксації об'єму в аморфних тілах шари полімеру, розташовані найближче до міжфазної границі, завжди будуть найбільш впорядкованими, а отже, орієнтованими, що експериментально підтверджується в роботі [15].

Топологічна складова впливу поверхні частинок на формування полімерної матриці при утворенні адсорбційного граничного ша-

ру полягає в неоднорідності зшивки на різних відстанях від поверхні частинок наповнювача. В роботі [16] показано, що розміри густо зшитих областей зменшуються при наближенні до поверхні частинок наповнювача, а частка рідко зшитих областей і границь їх розділу зростає. Цей ефект має місце на великій відстані від частинок наповнювача і виявляється у зміні густини ПМ та її теплофізичних властивостей. Тобто розміри надмолекулярних утворень залежать від відстані до поверхні частинок наповнювача, зменшуючись із наближенням до цієї поверхні. Тому в граничному шарі утворюються менші за розміром надмолекулярні утворення, розділені більшою поверхнею розділу. При цьому зростає об'єм між надмолекулярними утвореннями, який відзначається меншою густиною хімічних зшивок і тому понижує ступінь зшивки граничного шару в цілому.

Згідно із запропонованою авторами роботи [17] моделлю перехідна зона від об'єму ПМ до поверхні частинки наповнювача має складну структуру: дисперсна фаза, міжфазний шар, розпушений шар полімеру, полімерна фаза. Граничний шар у цій моделі включає в себе міжфазний шар, що має адсорбційну природу, та розпушений шар полімеру, утворений внаслідок топологічних обмежень, накладених твердою поверхнею наповнювача.

Розпушувальну дію поверхні частинок наповнювача на частину полімерної матриці проаналізовано в роботах [18, 19]. Відомо, що розпушена зона полімерної матриці може простягатися на десятки мікрон від частинки наповнювача.

Граничний шар характеризується ефективною товщиною, за межами якої відхилення його властивостей від властивостей матеріалу в об'ємі незначні [19]. Природа і товщина граничного шару є однією з основних проблем теорії наповнених полімерів, оскільки через нього проходить передача механічного навантаження і, відповідно, від нього залежать механічні властивості та суцільність наповнених матеріалів [1, с. 88].

В літературі немає єдності щодо методів визначення товщини граничного шару, як і єдності у визначенні самого поняття граничного шару. За різними оцінками, його товщина становить 8÷40 нм [20]. При цьому під граничним шаром мають на увазі шар адсорбованих на поверхні частинок наповнювача макромолекул полімеру.

В епоксидному олігомері адсорбційні граничні шари починають формуватися при

введенні наповнювача. За результатами роботи [21] товщина граничного шару, визначена для ЕО з різними металевими наповнювачами вискозиметричним методом, не перевищувала 80 нм. Орієнтувальна дія поверхні наповнювача не встигає виявлятися на більшій відстані внаслідок великого (для цього типу досліджень) часу релаксації молекулярних агрегатів, а також значних напружень зсуву (10^4 ÷ 10^5 Па), що виникають між сусідніми шарами епоксидної смоли (ЕС).

Зміна структури під впливом твердої поверхні наповнювача є важливим фактором, тобто наповнений полімер може розглядатися як трифазна система, яка складається з наповнювача, граничного шару полімеру біля його поверхні і полімерної матриці [22].

Як уже розглядалося вище, граничні шари навколо частинок наповнювача мають складну будову [19]. Шар полімерної матриці, безпосередньо прилеглий до поверхні розділу, має щільну упаковку, з віддаленням від поверхні розділу щільність упаковки знижується, проходячи через мінімум (на відстані від одиниць до кількох десятків мкм), і потім виходить на рівень середнього значення для вільної полімерної матриці.

В роботі [23] було вивчено структурні зміни в полімерних композиційних матеріалах на основі густо зшитого ЕП в процесі відпалювання при температурі, дещо нижчій від T_c . Відомо, що жорстка поверхня наповнювача створює стеричні перешкоди для молекулярного руху. При швидкому охолодженні від високоеластичного стану цей фактор накладається на збільшення в'язкості системи. Тому в граничних шарах ділянки полімерної сітки перебувають у більш нерівноважному стані, ніж у вільній ПМ. Логічно припустити, що частина полімерної матриці розпушена дією поверхні наповнювача і найбільш здатна до структуривання при відпаленні. Було встановлено, що релаксація об'єму в сітчастих полімерах пов'язана з утворенням стійких надмолекулярних структур, швидкість утворення і руйнування яких у сітчастих полімерах набагато менша, ніж у полімерах іншої будови. В роботі [24] при діелектричних дослідженнях низькотемпературного процесу отверднення епоксидної смоли ЕД-20 було показано, що релаксаційну поведінку системи визначає її вільний об'єм, зміна якого веде до склоподібного стану.

Зі збільшенням концентрації наповнювача в системі формується фізична сітка коагуляційної природи, вузлами якої виступають

частинки наповнювача [25, 26, 27], а потім і нескінченного кластера з частинок наповнювача (поріг перколяції). Формування такої сітки веде до обмеження рухливості кінетичних елементів полімерної матриці і тим самим впливає на температуру склування T_c .

Зв'язок структури дисперсної фази з властивостями ПКМ розглядається в роботах [28–30], де основна увага приділяється дослідженню електропровідних композиційних матеріалів на основі епоксидних полімерів, наповнених металами. Показано, що при утворенні нескінченного кластера з частинок наповнювача (перколяція) властивості композиційного матеріалу значною мірою визначаються структурою дисперсної фази, а саме: гранулометричними характеристиками, агрегацією частинок наповнювача, взаємодією полімер-наповнювач, від яких залежить величина порогу перколяції ϕ_c .

Нині серед ПКМ увагу вчених і практиків привертають наноккомпозити [31], наділені унікальним сполученням різноманітних властивостей [32–35].

В роботах [32–35] проведено аналіз впливу різних за своєю природою (аеросил, SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3) наповнювачів на структуру та властивості наноккомпозитів на основі ЕП. Було показано, що вплив наповнювачів визначається як концентраційним складом, так і їх природою та особливостями взаємодії з полярними групами ЕП. З другого боку, в роботах [36, 37] при збільшенні вмісту нанорозмірного кварцу відзначено пониження температури склування та збільшення інтенсивності молекулярного руху. Розпушуючи полімерну матрицю, орієнтаційний граничний шар збільшує вільний об'єм системи. Це стає особливо важливим при зменшенні частинок наповнювача до нанометрових розмірів.

Висновки. Проведений аналіз показав, що ПКМ, зокрема на основі епоксидних полімерів, модифікованих наповнювачами різної природи, є об'єктами інтенсивних досліджень і базою для створення матеріалів із комплексом необхідних властивостей. Композиційні матеріали на основі епоксидних полімерів мають складну багаторівневу структуру, яка формується в процесі побудови сітки хімічних зв'язків. Під впливом поверхні частинок наповнювача в полімерній матриці утворюються граничні шари (адсорбційний та орієнтаційний), які мають складну структуру. Властивості граничних шарів необхідно враховувати при аналізі структури композиційного матеріалу.

Список літератури

1. Чернин И. З. Эпоксидные полимеры и композиции / Чернин И. З., Смахов Ф. М., Жердев Ю. В. – М. : Химия, 1982. – 232 с.
2. Киселев В. Ф. Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках и диэлектриках / В. Ф. Киселев, О. В. Крылов. – М. : Наука, 1980. – 234 с.
3. Литтл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул / Л. Литтл; пер. с англ.; под ред. В. И. Лыгина. – М. : Мир, 1969. – 514 с.
4. Закордонський В., Складанюк Р., Тиховецький А. // Вісник Львівського університету. – 2003. – Вип. 43. – С. 190–198. – (Серія хімічна).
5. Анисимов Ю. А., Анисимов Ю. Н. // Пласт. массы. – 2007. – № 2. – С. 47–50.
6. Яковлева Р. А., Подгорная Л. Ф., Обиженко Т. Н. // Пласт. массы. – 1997. – № 3. – С. 36–38.
7. Суменкова О. Д., Осипчук В. С., Лебедева Е. Д., Кононова О. А. // Пласт. массы. – 2001. – № 12. – С. 35–37.
8. Паниматченко А. Д., Бурлов В. В., Крыжановский В. К. // Пласт. массы. – 2002. – № 2. – С. 12–13.
9. Липатов Ю. С. Физико-химические основы наполнения полимеров / Ю. С. Липатов. – М. : Химия, 1991. – 256 с.
10. Горшунов А. В., Сичкарь Т. Г., Гордиенко В. П. // Пласт. массы. – 2006. – № 6. – С. 10–12.
11. Горшунов О. В., Сичкар Т. Г., Шут М. І. // Вісник Київського університету. – 2006. – № 1. – С. 345–354. – (Серія: фізико-математичні науки).
12. Луцейкин Г. А. // Пласт. массы. – 2003. – № 1. – С. 36–39.
13. Наумова Л. В., Грищенко А. Е. // Высокомолекулярные соединения. – 2005. – 47, № 11. – С. 2056–2059. – (Серія Б).
14. Ростиашвили В. Г. Стеклование полимеров / Ростиашвили В. Г., Иржак В. И., Розенберг Б. А. – Л. : Химия, 1987. – 192 с.
15. Бабаханов А. К., Негматов С. С., Адьлова М. К. // Пласт. массы. – 2005. – № 9. – С. 16–17.
16. Особенности отверждения эпоксидных полимеров в присутствии наполнителей / [Султанаев Р. М., Громаков Н. С., Хозин В. Г., Воскресенский В. А.] // Термодинамические и структурные свойства граничных слоёв полимеров. – К. : Наук. думка, 1976. – С. 143–146.

17. Вивчення властивостей граничного шару в наповнених полімерах теплофізичними методами : гонспект лекції / [Барановський В. М., Фекліна Л. І., Хомік О. А., Оперенко О. В.]. – К. : КДПІ, 1991. – 44 с.
18. Привалко В. П. Основы теплофизики и реофизики полимерных материалов / Привалко В. П., Новиков В. В., Яновский Ю. Г.; отв. ред. Романкевич О. В.; АН УССР. Ин-т химии высокомолекуляр. соединений. – К. : Наук. думка, 1991. – 232 с.
19. Симонов-Емельянов И. Д. // Пласт. массы. – 2005. – № 1. – С. 11–16.
20. Шут Н. И. Тепловые процессы и релаксационные явления в полимерах и композициях на их основе : дисс. ... д-ра. физ.-мат. наук / Шут Н. И. – М., 1989. – 403 с.
21. Реологічні властивості метало-наповненого епоксидного олігомеру / В. В. Давиденко, Є. П. Мамуня, Є. В. Лебедев, М. І. Шут // Вопросы химии и химической технологии. – 2003. – № 3. – С. 78–83.
22. Хозин В. Г. Усиление эпоксидных полимеров / В. Г. Хозин. – Казань : ПИК «Дом печати», 2004. – 446 с.
23. Шут М. І., Горшунов О. В., Січкач Т. Г. // Полімерний журнал. – 2006. – 28, № 3. – С. 209–213.
24. Чернов І. А., Дебердеев Т. Р., Новиков Г. Ф., Гарипов Р. М., Иржак В. И. // Пласт. массы. – 2003. – № 8. – С. 5–8.
25. Білогубка О. Р., Шийчук О. В. // Хімічна промисловість України. – 2004. – № 5. – С. 26–28.
26. Білогубка О. Р., Малахова І. В., Шийчук О. В. // Полімерний журнал. – 2005. – 27, № 4. – С. 268–271.
27. Лебедев Є. В., Шандрук М. І., Зінченко О. В., Мамуня Є. П., Юрженко М. В. // Полімерний журнал. – 2008. – 30, № 2. – С. 121–124.
28. Мамуня Є. П., Василенко С. Л., Паращенко І. М., Лебедев Є. В., Шут М. І. // Композиционные полимерные материалы. – 2003. – 25, № 1. – С. 36–41.
29. Анисимов Ю. Н., Боровская Т. В., Савин С. Н. // Пласт. массы. – 2006. – № 3. – С. 15–17.
30. Мамуня Є. П., Василенко С. Л., Лебедев Є. В., Шут М. І. // Вопросы химии и химической технологии. Спец. выпуск. – 2002. – № 3. – С. 210–212.
31. Помагайло А. Д. // Успехи химии. – 2000. – 69, № 1. – С. 60–89.
32. Мишак В. Д., Семинов В. В., Гомза Ю. П., Несін С. Д., Клепко В. В. // Полімерний журнал. – 2008. – 30, № 2. – С. 146–153.
33. Wetzel, B., Rosso, P., Hauptert, F. & Friedrich, K. (2006). *Engineering Fracture Mechanics*, Vol. 73, pp. 2375-2398.
34. Wang, K., Chen, L., Wu, J., Toh, M. L., He, C. & Yee, A. F. (2005) *Macromolecules*, 38, No 3, pp. 788-800.
35. Барабанова А. И., Шевнин П. Л., Пряхина Т. А. и др. // Высокомолекулярные соединения. – 2008. – 50, № 7. – С. 1242–1254. – (Серия А).
36. Nelson, J. K., Utracki, L. A., MacCrone, R. K. & Reed, C. W. (2004) Annual Report: Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, CEIDP, pp. 314-317.
37. Sun, Y., Zhang, Z., Moon, K.-S. & Wong, C.P. (2004). *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, Vol. 42, pp. 3849-3858.
38. Штомпель В. І., Демченко В. Л., Віленський В. О., Керча Ю. Ю. // Полімерний журнал. – 2008. – 30, №3. – С. 233–238.

References

1. Chernin, Y. Z., Smekhov, F. M. & Zherdev, Yu. V. (1982) *Epoksidnye polimery i kompozitsii*. – Moskva: Khimiya, 232 s. [in Russian].
2. Kiselev, V. F. & Krylov, O. V. (1980) *Elektronnye yavleniya v adsorbtsii i katalize na poluprovodnikah i dielektrikah*. – Moskva: Nauka, 234 s. [in Russian].
3. Lyttl, L. (1969) *Ynfrakrasnye spektry adsorbirovannyh molekul*. Per. s anhl. Pod red. V. Y. Lyhina. – Moskva: Mir, 514 s. [in Russian].
4. Zakordons'kyi, V., Skladanyuk, R. & Tykhovets'kyi, A. (2003). *Visnyk L'vivs'koho universytetu. Seriya khim.*, (43), s. 190-198 [in Ukrainian].
5. Anysymov, Yu. A. & Anysymov, Yu. N. (2007). *Plast. massy*, (2), s. 47-50 [in Russian].
6. Yakovleva, R. A., Podhornaya, L. F. & Obyzhenko, T. N. (1997). *Plast. massy*, (3), s. 36-38 [in Russian].
7. Sumenkova, O. D., Osypchuk, V. S., Lebedeva, E. D. & Kononova, O. A. (2001). *Plast. massy*, (12), s. 35-37 [in Russian].
8. Panymatchenko, A. D., Burlov, V. V. & Kryzhanovskiy, V. K. (2002). *Plast. massy*, (2), s. 12-13 [in Russian].
9. Lipatov, Yu. S. (1991) *Fiziko-khimicheskie osnovy napolneniya polimerov*. Moskva: Khimiya, 256 s. [in Russian].

10. Horshunov, A. V., Sychkar', T. H. & Hordienko, V. P. (2006). *Plast. massy*, (6), s. 10-12 [in Russian].
11. Horshunov, O. V., Sichkar, T. H. & Shut, M. I. (2006) *Visnyk Kyivskoho universytetu, Ser. fizyko-matematychni nauky*, (1), s. 345-354 [in Ukrainian].
12. Lushcheykyn, H. A. (2003). *Plast. massy*, (1), s. 36-39 [in Russian].
13. Naumova, L. V. & Hryshchenko, A. E. (2005). *Vysokomolekulyar. soedineniya. Ser. B.*, (47), № 11, s. 2056-2059 [in Russian].
14. Rostiashvili, V. H., Yrzhak, V. Y. & Rozenberh, B. A. (1987) *Steklovanye polimerov. L.: Khimiya*, 192 s. [in Russian].
15. Babakhanov, A. K., Nehmatov, S. S. & Adylova, M. K. (2005). *Plast. massy*, (9), s. 16-17 [in Russian].
16. Sultanaev, R. M., Hromakov, N. S., Khozyn, V. H. & Voskresenskiy, V. A. (1976) *Osobennosti otverzhdeniya epoksidnykh polimerov v prisutstvii napolniteley. In: Termodinamicheskie i strukturnye svoystva hranichnykh sloev polimerov. Kiev: Nauk. dumka*, s. 143-146 [in Russian].
17. Baranovskyy, V. M., Feklina, L. I., Khomik, O. A. & Operenko, O. V. (1991) *Vyvchennya vlastyivostey hranychnoho sharu v napovnenykh polimerah teplofizychnykh metodamy: konspekt lektsiyi. Kyiv: KDPI*, 44 s. [in Ukrainian].
18. Privalko, V. P., Novikov, V. V. & Yanovskiy, Yu. H. (1991); *otv. red. Romankevich O. V.; AN USSR. In-t khimii vysokomolekulyarnykh soedineniy. Osnovy teplofiziki i reofiziki polimernykh materialov. Kiev: Nauk. dumka*, 232 s. [in Russian].
19. Simonov-Emel'yanov, I. D. (2005). *Plast. massy*, (1), s. 11-16 [in Russian].
20. Shut, N. I. (1989) *Teplovy protsesy i relaksatsionnye yavleniya v polimerah i kompozitsiyah na ih osnove: diss. ... d-ra fiz.-mat. nauk. Moskva*, 403 s. [in Russian].
21. Davydenko, V. V., Mamunya, Ye. P., Lebedev, Ye. V. & Shut, M. I. (2003) *Reolohichni vlastyivosti metalo-napovnenoho epoksidnoho olihomeru. Voprosy khimii i khim. tekhnologii*, (3), s. 78-83 [in Ukrainian].
22. Khozin, V. H. (2004) *Usilenie epoksidnykh polimerov. Kazan': PYK «Dom pechaty»*, 446 s. [in Russian].
23. Shut, M. I., Horshunov, O. V. & Sichkar, T. H. (2006). *Polimernyi zhurnal*, (28), № 3, s. 209-213 [in Ukrainian].
24. Chernov, Y. A., Deberdeev, T. R., Novikov, H. F., Haripov, R. M. & Irzhak, V. Y. (2003). *Plast. massy*, (8), s. 5-8 [in Russian].
25. Bilohubka, O. R. & Shyychuk, O. V. (2004). *Khimichna promyslovis't Ukrayiny*, (5), s. 26-28 [in Ukrainian].
26. Bilohubka, O. R., Malakhova, I. V. & Shyychuk, O. V. (2005) *Polimernyy zhurnal*, (27), № 4, s. 268-271 [in Ukrainian].
27. Lebed'ev, Ye. V., Shandruk, M. I., Zinchenko, O. V., Mamunya, Ye. P. & Yurzhenko, M. V. (2008). *Polimernyy zhurnal*, (30), № 2, s. 121-124 [in Ukrainian].
28. Mamunya, Ye. P., Vasylenko, S. L., Parashchenko, I. M., Lebed'ev, Ye. V. & Shut, M. I. (2003) *Kompozitsionnye polimernye materialy*, (25), № 1, s. 36-41 [in Ukrainian].
29. Anysymov, Yu. N., Borovskaya, T. V. & Savin, S. N. (2006) *Plast. massy*, (3), s. 15-17 [in Russian].
30. Mamunya, Ye. P., Vasylenko, S. L., Lebed'ev, Ye. V. & Shut, M. I. (2002). *Voprosy khimii i khim. tekhnologii. Spets. vypusk*, (3), s. 210-212 [in Ukrainian].
31. Pomahaylo, A. D. (2000) *Uspekhy khymiy*, (69), № 1, s. 60-89 [in Russian].
32. Myshak, V. D., Semynoh, V. V., Homza, Yu. P., Nesin, S. D. & Klepko, V. V. (2008) *Polimernyi zhurnal*, (30), № 2, s. 146-153 [in Ukrainian].
33. Wetzel, B., Rosso, P., Hauptert, F., Friedrich, K. (2006). *Engineering Fracture Mechanics*, (73), pp. 2375-2398.
34. Wang, K., Chen, L., Wu, J., Toh, M. L., He, C. & Yee, A. F. (2005) *Macromolecules*, (38), No 3, pp. 788-800.
35. Barabanova, A. Y., Shevnin, P. L., Pryakhina T. A. et al. (2008). *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Ser. A*, (50), № 7, s. 1242-1254 [in Russian].
36. Nelson, J. K., Utracki, L. A., MacCrone, R. K. & Reed, C. W. (2004) *Annual Report: Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, CEIDP*, pp. 314-317.
37. Sun, Y., Zhang, Z., Moon, K.-S. & Wong, C. P. (2004). *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, (42), pp. 3849-3858.
38. Shtompel', V. I., Demchenko, V. L., Vilens'kyy, V. O. & Kercha, Yu. Yu. (2008) *Polimernyy zhurnal*, (30), № 3, s. 233-238 [in Ukrainian].