



УДК 678.747.2

DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-1-4-4

**НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ ТЕРМОСТОЙКИХ
УГЛЕПЛАСТИКОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИИМИДНЫХ
И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ**

И.Н. Гуляев

кандидат технических наук

Ф.С. Власенко

кандидат технических наук

И.В. Зеленина

А.Е. Раскутин

кандидат технических наук

Январь 2014

Всероссийский институт авиационных материалов (ФГУП «ВИАМ» ГНЦ) – крупнейшее российское государственное материаловедческое предприятие, на протяжении 80 лет разрабатывающее и производящее материалы, определяющие облик современной авиационно-космической техники. 1700 сотрудников ВИАМ трудятся в более чем тридцати научно-исследовательских лабораториях, отделах, производственных цехах и испытательном центре, а также в четырех филиалах института. ВИАМ выполняет заказы на разработку и поставку металлических и неметаллических материалов, покрытий, технологических процессов и оборудования, методов защиты от коррозии, а также средств контроля исходных продуктов, полуфабрикатов и изделий на их основе. Работы ведутся как по государственным программам РФ, так и по заказам ведущих предприятий авиационно-космического комплекса России и мира.

В 1994 г. ВИАМ присвоен статус Государственного научного центра РФ, многократно затем им подтвержденный.

За разработку и создание материалов для авиационно-космической и других видов специальной техники 233 сотрудникам ВИАМ присуждены звания лауреатов различных государственных премий. Изобретения ВИАМ отмечены наградами на выставках и международных салонах в Женеве и Брюсселе. ВИАМ награжден 4 золотыми, 9 серебряными и 3 бронзовыми медалями, получено 15 дипломов.

Возглавляет институт лауреат государственных премий СССР и РФ, академик РАН, профессор Е.Н. Каблов.

УДК 678.747.2

DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-1-4-4

И.Н. Гуляев, Ф.С. Власенко, И.В. Зеленина, А.Е. Раскутин

НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ ТЕРМОСТОЙКИХ УГЛЕПЛАСТИКОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИИМИДНЫХ И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Представлены основные тенденции получения высокотемпературных полимерных композиционных материалов, в частности углепластиков. Рассмотрены перспективные типы полимеров, позволяющих обеспечить теплостойкость до 400°C, и технологии получения изделий на их основе. Выявлены основные направления развития ПКМ на основе полиимидных, бис-малеинимидных и гетероциклических (фталонитрильных) связующих. Представлены работы, проводимые во ФГУП «ВИАМ» для получения теплостойких углепластиков.

Ключевые слова: *композиционный конструкционный материал, углепластик, теплостойкий углепластик, полимерные связующие, полиимиды, гетероциклические полимеры.*

I.N. Gulyaev, F.S. Vlasenko, I.V. Zelenina, A.E. Raskutin

DIRECTIONS FOR DEVELOPMENT OF HEAT-RESISTANT CARBON FIBER REINFORCED PLASTICS ON BASIS OF POLYIMIDE AND HETEROCYCLIC POLYMERS

The main tendencies of development of receiving high-temperature polymeric composite materials, in particular carbon plastics are considered. Perspective types of the polymers, allowing to provide heat resistance to 400°C and technologies of receiving products on their basis are considered. The main directions of development of PCM on the basis of polyimide, bismaleimide resin and the phthalonitrile binding are revealed. The works which are carried out to Federal State Unitary Enterprise «VIAM» for receiving heat resistant carbon plastics are provided.

Key words: *structural composite material, CFRP, heat resistant CFRP, polyimides, polymer binder, heterocyclic polymer.*

Развитие современной техники невозможно представить без полимерных композиционных материалов (ПКМ). В частности, разработчики авиационной и космической техники, давно и широко используют ПКМ и предъявляют высокие требования к их свойствам. Создание перспективной авиационной техники, авиационных и вертолетных двигателей невозможно без применения материалов с высокими надежностью и экс-

плуатационными характеристиками, весовой эффективностью, высокими удельными прочностными свойствами. В то же время материалы должны обладать высокой технологичностью и конкурентоспособной стоимостью. Расширение областей применения ПКМ в деталях планера, в авиационных и вертолетных двигателях обуславливает повышение интереса к ПКМ, обладающим высокой тепло- и термостойкостью [1–4].

Объем применения ПКМ на основе углеродных волокнистых наполнителей в отечественной авиационной промышленности постоянно увеличивается. Особое внимание стоит уделить ПКМ с диапазоном рабочих температур до 300–400°C. Повышенный интерес к таким материалам как в России, так и за рубежом связан с работами по созданию военной и гражданской авиационной и ракетной техники нового поколения, предусматривающими применение ПКМ в теплонагруженных узлах и элементах конструкций крыла, фюзеляжа, авиационных двигателей. Для создания термостойких ПКМ требуются тепло- и термостойкие армирующие наполнители и полимерные связующие на основе бис-малеинимидов, термостойких полиимидов, фталонитрильных смол [5–8].

Наиболее перспективными являются связующие на основе растворимых и легкоплавких олигомеров с концевыми реакционноспособными группами или расплавов фторполимеров, образующих при отверждении в процессе поликонденсации сшитые полиимиды, что позволяет преодолеть проблемы, связанные с необходимостью приложения высоких температур и давления при использовании линейных термопластичных полиимидов в качестве связующих для ПКМ. Наиболее распространенными олигоимидами, используемыми для получения сшитых полиимидов, являются ацетилензамещенные имидные олигомеры, бис-малеинимиды и эндометилентетрагидрофтальмиды.

К настоящему времени за рубежом освоено промышленное производство широкого ассортимента полиимидов и полимерных материалов на их основе, среди которых составы MVK-14, MVK-19, РМТII-50, AFR-700, близкие к разработанному в 70-х годах составу PMR-15, – коммерциализованы фирмой «Maverick» (США). ПКМ на основе полиимидных связующих сохраняют свою работоспособность при температуре до 350°C. Еще большей теплостойкостью обладает высокотемпературная модификация полимерного связующего PMR-15 – DMBZ-15, имеющая более высокую температуру стеклования (414°C) по сравнению с температурой стеклования (345°C) у PMR-15, а также более высокие механические свойства при температурах до 400°C [9, 10].

Большое практическое применение нашли бис-малеинимиды (БМИ) на основе ароматических диамидов. Бис-малеинимиды растворяют в диметилформамиде или

N-метилпирролидоне для пропитки углеродных наполнителей, что приводит к осложнению технологического процесса (высокие вязкость и температура плавления). Для снижения температуры плавления и вязкости расплава используют эвтектические смеси бисимидов (Kerimid 601, 653, выпущенные фирмой «Rhoone-Poulenc», с температурой размягчения 70–125°C).

К полиимидным связующим относятся и российские связующие СП-6, СП-97, АПИ-2 и АПИ-3. На основе этих связующих разработаны углепластики с рабочими температурами до 300°C, а также полиаминоимидная смола (ПАИС), обладающая хорошими технологическими характеристиками, высокой реакционной способностью концевых малеиновых групп в молекуле олигомера и наличием в структуре олигомера имидных циклов. На основе олигомера ПАИС-104 разработано модифицированное связующее ТП-80, предназначенное для получения ПКМ, способных кратковременно работать при 300°C. Максимальная рабочая температура для бис-малеинимидных углепластиков составляет 200°C [9, 11–14].

Полимерные композиционные материалы, в том числе углепластики, на основе связующих данного типа в основном изготавливают методами прессования и автоклавного формования из препрегов, получаемых по растворной технологии. Недостатками препреговой технологии являются: необходимость удаления растворителей на стадии изготовления препрега, многостадийность и высокая стоимость процесса изготовления изделия. Наличие в составах типа PMR метилendiанилина – токсичного и канцерогенного вещества – также является значительным недостатком связующих данного типа. Вполне закономерно, что значительные усилия компаний – разработчиков и изготовителей полиимидов и полимерных материалов на их основе направлены на устранение вышеперечисленных недостатков.

Основными тенденциями развития ПКМ на основе связующих данного типа являются: повышение экологичности и снижение стоимости технологических процессов путем использования не содержащих метилendiанилина составов и составов, позволяющих применять технологии RTM и HT-VARTM [15, 16].

Фталонитрильные связующие представляют собой новый перспективный класс высокотемпературных связующих. Полимеризация исходных олигомеров осуществляется по нитрильным группам с образованием тепло- и термостойких циклических структур – триазиновых, фталоцианиновых и др. Отвердителями могут служить органические амины, фенолы, металлы [17–20]. Связующие данного класса, как правило, получают в

виде порошков, расплавы которых имеют низкую вязкость, что позволяет применять технологии RTM, RFI, VARTM для изготовления изделий из ПКМ [21–26].

Наиболее термостойким из разработанных в Российской Федерации связующих является гетероциклическое связующее марки ИП-5 (олигомер – в виде порошка), которое в процессе термообработки (отверждения) образует лестничную гетероциклическую структуру в результате изомеризационной полициклизации, протекающей без выделения низкомолекулярных продуктов реакции. Для синтеза олигомера используют тетранитрил ароматических тетракарбоновых кислот 4,4'-(М-фенилендиокси)дифталонитрила и 3,3'-дициано-4,4'-диаминодифенилметана, в качестве термостабилизатора дополнительно введен 1,2-бис(цианоэтил)карборан. Основным недостатком связующего ИП-5 является высокая стоимость и большая трудоемкость изготовления, а также применение 1,2-бис(цианоэтил)карборана для повышения теплостойкости.

Препреги на основе связующих данного типа в основном получают методом нанесения и оплавления порошкообразного связующего [23, 27]. Порошковая технология изготовления препрега – в отличие от применяемой для большинства полиимидных связующих растворной технологии изготовления препрега с использованием активных растворителей – является более экологичной, безопасной и эффективной.

Среди основных направлений развития ПКМ на основе фталонитрильных связующих необходимо отметить следующие.

Повышение технологичности процесса изготовления ПКМ путем применения автокаталитических фталонитрильных связующих, позволяющих сократить технологический цикл за счет отсутствия стадии смешения мономера и катализатора, а также стадии изготовления преполимера [28, 29].

Использование фталонитрильных связующих для изготовления ПКМ безавтоклавными методами: RTM, RFI, HT-VARTM [22–24].

Применение наночастиц для улучшения эксплуатационных характеристик связующих и ПКМ. В работе [30] рассмотрены смола, модифицированная наночастицами глины, и композиционный материал на ее основе с повышенной стойкостью к образованию микротрещин и температурами эксплуатации 510 и 760°C (кратковременно), а также армированный волокнами композиционный материал, матрица которого состоит из модифицированной наноглиной смолы.

В работе [31] описана композиция на основе фталонитрильной смолы, модифицированной неорганическими наночастицами, и способ ее получения. Преимуществами

такого материала по сравнению с фталонитрильным полимером являются повышенная стойкость к образованию микротрещин и бóльшая термостабильность.

Расширение областей применения фталонитрильных связующих и ПКМ на их основе путем применения композитов, поглощающих электромагнитное излучение, с высокими механическими свойствами, включающих фталонитрильную смолу, низкокипящий полярный растворитель, стеклоткань, микрочастицы карбонила железа или углеродные нанотрубки [32]. В работе [33] описан способ получения магнитного композита на основе ферроцен-фталонитрильной смолы. Преполимер имеет хорошие технологические свойства и может использоваться для получения высокотемпературных функциональных композиционных материалов. В работе [34] рассмотрено применение фталонитрильной смолы для модификации свойств эпоксидных и фенолформальдегидных матриц. Однако, помимо высокой теплостойкости, отмечается низкая влагостойкость матрицы на основе смеси эпоксидной и фталонитрильной смол.

В ВИАМ в настоящее время разработано новое порошковое тетранитрильное связующее на основе высокотемпературных мономеров с температурой плавления (гелеобразования) 190°C и конечной температурой термической обработки до 350°C и углепластик на его основе. Нанесение тетранитрильного связующего на наполнитель может осуществляться из расплава или методом напыления, давая возможность получать препреги с практически неограниченной жизнеспособностью.

В ВИАМ для получения препрегов на основе тетранитрильного связующего предложен метод нанесения порошкообразного связующего на горизонтально движущийся армирующий наполнитель с последующим оплавлением порошкового связующего. Изготовление препрега производится на установке Coatema LS-11, узел напыления состоит из бункера для порошкообразного связующего и двух валов: насыпного вала и стряхивающего, снабженного щетками. Оплавление порошкообразного связующего происходит путем прохождения связующего под инфракрасным нагревателем. В отличие от электростатического напыления, где наполнитель предварительно электризуется и поступает в камеру псевдооживления для совмещения с порошкообразным связующим, предложенный метод позволяет получать препреги с контролируемым содержанием связующего по всей ширине армирующего наполнителя, а также позволяет снизить расход связующего и в разы увеличить скорость получения препрега.

Получаемый методом напыления препрег обладает высокой жесткостью и может изготавливаться преимущественно в виде листов, не обладающих технологической липкостью и пригодных для получения ламинатов, но получение изделий двойной кривиз-

ны или сложнопрофильных изделий затруднено. Изготовление подобных изделий может быть реализовано путем получения полуфабрикатов методом пропитки под давлением (RTM или HT-VARTM) [35]. При этом возможно получение изделий с заранее рассчитанным содержанием связующего в структуре углепластика.

Общими тенденциями в развитии ПКМ с рабочими температурами $>300^{\circ}\text{C}$ являются: применение безавтоклавных технологий изготовления ПКМ и разработка термостойких связующих для использования в RTM, RFI, HT-VARTM технологиях; повышение экологичности высокотемпературных связующих и процессов изготовления ПКМ; применение наночастиц для улучшения эксплуатационных свойств термостойких связующих и ПКМ на их основе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 7–17.
2. Гращенко Д.В., Чурсова Л.В. Стратегия развития композиционных и функциональных материалов //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 231–242.
3. Раскутин А.Е., Соколов И.И. Углепластики и стеклопластики нового поколения //Труды ВИАМ. 2013. №4 (viam-works.ru).
4. Препреги и изделие, выполненное из него: пат. 2427594 Рос. Федерации опубл. 21.12.2009.
5. Zainul Huda, Prasetyo Eddi. Materials selection in design of structures and engines of supersonic aircrafts: a review //Materials & Design. 2013. V. 46. P. 552–560.
6. Vicki P. McConnell. Resins for the Hote zone. Part 2: BMIs, CEs, benzoxazines and phthalonitriles /High-Performance Composites. 2009. (материал из сети Интернет).
7. Кузнецов А.А., Семенова Г.К. Перспективные высокотемпературные терморезактивные связующие для полимерных композиционных материалов //Российский химический журнал. 2009. Т. LIII. №4. С. 86–96.
8. Раскутин А.Е., Панина Т.В. Проблемы создания конструкционных углепластиков с повышенной термоокислительной стойкостью /В сб. Авиационные материалы и технологии: науч.-технич. сб. 2002. №3. С. 18–23.
9. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб.: 2006. 610 с.
10. Chuang K.C., Bowles K.J. A high Tg PMR polyimide composites (DMBZ-15) //Journal of Advanced Materials. 2001. V. 33. №4. P. 1–17.

11. Способ получения связующего для препрегов: пат. 2052474 Рос. Федерация; опубл. 20.01.1996.
12. Гетероциклический терморезистивный полимер: пат. 2225417 Рос. Федерация; опубл. 10.03.2004.
13. Тростянская Е.Б., Михайлин Ю.А., Хохлова Л.Ф., Мийченко И.П., Боровская С.М., Померанцева К.П. Углепластики на основе полимеризующихся имидов АПИ-2 /В сб. Вопросы авиационной науки и техники. Сер. Авиационные материалы. М.: ВИАМ. 1985. С. 12–19.
14. Полимерные материалы и высокопрочные термостойкие композиционные материалы на его основе: пат. 2201423 Рос. Федерация; опубл. 26.12.2000.
15. Low-Toxicity, high-temperature polyimides: pat. 99/36462 WO; опубл. 22.07.1999.
16. Composition of and method for making high performance resins for infusion and transfer mol-ding processes: pat. 6359107 US; опубл. 19.03.2002.
17. Imide oligomers endcapped with phenylethynyl phthalic anhydrides and polymers therefrom: pat. 5760168 US; опубл. 02.06.1998.
18. Sastri S.B., Armistead J.P., Keller T.M., Sorathia U. Phthalonitrile-glass fabric composites //Polymer Composites. 1997. V. 18. №1. P. 48–54.
19. Sastri S.B., Armistead J.P., Keller T.M. Phthalonitrile-carbon fiber composites //Polymer Composites. 1996. V. 17. №6. P. 816–822.
20. Mukhametov R.R., Akhmadieva K.R., Chursova L.V. New thermostable heterocyclic binders and environmentally friendly technologies of production of composite materials //Russian Journal of General Chemistry. 2011. V. 81. №5. P. 1025–1031.
21. Раскутин А.Е., Давыдова И.Ф., Мухаметов Р.Р., Минаков В.Т. Новое термостойкое связующее для стекло- и углепластиков //Клеи. Герметики. Технологии. 2007. №11. С. 20–23.
22. Мухаметов Р.Р., Ахмадиева К.Р., Чурсова Л.В., Коган Д.И. Новые полимерные связующие для перспективных методов изготовления конструкционных волокнистых ПКМ //Авиационные материалы и технологии. 2011. №2. С. 38–42.
23. Phthalonitrile thermoset polymers and composites cured with halogen-containing aromatic amine curing agents: pat. 5925475 US; опубл. 20.07.1999.
24. Fiber reinforced phthalonitrile composites cured with low reactivity aromatic amine curing agent: pat. 6001926 US; опубл. 14.12.1999.
25. Phthalonitrile prepolymerization composition: pat. 6297298 US; опубл. 02.10.2001.
26. Phthalonitrile composites: pat. 7642336 US; опубл. 05.01.2010.

27. Bi-phthalonitrile resin glass fiber composite material toughened by poly(arylene ether nitrile) and preparation method thereof: pat. 101831173 CN; опубли. 15.09.2010.
28. Heng Zhou, Amir Badashah, Zhenhua Luol et al. Preparation and property comparison of ortho, meta and para autocatalytic phthalonitrile compounds with amino group //Polymers for Advanced Technologies. 2011. V. 22. №10. P. 1459–1465.
29. Heng Guo, Zhiran Chen, Xulin Yang et al. Self-promoted curing phthalonitrile with high glass transition temperature for advanced composites //Journal of Polymer Research. 2012. V. 19. №7. P. 1–8.
30. System and methods for modified resin and composite material: pat. 2008176987 US; опубли. 24.07.2008.
31. Polymer nanocomposites and methods of preparation: pat. 7049353 US; опубли. 23.05.2006.
32. Thermosetting resin glass fiber laminating composite material and preparation method thereof: pat. 101700705 CN; опубли. 05.05.2010.
33. Magnetic ferrocene-double-terminal phthalonitrile resin, condensate and preparation thereof: pat. 101463049 CN; опубли. 24.06.2009.
34. High temperature epoxy-phthalonitrile blends: pat. 5939508 US; опубли. 17.08.1999.
35. Душин М.И., Хрульков А.В., Мухаметов Р.Р., Чурсова Л.В. Особенности изготовления изделий из ПКМ методом пропитки под давлением //Авиационные материалы и технологии. 2012. №1. С. 18–26.

References list

1. Kablov E.N. Strategicheskie napravleniya razvitiya materialov i tehnologii ih pererabotki na period do 2030 goda [Strategic directions of the development of materials and technologies of their processing for the period till 2030] //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 7–17.
2. Graschenkov D.V., Chursova L.V. Strategiya razvitiya kompozitsionnyh i funktsional'nyh materialov [Development strategy of composite and functional materials] //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 231–242.
3. Raskutin A.E., Sokolov I.I. Ugleplastiki i stekloplastiki novogo pokoleniya [Carbon-filled plastics and fiber glass of new generation] //Trudy VIAM. 2013. №4. (viam-works.ru).
4. Prepregi i izdelie, vypolnennoe iz nego [Prepregs and products thereof]: pat. 2427594 Ros. Federatsii opubl. 21.12.2009.

5. Zainul Huda, Prasetyo Eddi. Materials selection in design of structures and engines of supersonic aircrafts: a review //Materials & Design. 2013. V. 46. P. 552–560.
6. Vicki P. McConnell. Resins for the Hote zone. Part 2: BMIs, CEs, benzoxazines and phthalonitriles /High-Performance Composites. 2009. (material iz seti Internet).
7. Kuznetsov A.A., Semenova G.K. Perspektivnye vysokotemperaturnye termoreaktivnye svyazuyuschie dlya polimernyh kompozitsionnyh materialov [Promising high-temperature thermo-reactive binders for polymer composite materials] //Rossiyskiy himicheskiy zhurnal. 2009. T. LIII. №4. S. 86–96.
8. Raskutin A.E., Panina T.V. Problemy sozdaniya konstruktsionnyh ugleplastikov s povyshennoy termookislitel'noy stoykost'yu [Problems of creating structural carbonplastics with increased thermal-oxidative resistance] /V sb. Aviatsionnye materialy i tehnologii: nauch.-tehnich. sb. 2002. №3. S. 18–23.
9. Mihaylin Yu.A. Termoustoychivye polimery i polimernye materialy [Heat-resistant polymers and polymeric materials]. SPb.: 2006. 610 s.
10. Chuang K.C., Bowles K.J. A high Tg PMR polyimide composites (DMBZ-15) //Journal of Advanced Materials. 2001. V. 33. №4. P. 1–17.
11. Sposob polucheniya svyazuyuschego dlya prepregov [Technique to obtain binders for prepreg]: pat. 2052474 Ros. Federatsiya; opubl. 20.01.1996.
12. Geterotsiklicheskiy termoreaktivnyj polimer [Heterocyclic thermoreactive polymer]: pat. 2225417 Ros. Federatsiya; opubl. 10.03.2004.
13. Trostyanskaya E.B., Mihaylin Yu.A., Hohlova L.F., Miychenko I.P., Borovskaya S.M., Pomerantseva K.P. Ugleplastiki na osnove polimerizuyuschihsya imidov API-2 [Carbon-filled plastics based on polymerizing imides API-2] /V sb. Voprosy aviatsionnoy nauki i tehniki. Ser. Aviatsionnye materialy. M.: VIAM. 1985. S. 12–19.
14. Polimernye materialy i vysokoprochnye termostoykie kompozitsionnye materialy na ego osnove [Polymeric materials and high-strength heat-resistant composite materials obtained on their basis]: pat. 2201423 Ros. Federatsiya; opubl. 26.12.2000.
15. Low-Toxicity, high-temperature polyimides: pat. 99/36462 WO; opubl. 22.07.1999.
16. Composition of and method for making high performance resins for infusion and transfer mol-ding processes: pat. 6359107 US; opubl.19.03.2002.
17. Imide oligomers endcapped with phenylethynil phthalic anhydrides and polymers therefrom: pat. 5760168 US; opubl. 02.06.1998.
18. Sastri S.B., Armistead J.P., Keller T.M., Sorathia U. Phthalonitrile-glass fabric composites //Polymer Composites. 1997. V. 18. №1. P. 48–54.

19. Sastri S.B., Armistead J.P., Keller T.M. Phthalonitrile-carbon fiber composites //Polymer Composites. 1996. V. 17. №6. P. 816–822.
20. Mukhametov R.R., Akhmadieva K.R., Chursova L.V. New thermostable heterocyclic binders and environmentally friendly technologies of production of composite materials //Russian Journal of General Chemistry. 2011. V. 81. №5. P. 1025–1031.
21. Raskutin A.E., Davydova I.F., Muhametov R.R., Minakov V.T. Novoe termostoykoe svyazuyuschee dlya steklo- i ugleplastikov [New heat-resistant binder for glass fiber and carbon-filled plastics] //Klei. Germetiki. Tehnologii. 2007. №11. S. 20–23.
22. Muhametov R.R., Ahmadiyeva K.R., Chursova L.V., Kogan D.I. Novye polimernye svyazuyushchie dlya perspektivnykh metodov izgotovleniya konstruktsionnykh voloknistykh PKM [New polymeric binders for promising production methods of structural fibrous polymer composite materials] //Aviatsionnye materialy i tehnologii. 2011. №2. S. 38–42.
23. Phthalonitrile thermoset polymers and composites cured with halogen-containing aromatic amine curing agents: pat. 5925475 US; opubl. 20.07.1999.
24. Fiber reinforced phthalonitrile composites cured with low reactivity aromatic amine curing agent: pat. 6001926 US; opubl. 14.12.1999.
25. Phthalonitrile prepolymerization composition: pat. 6297298 US; opubl. 02.10.2001.
26. Phthalonitrile composites: pat. 7642336 US; opubl. 05.01.2010.
27. Bi-phthalonitrile resin glass fiber composite material toughened by poly(arylene ether nitrile) and preparation method thereof: pat. 101831173 SN; opubl. 15.09.2010.
28. Heng Zhou, Amir Badashah, Zhenhua Luol et al. Preparation and property comparison of ortho, meta and para autocatalytic phthalonitrile compounds with amino group //Polymers for Advanced Technologies. 2011. V. 22. №10. P. 1459–1465.
29. Heng Guo, Zhiran Chen, Xulin Yang et al. Self-promoted curing phthalonitrile with high glass transition temperature for advanced composites //Journal of Polymer Research. 2012. V. 19. №7. P. 1–8.
30. System and methods for modified resin and composite material: pat. 2008176987 US; opubl. 24.07.2008.
31. Polymer nanocomposites and methods of preparation: pat. 7049353 US; opubl. 23.05.2006.
32. Thermosetting resin glass fiber laminating composite material and preparation method thereof: pat. 101700705 SN; opubl. 05.05.2010.
33. Magnetic ferrocene-double-terminal phthalonitrile resin, condensate and preparation thereof: pat. 101463049 SN; opubl. 24.06.2009.

34. High temperature epoxy-phthalonitrile blends: pat. 5939508 US; opubl. 17.08.1999.
35. Dushin M.I., Hrul'kov A.V., Muhametov R.R., Chursova L.V. Osobennosti izgotovleniya izdeliy iz PKM metodom propitki pod davleniem [Peculiarities of production of polymer composite products using pressure impregnation method] //Aviatsionnye materialy i tehnologii. 2012. №1. S. 18–26.