

УДК 678.01.539.3:539.27

Е.А. Чеботарева, Л.Р. Вишняков, д.т.н.

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ: ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ВЛИЯНИЕ ЕЁ НА СВОЙСТВА (Обзор)Институт проблем материаловедения им. И.Н.Францевича НАНУ, г. Киев,
E-mail: leonvish@ipms.kiev.ua

Представлены преимущества конструкционных углепластиков (УП), обладающих высокими физико-механическими характеристиками. Показана важность выбора связующего, которое обеспечивает необходимые упругие, прочностные и деформационные свойства УП, а также теплостойкость и снижение тенденции к образованию трещин. Рассмотрен вопрос о влиянии углеродных наноструктурных наполнителей на структурообразующие процессы в полимерном связующем и уровень эксплуатационных свойств композита.

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы, углеродные волокна, полимерная матрица, углеродные наноструктурные наполнители

Цель: обзор составлен с целью анализа структуры и свойств полимерных композиционных материалов, в частности, конструкционных углепластиков для повышения их характеристик.

Объекты исследования. Полимерные композиционные материалы (ПКМ) широко используются в стратегических областях современной техники, промышленности, спорте, медицине. Применение ПКМ на основе стеклянных, полимерных, углеродных и керамических волокон в настоящее время напрямую связано с прогрессом в ракетостроении, авиации, автомобилестроении, судостроении, машиностроении, строительстве и т.д.

Спрос на углеродное волокно (УВ) значительно вырос за последние годы, и эта тенденция сохранится и в дальнейшем, поскольку УВ обладают уникальным сочетанием таких свойств, как высокие прочность, жесткость, коррозионная устойчивость и др. [1–3].

Как известно, углеволокнистые композиты — сложные структуры, образованные комбинацией УВ и связующего (матрицы). Механические и другие свойства УП определяются прочностью УВ, свойствами матрицы и прочностью связи на границе матрица–волокно. УВ превосходят известные волокнистые наполнители композитов по значениям прочности и модуля упругости. При этом плотность УВ не превышает 2 г/см³, что позволяет получать конструкции почти вдвое легче алюминиевых и впятеро легче стальных. [2]

УП среди ПКМ обладают наиболее высокими стойкостью к усталостным нагрузкам и долговечностью. Поскольку УП обладают электропроводимостью, они могут использоваться и для изготовления плоских нагревательных панелей. УП плохо пропускают рентгеновские лучи. Так как УП обладают низким коэффициентом линейного расширения, то они оказываются подходящим материалом для конструирования космических аппаратов, подвергающихся значительным перепадам температур между солнечной и теневой сторонами.

Углеволокна для углепластиков. УВ условно делят по их механическим характеристикам (табл.1) на высокопрочные, с прочностью не ниже 4,0–4,4 ГПа, высокомодульные (с модулем выше 400 ГПа) и волокна с умеренно высоким модулем (250–400 ГПа). Важной операцией в производстве УВ является вытяжка, в результате которой достигается ориентация плоскостей кристаллитов вдоль оси волокна, благодаря чему удается получить волокна с высокой прочностью и модулем упругости [3].

Как следует из табл. 1, УВ обладают высоким удельным модулем упругости, что позволяет использовать их для армирования материалов конструкционного назначения. УВ имеют также низкий коэффициент трения, высокую электропроводность, высокую теплостойкость [34].

Развитие исследований и производства УП связано с повышением качества композитов на основе УВ и включает: оптимизацию структуры УП с целью повышения прочности; разработку технологий и создание производства современных типов связующих, в том числе с добавлением наночастиц; разработку технологий поверхностной обработки и оптимизация составов замасливателей и аппретов, используемых при получении ПКМ [2].

Выбор компонентов для ПКМ и свойства композитов. Свойства ПКМ зависят от выбора исходных компонентов и их соотношения, взаимодействия между ними, метода и технологических условий изготовления изделия (давления, температуры, времени), дополнительной обработки изделия и ряда других факторов.

Таблица 1

Основные характеристики углеродных волокон и нитей [4]

Волокна (нити)	ρ , г/см ³	E, ГПа	σ , ГПа	ϵ , %	$S_{уд}$, м ² /г	$t_{экс}^{пр}$, °C		$\rho_v 10^5$, Ом·м
						на воздухе	в инертной среде	
Карбонизованные низко модульные	1,5-1,6	20-50	0,4-1,0	2,0-2,5	30-100	300-400	До 1000	12-25
Графитизованные:								
низко модульные	1,4-1,6	30-70	0,5-1,0	1,5-2,0	5-10	400-450	До 1500	5-10
средне модульные	1,4-1,8	70-180	1,0-2,5	1,0-1,8	5-10	400-450	До 2000	3-7
высоко модульные	1,6-2,0	300-700	2,5-4,0	0,5-0,7	5-10	400-450	До 2000	0,7-1,0
высокопрочные	1,7-1,9	200-300	3,0-5,0	0,6-1,0	5-10	400-450	До 2000	1-3
Обозначения: ρ – плотность; E – модуль упругости; σ – прочность; ϵ – удлинение при разрыве; $S_{уд}$ – удельная поверхность; $t_{экс}^{пр}$ – предельная температура эксплуатации; $\rho_v 10^5$ – удельное объемное электрическое сопротивление.								

Определяющим при создании ПКМ является взаимодействие и взаимовлияние компонентов на границе волокно-матрица (связующее). Чем выше необходимые свойства создаваемого ПКМ конструкционного назначения, тем более сложный комплекс требований должен выдерживаться при выборе исходных компонентов.

Физические, физико-химические свойства, взаимодействие с активной средой, другие функциональные свойства ПКМ определяются не только свойствами компонентов, однако они же во многом зависят и от других факторов. Так, например, действие влаги и активных сред обычно начинается с поверхности раздела компонентов, снижая адгезию и соответственно нарушая монолитность материала. В то же время матрица должна служить защитным слоем по отношению к волокнам и, соответственно, противостоять внешним воздействиям на ПКМ.

Выбор компонентов армированных волокнами ПКМ вообще, и УП, в частности, осуществляется с учетом свойств волокнистого полуфабриката и полимерного связующего (полимерной матрицы), а также с учетом их взаимного влияния, обусловленного рядом факторов, указанных в таблице 2.

Таблица 2

Выбор компонентов композиционных материалов

Факторы, связанные с выбором волокнистого материала	Факторы, связанные с выбором полимерной матрицы	Факторы, связанные со взаимодействием компонентов
Прочность, деформационные и другие свойства волокон	Прочность, деформационные и другие свойства	Соотношение прочностных и деформационных свойств компонентов
Термостойкость	Термостойкость	Изменение свойств волокон под влиянием полимерной матрицы
Длина и диаметр волокон	Вязкость в условиях переработки	Смачивание на границе раздела фаз
Структура волокнистого материала, объемная доля и ориентация волокон	-	Величина адгезии на границе раздела фаз

Задачи по созданию ПКМ с заданными свойствами чрезвычайно широки, поэтому таблица 2 может рассматриваться только как некоторое общее приближение [5].

В качестве связующих в ПКМ применяют чаще всего термореактивные смолы (реактопласты) – эпоксидные, фенольные, полиимидные, которые обеспечивают высокую адгезию и высокую степень реализации механических свойств УВ [4]. Среди них отметим использование эпоксидных смол, обладающих хорошей адгезией к поверхности УВ, высокой смачивающей способностью, высокими деформационно-прочностными характеристиками, достаточным относительным удлинением, малой усадкой и сравнительно высокой термостойкостью [3]. В комбинации с эпоксидными смолами УВ позволяют создавать ПКМ, обладающие высокой прочностью и жесткостью, термостойкостью и стойкостью к влиянию химически активных веществ.

На конечные характеристики эпоксидных УП сильное влияние оказывают химическая структура эпоксидной смолы, ее свойства и условия отверждения. Улучшение адгезионных характеристик достигается путем создания ковалентной химической связи на границе раздела в результате обработки поверхности волокон и модификации состава связующего [6,7].

Свойства ПКМ, армированных однонаправленными армирующими наполнителями, характеризуются существенной анизотропией. Механические характеристики в направлении армирования определяются в основном армирующей волокнистой структурой, а в поперечном направлении – связующим и адгезией его к волокнам (таблицы 3,4).

Таблица 3

Свойства некоторых однонаправленных армированных волокнами ПКМ [8]

Показатели свойств	Арамидо-пластик* эпоксидный	Стеклопластик эпоксидный	Углепластик эпоксидный	Боропластик	
				эпоксид-ный	полиимидный
Плотность, г/см ³	1.25-1.35	1.9-2.1	1.6-1.8	2.1	2.0
Прочность, МПа					
при растяжении	1500-2500	1200-2500	1500-2500	1300	1000
при сжатии	200-300	800-1200	1000-1500	1750	1550
при изгибе	500-800	-	100-200	1150	1250
при сдвиге	40-80	-	-	60	60
Модуль упругости, ГПа	50-90	50-70	150-250	250	215
Ударная вязкость, кДж/м ²	250-350	200-300	-	90	110
Удлинение при разрыве, %	1.7-2.2	1.5-2.5	1.0-1.5	-	-
Температура, °С					
эксплуатации предельная	120-170	140-170	140-170	200	300
сохранение 70% прочности	-	-	-	180	250
Коэффициент линейного термического расширения, 10 ⁻⁶ /°С	2-10	2-5	-	-	-
Диэлектрическая проницаемость при частоте 1 МГц	4-6	4-6	-	-	-

* На основе параарамидных нитей

Таблица 4

Анизотропия свойств однонаправленных композитов с эпоксидным связующим* [8]

Показатели свойств	Армирующие наполнители		
	арамидные	углеродные	стеклянные
Прочность, МПа			
при растяжении	2000-2500/40-60	1500-2500/50-70	1500-2000/35-60
при сжатии	200-300/500-700	1000-1500/1000-1500	500-600/600-1000
Модуль упругости, ГПа			
при растяжении	70-90/5-7	150-250/10-12	50-70/9-15
при сжатии	70-90/5-7	150-250/10-11	50-70/8-13
Коэффициент линейно-го термического расширения, 10 ⁻⁶ /град.	-(1-4)/30-60	1-2/20-30	5-10/30-40

* В числителе - показатель в направлении ориентации волокон, в знаменателе - в поперечном направлении.

Эпоксидные полимеры для ПКМ. Эпоксидные полимеры являются типичными представителями сетчатых полимеров. Можно выделить два уровня структуры полимеров – молекулярный и надмолекулярный. Молекулярная структура полимера описывает его химическое строение, т. е. состав и порядок связи отдельных атомов и групп в полимерной молекуле. Свойства сетчатых эпоксидных полимеров зависят не только от химического строения молекул полимера, но и от пространственного расположения образующих полимер молекулярных цепей. Все полимеры от аморфных до кристаллических обладают степенью упорядоченности, зависящей как от химической природы полимера, так и от способов его получения и переработки, причем эта упорядоченность связана именно с характерной чертой полимеров – наличием длинных молекулярных цепей [9,10].

В [11] для описания уровня организации полимеров предлагается ввести термин «топологическая структура», под которым следует понимать такую полимерную систему,

молекулы которой могут достигать макроскопических размеров и характеризоваться наличием большого числа разветвлений и циклов разного размера. Надмолекулярная структура полимеров характеризует такие структурные образования, размеры которых значительно превосходят размеры молекул. Для эпоксидных полимеров, как и для других сильно сшитых полимеров, характерно образование глобулярной надмолекулярной структуры с диаметром глобул порядка нескольких сотен ангстрем. Свойства эпоксидных полимеров определяются, главным образом, химическим и топологическим строением, а также надмолекулярной структурой.

Глобулы в эпоксидных полимерах состоят из более плотного вещества, чем окружающая их матрица. Характер глобулярной структуры зависит от типа отвердителя и режима отверждения. К основным физическим характеристикам, которые определяют работу эпоксидных полимеров в наполненных системах, можно отнести: релаксационные характеристики; усадку; термическое расширение; внутренние напряжения на границе с жесткой подложкой.

Межфазный слой в структуре ПКМ. Особенностью структуры ПКМ является формирование на поверхности частиц наполнителя межфазового слоя, представляющего собой часть объема матрицы, в котором под влиянием физического и химического взаимодействия с поверхностью наполнителя свойства существенно изменились. Межфазный слой оказывает значительное влияние на когезионное и адгезионное разрушение в объеме ПКМ и на границе раздела волокно–связующее, на характер и величины напряжений, возникающих в матрице; он оказывает также влияние на стойкость ПКМ к воздействию эксплуатационных факторов (влажность, химстойкость). Формирование межфазного слоя происходит при контакте связующего с наполнителем, и решающая роль при этом принадлежит смачивающей способности связующего, которая определяется соотношением поверхностных энергий компонентов [10, 12].

Прочность ПКМ в значительной степени определяется технологическими свойствами связующего, его смачивающей и адсорбционной способностью по отношению к наполнителю. Большое влияние на свойства материалов оказывает неоднородность распределения наполнителя в полимере, которая приводит к неоднородному распределению нагрузки между волокнами. Особенно это проявляется в пластиках, армированных тканями, в которых связующее находится внутри нитей и между ними. В тканевых армированных пластиках заложены области неравномерной структуры, которые являются концентраторами напряжения и снижают прочность материала.

Одним из распространенных видов макроскопических дефектов ПКМ является нарушение сплошности, проявляющееся в образовании пор и трещин. Появление трещин связано с внутренними напряжениями. Размер и форма пор в ПКМ определяется структурой наполнителя и зависят главным образом от формы пространств между волокнами. Как правило, поры в эпоксидных пластиках закрытые, т. е. не образуют непрерывной системы, связанной с поверхностью, поэтому эпоксидные пластики обладают повышенной герметичностью, электрической прочностью и влагостойкостью [10].

При изучении адгезии в системах полимерное волокно – матрица следует особенно тщательно контролировать характер разрушения ПКМ. В работе [13] показано, что процесс, ведущий к росту адгезионной прочности, является процессом образования химических связей, а процесс, вызывающий ее снижение, является процессом роста остаточных напряжений. В данной работе приведены также результаты, показывающие, что адгезионная прочность соединений эпоксидное связующее–волокно не связана с содержанием эпоксидных групп. В работах [14, 15] показано, что прочность при сдвиге эпоксидных УП увеличивается с увеличением прочности сцепления на границе раздела.

В работе [16] авторы приходят к заключению, что пластическая деформация в нагруженной полимерной матрице распространяется в виде волны, содержащей сдвиговую и торсионную (ротационную) компоненты, которые тесно связаны друг с другом и взаимообусловлены. Разрушение эпоксиполимеров при сжатии, сдвиге и изгибе происходит по так называемому «торсионному» механизму, когда в опасном сечении образца возникают торсионы с поперечными размерами 1-30 мкм (рис. 1). Упрощенный микромеханический анализ показал, что разрушающие напряжения сдвига при образовании торсионов достигают предельных значений раньше, чем при классическом «плоском» сдвиге, вследствие чего возникает наибольшая вероятность торсионного разрушения полимера. Образование торсионов является прямым следствием вязкопластических свойств полимеров, выявляемых на заключительном этапе их деформирования [16].

Чтобы уменьшить вероятность торсионного разрушения на границе волокно – связующее (рис. 1), необходимо укрепить межфазный слой в приграничной области матрицы, увеличив уровень адгезионной прочности между фазами. Это по-видимому, можно достичь, за счет вводимого в связующее наполнителя,

размеры которого позволят его расположить в областях возможного появления торсионов и который будет способствовать образованию химических связей на межфазной границе.

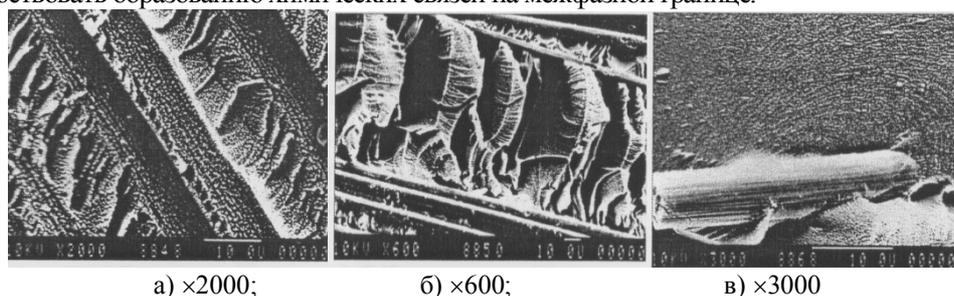


Рис.1. Микроструктура поверхности разрушения пластика на основе эпоксидного связующего ЭДТ-10 и углеродных волокон AS-4(а). Микроструктура поверхности разрушения пластика на основе эпоксидного связующего ВСТ-1210 и углеродных волокон AS-4 без термообработки (б) и с термообработкой (в) [17].

При изучении кинетики отверждения эпоксидных связующих и микроструктуры полимерных матриц в углепластике авторы работы [17] указывают на незавершенность фазового расслоения в полимерной матрице, обуславливающего нестабильность термомеханических характеристик материала и конструкций на его основе в процессе хранения и эксплуатации, проявление неконтролируемой ползучести и др. нежелательных явлений. В связи с изложенным становится очевидным, что оценка стабильности «микрокомпозитной» структуры терморезистивной матрицы должна стать обязательной при отработке технологии изготовления углепластиков и производстве конкретных деталей на их основе.

Модифицирование ПКМ наноструктурными углеродными частицами. В последние годы создание новых композиционных конструкционных материалов с включением наночастиц является важным направлением развития ПКМ. Обширный литературный материал свидетельствует о том, что многие характеристики как эластомеров, так и жестких полимеров могут быть существенно улучшены путем их модификации малыми добавками наночастиц – фуллеренов, нанотрубок, нановолокон, неорганических наночастиц и пр [18].

Среди них можно выделить углеродные нанотрубки (УНТ) как весьма перспективные объекты, позволяющие создавать материалы с принципиально новыми свойствами. Одним из важнейших факторов является то, что даже небольшие добавки УНТ (1-2 % масс, а иногда и на уровне 0,1-0,3 % масс) увеличивают модуль упругости и разрывную прочность полимера на 30-35 % [19]. При этом одновременно можно резко увеличивать теплопроводность и электропроводность ПКМ. Добавки УНТ позволяют расширить диапазон рабочих температур этих материалов благодаря повышению температуры перехода полимеров в стеклообразное состояние.

Однако использование добавок в виде углеродных наночастиц связано со специфическими затруднениями. Наночастицы склонны образовывать конгломераты, препятствующие их равномерному распределению в матрице и, тем самым не позволяющие достичь желаемой эффективности при модификации полимера. В частности, УНТ размещаются в связующем в кластерах, состоящих из большого числа почти параллельно расположенных одиночных трубок, а фуллерены обладают крайне низкой растворимостью в связующих. В большинстве случаев механические свойства композиционных материалов тем выше, чем меньше размер частиц дисперсной фазы.

Получение компонентов эпоксидного связующего, модифицированного УНТ, вызывает существенные трудности, связанные с достижением однородного распределения УНТ в матрице из-за высокой энергетической активности, склонности к агрегированию и седиментации в менее плотной олигомерной среде. Неоднородный характер заполнения полимерной матрицы нанотрубками может привести к повышенной хрупкости при относительно невысоких нагрузках. Такое явление наблюдалось в работе [20], в которой объектом исследования служили многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ).

Степень однородности композиционного материала, содержащего УНТ, существенно зависит от их концентрации. При малых концентрациях можно достичь более высокой степени однородности материала. Эффективным способом преодоления агрегирования УНТ является использование ультразвуковой (УЗ) обработки [21].

Так, в работе [21] были сделаны следующие выводы:

– создание ПКМ, модифицированных УНТ, требует их обязательного предварительного активирования (УЗ) в смеси с органическими растворителями;

- область оптимальных концентраций УНТ в ПКМ лежит в диапазоне 0,4...0,8 % масс;
- увеличение объема содержания УНТ выше 1 % масс не приводит к увеличению прочности ПКМ;
- применение в качестве наполнителя УНТ в композитах на основе ЭД-20 позволяет существенно увеличить прочностные характеристики. Однако, некоторые из этих выводов требуют уточнения и проверки.

Результаты испытания УП на расслаивание в работе [22] свидетельствуют о том, что включение в состав эпоксидной матрицы наночастиц астралена обеспечивает повышение на 35% удельной энергии разрушения УП. При этом высокомодульный ПКМ приобретает повышенную выносливость и живучесть. В этой работе отмечена роль Ван-дер-Ваальсового воздействия астраленов на структурные неоднородности модифицируемых систем. Установлено также, что углеродные наночастицы активно влияют на реологию эпоксидного связующего, морфологию и упруго-деформационные свойства застеклованного полимера. Разрушение ПКМ при сдвиге происходит не по границе раздела фаз «волокно–матрица», а по граничному слою матрицы. Астралены эффективно выполняют роль стопперов микротрещин. При этом в 3 раза повышается трансверсальная проводимость ПКМ, улучшается теплоемкость и способность к поглощению и рассеянию внешней энергии термического и силового нагружения [22].

В работе [23] показаны перспективы применения УП при комбинированном наполнении армирующими волокнами и модифицирующими частицами. Сочетание в материале связующего, модифицированного углеродными наночастицами, и УВ с обработанной этими же частицами поверхностью позволяет увеличить прочность волокнистых композитов. При введении углеродных наночастиц в диапазоне от 0,1 до 0,25% масс увеличились следующие характеристики эпоксидного связующего: прочность при сжатии (на 11-55 %), ударная прочность (на 30-50 %), динамический модуль сдвига (на 27-48 %). При этом наблюдалось улучшение степени структурной однородности и диссипативных характеристик композиционного материала.

Авторами [24] было проведено исследование углепластиков, содержащих в своём составе углеродные наночастицы: фуллерены, нанотрубки, астралены. Активирование поверхности фуллеренов и нанотрубок с образованием привитых функциональных групп обеспечивает взаимодействие с функциональными группами полимерных связующих и образование сетчатых структур, в состав которых входят наночастицы. При введении в эпоксидный олигомер производных фуллерена C_{60} , содержащих аминогруппы, происходит химическая реакция и фиксация их в структуре матрицы. Авторы указывают, что это приводит к уплотнению структуры эпоксидных олигомеров при отверждении, повышению их прочности, температуры стеклования и снижению способности к водопоглощению.

Введение углеродных наночастиц в количестве более, чем даже 0,05% масс, в углепластик приводит к комплексному повышению механических и эксплуатационных свойств: прочности при сжатии и сдвиге на 20%, ударной вязкости на 45%, остаточной прочности в 1,5 раза, влаго- и топливостойкости в 1,5-2 раза, температуры эксплуатации на 30% и увеличению ресурса в 1,8 раза. Одновременно материал приобретает специальные эксплуатационные свойства, такие как электро- и теплопроводность, рентгено- и звукопрозрачность, молниестойкость [24].

На основании выше приведенных данных можно обобщить, что конструкционные углепластики обладают высоким уровнем физико-механических характеристик, однако их использование в конструкциях всё же ограничено недостаточно высокими значениями прочности и вязкости разрушения композитов. Эта проблема связана, в первую очередь, с тем, что полимерные связующие разрушаются под действием эксплуатационных факторов быстрее, чем армирующие наполнители, снижая прочность и долговечность композита в целом. Очень важно, чтобы связующее, как и армирующие элементы, обеспечивало необходимые упругие, прочностные, деформационные свойства композитов, а также теплостойкость и снижение тенденции к образованию трещин. Перспективной технологией, которая влияет на повышение свойств изделий из ПКМ, является модификация полимерных связующих наноструктурными углеродными частицами и формирование требуемой структуры полимерной матрицы на молекулярном и надмолекулярном уровне.

В настоящее время теоретически обоснована и практически подтверждена возможность эффективного использования углеродных наноструктурных наполнителей (фуллерены, углеродные нанотрубки, графен, онионы), как модификаторов связующего, для повышения адгезионной прочности к углеродным волокнам. Однако, требует дополнительных исследований вопрос о влиянии размеров, однородности распределения углеродных

наноструктурных наполнителей на структурообразующие процессы, определяющие уровень эксплуатационных свойств полимерных композитов.

Одной из главных экспериментальных задач при разработке ПКМ является совершенствование способов введения углеродных наноструктурных наполнителей на поверхность углеродного волокна и в полимерную матрицу.

Выводы

Таким образом, основными актуальными задачами данного направления исследований должны стать:

1) исследование влияния природы, размеров и однородности распределения углеродных наноструктурных наполнителей полимерного связующего на формирование структуры и уровень эксплуатационных свойств композиционных материалов;

2) разработка технологии получения углепластиков, модифицированных наноструктурными углеродными частицами, исследование структуры, физико-механических свойств и возможного применения таких композитов в технике.

Список литературных источников

1. Фитцер Э. Углеродные волокна и углекомпозиты. М.: Мир, 1988. 336с.
2. Электронный источник <http://www.rusnano.com/>
3. Симамура С. Углеродные волокна. М.: Мир, 1987. 304 с.
4. Перепелкин К.Е. Полимерные волокнистые композиты, их основные виды, принципы получения и свойства (Часть2). // Химические волокна. -2005.-№5, -с. 54-69.
5. Перепелкин К.Е. // Армирующие волокна и волокнистые полимерные композиты.- 2001.-№2,-с. 23-49.
6. D.H.Kaelble, P.J. Dynes, L. W. Crane and L. Maus:J. // Adhes.,-1975.-№7,25.
7. С.У. Lundemo and S.Thor: J. // Compos. Mater.-1977.-№11,276.
8. Перепелкин К.Е. Полимерные волокнистые композиты, их основные виды, принципы получения и свойства (Часть3). // Химические волокна. -2006.-№4, -с. 45-63.
9. Тростянская Е.Б., Кутырев Ю.В. // Пласт. массы. -1976,-№11, -с.44-46.
10. Чернин И.З., Смехов Ф.М., Жердев Ю.В. Эпоксидные полимеры и композиции. М: Химия, 1982.-232с.
11. Иржак В.И. и др. Сетчатые полимеры. Синтез, структура, свойства. М.: Наука, 1979, 248с.
12. Михайлин Ю.А. и др. // Пласт. массы. -2002.-№2, -с.14-21.
13. Горбаткина Ю.А. Адгезионная прочность в системах полимер-волокно. М.: Химия, 1987. 192 с.
14. Favre J.P., Marianne M. – С.//Int.J. of Adhesion a adhesives. -1981.-№6-Р.311.
15. Деев И.С., Кобец Л.П. Исследование микроструктуры и особенностей разрушения эпоксидных полимеров и композиционных материалов на их основе. // Материаловедение. -2010.-№ 5, -с. 8-16.
16. Деев И.С., Кобец Л.П. Исследование микроструктуры и особенностей разрушения эпоксидных полимеров и композиционных материалов на их основе (окончание). // Материаловедение. -2010.-№ 6, -с. 13-18.
17. Литвинов В.Б., Токсанбаев М.С., Деев И.С., Кобец Л.П., Рябовол Д.Ю., Нелюб В.А., Кинетика отверждения эпоксидных связующих и микроструктура полимерных матриц в углепластиках на их основе. // Материаловедение. -2011.-№ 7, -с. 49-54.
18. C. Wang, Z.-X. Guo, S. Fu, W. Wu, D. Zhu. Polymers containing fullerene or carbon nanotube structures. // Prog. Polym. Sci. -2004. -V. 29, -P. 1079–1141.
19. J.N. Coleman, U. Khan, W.J. Blau, Y.K. Gun'ko. Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube–polymer composites. // Carbon. -2006. -V. 44. -№ 9, -P. 1624–1652.
20. H.D. Wagner. Stress-induced fragmentation of multiwall carbon nanotubes in a polymer matrix / H.D. Wagner et al. // Applied Physics Letters. -1998. -Vol.72,-P. 188.
21. Воробьева Е.А. и др. Синтез исследования нанокомпозитов с включением углеродных нанотрубок. // Армирующие волокна и волокнистые полимерные композиты. -2002, -№4, -с. 33-59.
22. Гуняев Г.М., Каблов Е.Н., Ильченко С.И. и др. Фуллероидные наноматериалы – активные структурные модификаторы полимеров и полимерных композитов. // Пластические массы. -2003. -№10, с. 15-16.
23. Анянзева Е.С., Маркин В.Б. Перспективы применения углепластиков комбинированного наполнения в авиакосмической технике. // Ползуновский вестник. -2009. -№ 4, с. 45-57.
24. Каблов Е.Н., Гращенков Д.В., Гуняев Г.М. Секционные доклады Rusnanotech'09, Современные разработки в области нанокомпозитов. Электронный источник <http://www.rusnanoforum.ru>.