

PACS numbers: 61.05.cf, 61.43.Hv, 81.07.Pr, 81.20.Fw, 82.33.Ln, 82.35.-x, 82.70.Gg

Особенности формирования структуры органно-неорганических нанокмполитов на основе силесквиоксаносодержащих полиэфирамидоуретанов

Ю. П. Гомза, А. А. Фоменко, С. Д. Несин, М. А. Гуменна,
Н. С. Клименко, В. В. Шевченко, В. В. Клепко

*Інститут хімії високомолекулярних соединений НАН України,
Харьковское шоссе, 48,
02160 Киев, Украина*

Синтезированы органно-неорганические нанокмполиты нового типа на основе полиэдральных олигомерных силесквиоксановых (ПОСС) наночастиц и олигооксипропиленгликоля. Проведены исследования структуры методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей. Результаты рентгеноструктурных исследований проанализированы в рамках классического и фрактального подходов. Показано, что неорганическая составляющая нанокмполитов данного типа формирует гетерогенности размером от 10 до 35 нм. Установлена экстремальная зависимость формируемой структуры органно-неорганических нанокмполитов на основе ПОСС от состава компонентов.

Синтезовано органно-неорганічні нанокмполити нового типу на основі поліедральних олігомерних силесквиоксанів (ПОСС) наночастинок та олігооксипропіленгликолю. Виконано дослідження структури методом малокутового розсіяння Рентгенових променів. Результати рентгеноструктурних досліджень проаналізовано в рамках класичного та фрактального підходів. Показано, що неорганічна складова нанокмполитів даного типу формує гетерогенності розміром від 10 до 35 нм. Встановлено екстремальну залежність структури, що формується, для органно-неорганічних нанокмполитів на основі ПОСС від складу компонентів.

Novel organic–inorganic nanocomposites based on polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) nanoparticles and oligooxy(propylene glycol) are synthesized. The structure is studied by small angle x-ray scattering. The results of x-ray scattering are analyzed using classical and fractal formalisms. As shown, the inorganic part of these nanocomposites forms the heterogeneities with sizes from 10 to 35 nm. The extremal dependence of structure of organic–inorganic nanocomposites based on POSS on components composition is revealed.

Ключевые слова: малоугловая рентгенография, органо-неорганические наноконпозиты, силсесквиоксано-содержащие полиэфирамидоуретаны.

(Получено 26 июля 2008 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время значительный интерес исследователей привлекает получение наноструктурированных органо-неорганических наноконпозитов [1]. Одним из актуальных направлений создания наноструктурированных систем по технологии «снизу вверх» является получение наночастиц, способных ковалентно связываться с полимерной матрицей, что в конечном итоге обеспечивает им равномерное распределение по всей органической полимерной матрице. В качестве таковых большой интерес представляют полиэдральные олигомерные силсесквиоксаны (ПОСС), химическое строение которых можно представить общей формулой $(\text{RSiO}_{1,5})_n$ с $n = 6, 8, 10, \dots$, где R — органический радикал, в т.ч. несущий реакционно-способную группу [2, 3]. На сегодняшний день наибольшее внимание уделяется реакционно-способным октаэдральным ПОСС ($n = 8$) (рис. 1), на основе которых получены наноструктурированные конпозиты с повышенной термостабильностью, окислительной стойкостью, поверхностной твердостью, огнестойкостью [2]. Обобщенная структура реакционно-способных октаэдральных ПОСС представлена на рис. 1. Наноскопические размеры для октаэдральных ПОСС составляют 0,5 нм для Si–Si-расстояния и 1,5 нм для R–R-расстояния.

Несмотря на большие перспективы и широкие возможности использования наночастиц на основе индивидуальных ПОСС для молекулярного дизайна, синтез систем подобного типа сопряжен на сегодня со значительными трудностями, прежде всего связанными с трудностью синтеза и высокой стоимостью индивидуальных ПОСС соединений. Более доступными, с точки зрения получения, являются смеси реакционно-способных олигосилсесквиоксанов, содержащих в своем составе ПОСС структуры. В развитие этого направления

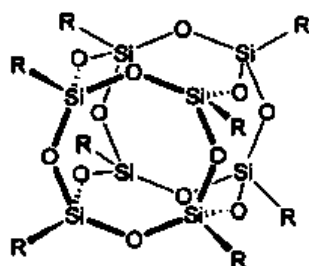


Рис. 1. Общая структура октаэдрального ПОСС макромономера.

была получена смесь олигосилсесквиоксанов [4, 5], содержащих в органической части алифатические третичные аминогруппы, первичные и вторичные гидроксильные группы, которая использовалась в дальнейшем для получения уретансодержащих наноконкомпозитов золь-гель-методом [6]. На основе смеси ПОСС нами получены силсесквиоксаны содержащие в органическом обрамлении силсесквиоксанового ядра заместители различного строения [7], в том числе и с концевыми карбоксильными группами ПОСС. Вместе с тем, несмотря на значительный прогресс в синтезе новых наноконкомпозитов на основе смесей ПОСС, исследование свойств и структуры для систем данного типа практически отсутствует. Именно исследование особенностей формирования структуры в наноконкомпозитах на основе смеси карбоксилсодержащих олигомерных силсесквиоксанов и полиэфирамидоуретанов и является целью данной работы.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез ПОСС с концевыми карбоксильными группами (ПОСС-СООН) осуществляли в соответствии с методикой, представленной в [6]. Содержание СООН-групп в синтезированных ПОСС составляло 18,91% (расчетное содержание — 19,20%). Изоцианатный форполимер синтезировали реакцией олигооксипропиленгликоля ($M_n = 1000$ г/моль) с двукратным мольным избытком толуилендиизоцианата (смесь изомеров 2,4-, 2,6- в соотношении 80:20). В реакциях использовали очищенный диметилформамид.

ПОСС-содержащие полиэфирамидоуретаны (ПОСС-ПУ) получали взаимодействием ПОСС-СООН с изоцианатным форполимером при различных соотношениях мольных эквивалентов ОН:NCO . Так в случае $\text{ОН:NCO} = 1:0,2$ система содержит 3,56% неорганической фазы (ПОСС-ПУ-3,56), $\text{ОН:NCO} = 1:0,5$ —2,18% неорганической фазы (ПОСС-ПУ-2,18), $\text{ОН:NCO} = 1:0,8$ —1,64% неорганической фазы (ПОСС-ПУ-1,64). Реакцию проводили при температуре 80°C в растворе ДМФА концентрацией 10% до исчезновения изоцианатных групп в растворе. Из полученных растворов формовали плёнки путем полива на тефлоновую подложку с последующим высушиванием в течение 24 часов при комнатной температуре, а затем при температуре 90°C до постоянного веса.

Молекулярно-массовые характеристики ПОСС-ПУ определяли с помощью гелепроникающего хроматографа Waters системы Breeze 1515. Для исследования использовались колонки Waters Styragel, элюент диметилформамид. ИК-спектры с фурье-преобразованием снимали на спектрофотометре 'TENSOR 37'.

Кривые малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (МУР) получали в вакуумной камере типа Кратки в излучении медного анода, монохроматизированном полным внутренним отражением и

никелевым фильтром [8, 9]. Съёмка проводилась в режиме многократного шагового сканирования сцинтилляционного детектора в диапазоне углов рассеяния от $0,03$ до $4,0^\circ$, что соответствует величинам волнового вектора q от $0,022$ до $2,86 \text{ нм}^{-1}$ ($q = 4\pi \sin\theta/\lambda$, θ — половина угла рассеяния, λ длина волны рентгеновского излучения, равная для медного анода $0,154 \text{ нм}$). При этом обеспечивается возможность изучения микрогетерогенных образований (участков с большей или меньшей, чем у матрицы, плотностью или микропустот) с характеристическими размерами (определяемыми как $2\pi/q$) от 2 до 280 нм . Предварительная обработка кривых МУР проводилась с использованием программы FFSAXS [9]. При этом использовались процедуры удаления паразитного рассеяния камерой, нормировки рассеянной интенсивности к абсолютным единицам и введения коллимационной поправки. После этого рассчитывали значения среднего квадрата флуктуации электронной плотности и трехмерные функции корреляции.

Экспериментально полученные кривые интенсивности МУР, на которых отсутствовали интерференционные эффекты, моделировали с использованием унифицированного уравнения Бюкейджа [10], которое описывает рассеяние сложными системами, содержащими множественные уровни взаимосвязанных структурных элементов:

$$I(q) = \sum_{i=1}^n \left(G_i \exp\left(\frac{-q^2 R_{g_i}^2}{3}\right) + B_i \exp\left(\frac{-q^2 R_{g_{i+1}}^2}{3}\right) \left[\left(\operatorname{erf}\left(\frac{q^2 R_{g_i}}{\sqrt{6}}\right) \right)^3 / q \right]^{-x_i} \right), \quad (1)$$

где G_i — предэкспоненциальный множитель Гинье для i -го структурного уровня; B_i — предэкспоненциальный множитель, зависящий от типа степенного закона данного участка кривой рассеяния. Величина B_i определяется по режиму, которому соответствует значение показателя степени x_i . В случае, когда значение x варьируется в пределах $1 < x < 3$, структура может быть охарактеризована с помощью фрактальной размерности для «массовых» фракталов $d_m = x$; для случая $3 < x < 4$, наблюдаемая структура может быть охарактеризована с помощью фрактальной размерности для «поверхностных» фракталов $d_s = 6 - x$. Случаи $x = 3$ и $x = 4$ соответствуют «нефрактальному» поведению и характеризуют, соответственно, структуру плотных образований и их гладкую поверхность.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

ПОСС–СООН является смесью полифункциональных соединений различного химического строения, в том числе и полиэдральных, содержащих в своём составе в среднем 56 карбоксильных групп. В

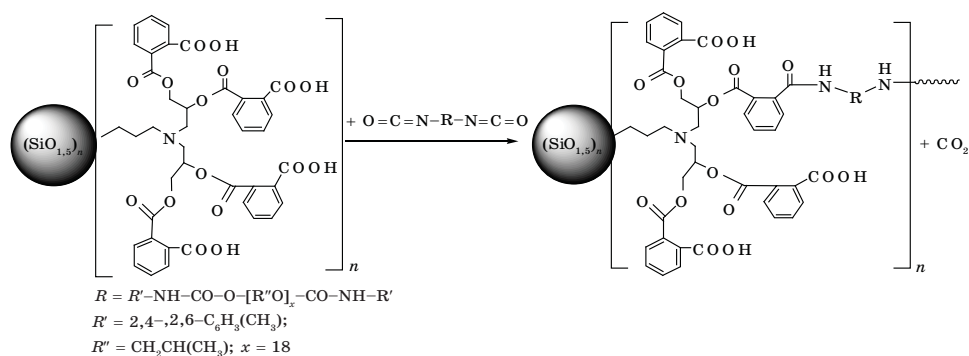


Рис. 2. Схема реакции получения POSS-ПУ.

результате такой полифункциональности POSS-СООН образование геля должно происходить на очень ранних стадиях его реакции с ИФП. Однако при проведении реакции в 10% растворе ДМФА, несмотря на полифункциональность исходного POSS-СООН, гелеобразование не наблюдалось. В идеализированном виде схема реакции получения POSS-ПУ представлена ниже на рис. 2.

Полученные соединения в конденсированном состоянии представляют собой плёнки растворимые в ДМФА, ДМСО.

В ИК-спектрах POSS-ПУ присутствуют: полоса поглощения карбонильной группы при 1720 см^{-1} , полоса поглощения, соответствующая валентным колебаниям N-H-групп ($3200\text{--}3430\text{ см}^{-1}$), а также полоса поглощения в области $1193\text{--}1261\text{ см}^{-1}$, соответствующей валентным колебаниям C-O, перекрывающейся с полосой валентных колебаний Si-CH₂-групп.

Методом гельпроникающей хроматографии показано, что синтезированные соединения ряда POSS-ПУ характеризуются полимодальным ММР. В результате для синтезированных систем были получены следующие значения молекулярной массы и ММР: $M_n \cong 17000$, $M_w/M_n \geq 2,50$ для POSS-ПУ-1,64; $M_n \cong 11500$; $M_w/M_n \geq 2,26$ для POSS-ПУ-2,18 и $M_n \cong 13000$, $M_w/M_n \geq 2,25$ для POSS-ПУ-3,56.

Кривые малоуглового рассеяния рентгеновских лучей исследуемых материалов в полулогарифмическом масштабе (зависимость $\lg I$ от q) представлены на рис. 3. Из рисунка 3 видно, что кривые, соответствующие рассеянию образцов с максимальной и минимальной степенями замещения, что соответствует минимальным и максимальным содержаниям неорганической фазы, имеют диффузный характер. Рассеяние образца со средней степенью замещения характеризуется наличием единичного дискретного максимума с вершиной при $0,34\text{ нм}^{-1}$, что соответствует периодичности $18,5\text{ нм}$.

Известно, что наличие единичных максимумов на кривых рассеяния свидетельствует о происходящем в объеме материала мик-

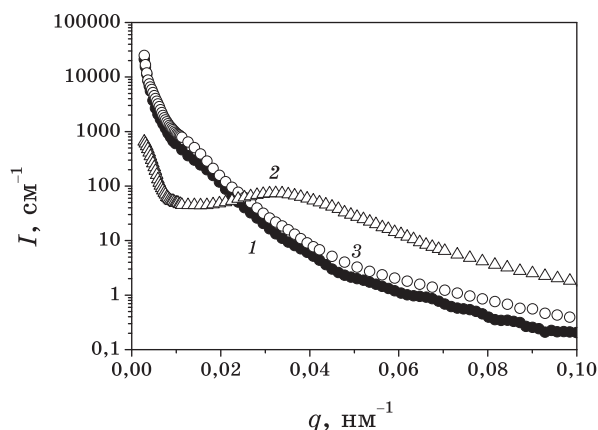


Рис. 3. Кривые малоуглового рассеяния рентгеновских лучей представленные в полулогарифмическом масштабе для ПОСС–ПУ систем различного состава: 1 — ПОСС–ПУ-1,64; 2 — ПОСС–ПУ-2,18; 3 — ПОСС–ПУ-3,56.

ТАБЛИЦА. Параметры микрогетерогенной структуры полиэфирамидоуретанов на основе ПОСС-содержащих, рассчитанные из данных малоуглового рассеяния рентгеновских лучей.

Образец	q_m	D_m	r , нм	R , нм	$\Delta\rho^2$, (моль·ел) ² /см ⁶	$\Delta\rho^2$, (моль·ел) ² /см ⁶	α
ПОСС–ПУ-1,64	—	—	—	16	$0,468 \cdot 10^{-3}$	$0,944 \cdot 10^{-3}$	0,50
ПОСС–ПУ-2,18	0,34	18,5	21	4,5	$0,670 \cdot 10^{-3}$	$1,259 \cdot 10^{-3}$	0,53
ПОСС–ПУ-3,56	—	—	—	15	$0,107 \cdot 10^{-2}$	$0,205 \cdot 10^{-2}$	0,52

рофазовом разделении с выделением наноразмерных областей, обогащенных одним из компонентов (в данном случае обогащенными ПОСС фрагментами молекулярных цепей), и о формировании такими областями паракристаллической макрорешетки [11].

Значения среднего квадрата флуктуаций электронной плотности, рассчитанные из кривых, представленных на рис. 3, приведены в таблице.

Результаты вычитания из кривой 2 рис. 3 вклада диффузного рассеяния неупорядоченной частью материала, аппроксимированного экспонентой, представлены на рис. 4. Видно, что результирующий максимум имеет практически симметричную форму, близкую к гауссовой. Значение его ширины на полувисоте составляет $0,26 \text{ нм}^{-1}$.

Дальнейшим этапом анализа являлось определение степени микрофазового разделения компонентов α [12], которое основано на сопоставлении экспериментального значения среднего квадрата флуктуации электронной плотности $\Delta\rho^2$ с теоретической величиной $\Delta\rho^2_c$, полученной с учетом объемных долей компонентов в системе,

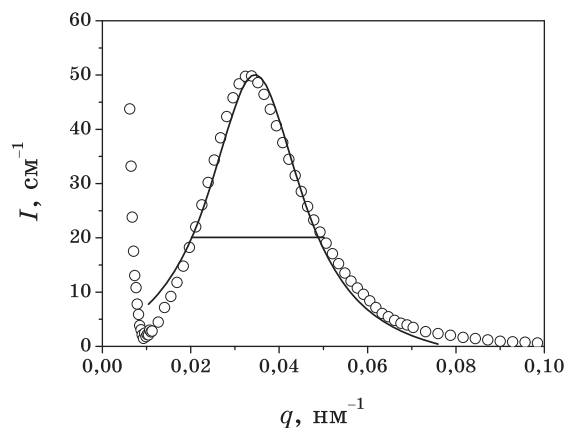


Рис. 4. Результаты теоретического моделирования максимума кривой малоуглового рассеяния для системы ПОСС–ПУ-2,18. Точки соответствуют экспериментальным значениям интенсивности. Линией представлен результат аппроксимации по Гауссу.

их брутто-формул и значений макроскопической плотности. Из таблицы видно, что для всех исследуемых материалов значения параметра α близки к 0,5. Так, степень микро фазового разделения максимальна для образца ПОСС–ПУ-2,18 ($\alpha = 0,53$) и минимальна для образца ПОСС–ПУ-1,64 ($\alpha = 0,50$). Значения данного параметра можно рассматривать как приближенную оценку доли неорганического материала на основе фрагментов ПОСС в выделившихся наноразмерных включениях.

При анализе полученных результатов следует учесть тот факт, что объем неорганического фрагмента ПОСС составляет около 1 нм^3 [14.]. Используя полученные выше значения среднего диаметра областей, состоящих из неорганических ядер 5 нм, получаем, что эти нанобласти должны включать ~ 65 фрагментов ПОСС. Поскольку из малоугловых данных следует, что доля неорганического материала таких нанобластей составляет 0,53, их средний диаметр должен возрасти до 6,2 нм. Такие микрообласти образуют близкую к гексагональной пространственно-упорядоченную макрорешетку паракристаллического типа, схема которой представлена на рис. 5.

На рисунке 6 представлены функции корреляции исследованных материалов $\gamma(r)$. На них, как и в случае исходных кривых рассеяния (рис. 3), соответствующие функции корреляции образцов ПОСС–ПУ-1,64 и ПОСС–ПУ-3,56 имеют диффузный характер и плавно спадают от единичного значения, до величин радиальных расстояний, превышающих 50 нм. Такой вид данных кривых, наряду с довольно высокими уровнями интенсивности рассеяния в исследуемом диапазоне значений волновых векторов, свидетельствует о на-

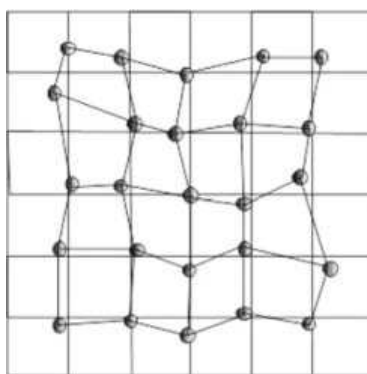


Рис. 5. Схематическое изображение гексагональной паракристаллической макрорешетки, образованной нановключениями с повышенным содержанием неорганических фрагментов ПОСС.

личии в объеме материала значительного числа полидисперсных микрообластей гетерогенности.

На функции корреляции образца ПОСС–ПУ-2,18, наблюдается резкое снижение в область отрицательных значений, достигающее минимума при 11 нм и слабо выраженный максимум при 21 нм. Как известно [14], данный максимум соответствует среднему расстоянию между центрами смежных областей микрогетерогенности. Значение этого расстояния примерно на 14% превышает межплоскостное расстояние паракристаллической решетки, рассчитанное из положения максимума кривой рассеяния, что является несо-

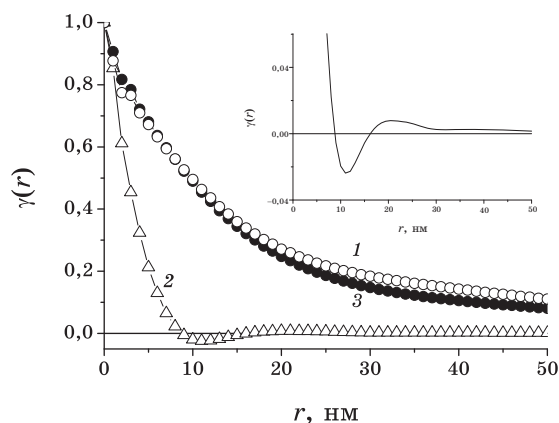


Рис. 6. Функции корреляции для ПОСС–ПУ различного состава. 1 — ПОСС–ПУ-1,64; 2 — ПОСС–ПУ-2,18; 3 — ПОСС–ПУ-3,56. На врезке в более крупном масштабе представлена область максимума функции корреляции образца ПОСС–ПУ-2,18.

мненным свидетельством о близком к гексагональному характеру упаковки наноразмерных микрообластей в паракристаллической макрорешетке. Функции корреляции образцов ПОСС–ПУ-1,64 и ПОСС–ПУ-3,56 плавно снижаются до значений радиальных расстояний превышающих 50 нм и имеют диффузный характер. Такой вид кривых $\gamma(r)$ свидетельствует об отсутствии пространственной упорядоченности расположения наногетерогенных областей и о значительной полидисперсности их размеров, т.е. о разбросе их размеров в диапазоне от единиц до десятков нанометров.

Известно [14], что для гетерогенных систем сравнительно разбавленного типа (объемная доля одного из компонентов двухкомпонентной системы не превышает 10%), области гетерогенности расположены на большом расстоянии друг от друга и значения $\gamma(r)$ внутри этих областей являются положительными, тогда как вне этих областей они приблизительно равны нулю. В результате для сферических микрообластей радиуса R имеем [14]:

$$\gamma_0(r) = 1 - 3r/(4R) + (r/R)^3/16. \quad (2)$$

Пересечение касательной к внутренней части кривой $\gamma_0(r)$ с осью абсцисс определяет величину радиального расстояния, равную $(4/3)R$, а равенство $\gamma_0(r)$ нулю соответствует величине радиального расстояния равной $2R$. Для образца ПОСС–ПУ-2,18, проявляющего пространственную упорядоченность значение R составляет 4,5 нм, а для разупорядоченных систем находится в диапазоне 11–12 нм. Следовательно, средние диаметры таких нанообластей составляют 9 нм и 22–24 нм, соответственно. Прямое сопоставление этих параметров для систем со столь различным характером пространственного распределения наногетерогенных областей не представляется корректным, поскольку в случае значительной полидисперсности размеров областей гетерогенности, предложенная выше оценка их средних размеров может занижать вклад областей крупных размеров. С другой стороны, можно провести теоретическую оценку размеров таких микрообластей в предположении полного микрофазового разделения системы, используя значения их объемной доли в системе, составляющей 1,3%, среднего расстояния между центрами смежных областей, равного 21 нм и плотности неорганического материала нанофаз, состоящих из фрагментов ПОСС, равной $\rho_{\text{ПОСС}} = 1,8 \text{ г/см}^3$. При этом получаем, что размеры таких включений в предположении их сферичности равны ~ 5 нм. Следует отметить, что данная размерная характеристика приблизительно вдвое меньше значения 9 нм, оцененного из функции корреляции упорядоченного материала, что коррелирует с оцененной величиной степени сегрегации, составляющей около 50%.

Дополнительную информацию о размерах и характере простран-

ственного расположения областей гетерогенности разупорядоченного материала можно получить, основываясь на анализе функций интенсивности малоуглового рассеяния, представленных в двойных логарифмических координатах на рис. 7.

Как видно из рис. 7, *а, б*, обе кривые характеризуются наличием нескольких участков линейного хода интенсивности достаточной протяженности. Наличие протяженных линейных участков на представленных на рис. 7, *а, б* кривых свидетельствует о формировании в исследуемых нанокompозитах агрегатов фрактального типа. Моделирование полученных экспериментальных кривых с использованием уравнения (1) [10] позволило определить параметры фрактальной агрегации в исследуемых системах. Результаты подгонки экспериментальных кривых малоуглового рассеяния с использованием уравнения (1) представлены на рис. 7, *а, б* сплошными линиями. Сопоставление экспериментальных результатов и результатов теоретических расчетов указывает на их близкую корреляцию, что свидетельствует об адекватности используемого подхода.

Из величин наклонов линейных участков следует, что на первичном этапе структурообразования происходит формирования плотных агрегатов на основе ПОСС со средним размером $2R_g \approx 10\text{--}30$ нм для ПОСС–ПУ-1,64 и $2R_g \approx 10\text{--}36$ нм для ПОСС–ПУ-3,56 (рис. 8, *б*). Основу таких агрегатов составляют первичные наночастицы ПОСС размером 2–4 нм (рис. 8, *а*). Наклоны в области больших значений q , равные, соответственно, $x = 3,9$ для ПОСС–ПУ-1,64 и $x = 3,7$ для

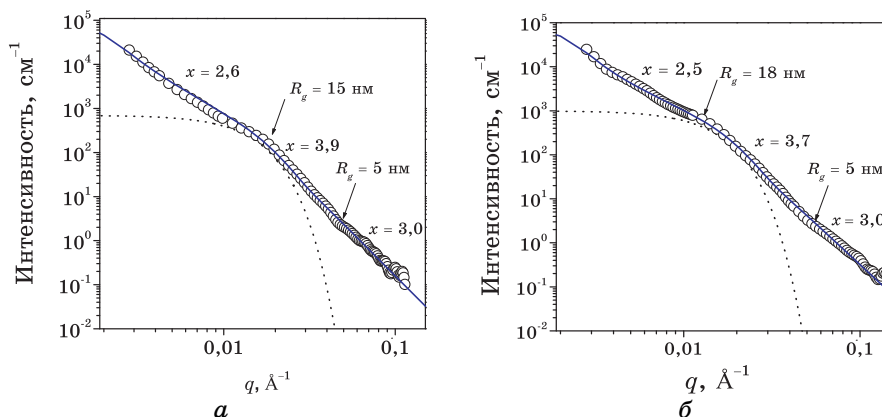


Рис. 7. Кривые малоуглового рассеяния образцов ПОСС–ПУ-1,64 (*а*) и ПОСС–ПУ-3,56 (*б*), представленные в двойных логарифмических координатах. Сплошными линиями обозначены расчетные кривые, моделирующие рассеяние многоуровневой фрактальной системой; цифры над ними соответствуют величинам наклонов линейных участков, штриховой линией отмечен вклад рассеяния Гинье на первом структурном уровне.

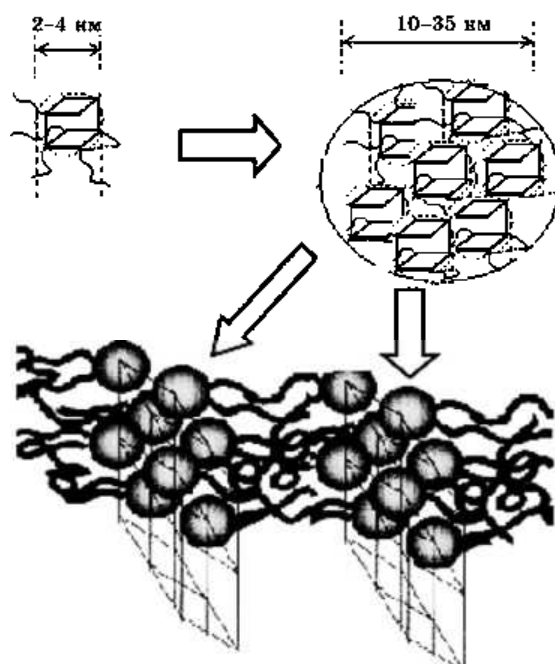


Рис. 8. Схема структурообразования наноструктурированных POSS-ПУ.

POSS-ПУ-3,56, свидетельствуют о достаточно гладкой поверхности таких плотных наноагрегатов, поскольку фрактальная размерность d_s , характеризующая «шероховатость» их поверхности ($d_s = 2,1$ и $d_s = 2,3$), близка (в рамках погрешности эксперимента) к $d = 2$ для обычной «нефрактальной» гладкой поверхности.

Следует отметить, что получение при такой оценке средние размеры агрегатов примерно равны размерам агрегатов, рассчитанных из функций корреляции ($2R = 32$ нм для POSS-ПУ-1,64 и $2R = 30$ нм POSS-ПУ-3,56, соответственно).

На следующем уровне формирования структуры данные агрегаты формируют более рыхлые фрактальные агрегаты, которые характеризуются близкими значениями фрактальных размерностей равными $d_m = 2,6$ для POSS-ПУ-1,64 и $d_m = 2,5$, соответственно. Размеры таких агрегатов превышают зону информации используемой рентгеновской камеры, т.е. $2R_g \geq 200$ нм.

Примерная модель формирования структуры в POSS-содержащих полиуретанах данного типа представлена на рис. 8.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, из представленных результатов следует, что в про-

цессе формирования органо-неорганических блоксополимерных систем проходят процессы микрофазовой сегрегации с выделением наноразмерных областей, состоящих в основном из неорганического компонента. Изменение соотношения органических и неорганических фрагментов существенно влияет на размеры, полидисперсность и характер пространственного распределения таких областей и практически не изменяет их общий уровень микрофазового разделения. При эквимольном соотношении компонентов формируются близких к монодисперсным нанообласть с размерами ~ 10 нм, составляющие гексагональную паракристаллическую макрорешетку. Изменение соотношения компонентов в ту или другую сторону приводит к возрастанию средних размеров нанообластей до ~ 35 нм, сопровождаемому возрастанием полидисперсности их размеров и отсутствием упорядоченности пространственного расположения.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. G. Kickelbick, *Progr. Polym. Sci.*, **28**, No. 1: 83 (2003).
2. S. H. Phillipps, T. S. Haddad, and S. J. Tomczak, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **8**, No. 1: 21 (2004).
3. Т. А. Терещенко, А. В. Шевчук, В. В. Шевченко, *Полімерний журнал*, **27**, № 1: 3 (2005).
4. H. Mori, M. G. Lanzendwrfel, A. H. E. Muller, and J. E. Klee, *Macromolecules*, **37**, No. 14: 5228 (2004).
5. Н. С. Клименко, М. А. Гуменная, А. В. Шевчук, В. В. Бойчук, С. В. Снегир, В. А. Покровский, В. В. Шевченко, *Доп. НАН України*, № 12: 132 (2007).
6. Т. А. Терещенко, А. В. Шевчук, В. В. Шевченко, С. В. Снегир, *Высокомолек. соед. Сер. А*, **48**, № 12: 2111 (2006).
7. М. А. Гуменная, А. В. Шевчук, В. В. Бойчук, Н. С. Клименко, В. В. Шевченко, *Доп. НАН України*, № 10: 127 (2007).
8. Ю. С. Липатов, В. В. Шилов, Ю. П. Гомза, Н. Е. Кругляк, *Рентгенографические методы изучения полимерных систем* (Киев: Наукова думка: 1982).
9. C. G. Vonk, *J. Appl. Cryst.*, **8**, No. 2: 340 (1974).
10. A. G. Beaucage, *J. Appl. Cryst.*, **28**: 717 (1995).
11. R. Hosemann and S. N. Bagchi, *Direct Analysis of Diffraction by Matter* (Amsterdam: North Holland Co: 1962).
12. R. Bonart and E. H. Müller, *J. Macromol. Sci. B*, **10**, No. 1: 177 (1974).
13. A. Guinier and G. Fournet, *Small-Angle Scattering of X-Rays* (New York: Wiley: 1955).
14. M. E. Wright, B. J. Petteys, A. J. Guenther, G. R. Yandek, L. C. Baldwin, C. Jones, and M. J. Roberts, *Synthesis and Chemistry of Monotethered-POSS Bis(Cyanate)Ester: Thermal Curing of Micellar Aggregates Leads to Discrete Nanoparticles* (Macromolecules Communications to the Editor, 2007).