

УДК 678.8:620.1

В.А. Большаков<sup>1</sup>, В.И. Солодилов<sup>2</sup>, Р.А. Корохин<sup>2</sup>,  
С.В. Кондрашов<sup>1</sup>, Ю.И. Меркулова<sup>1</sup>, Т.П. Дьячкова<sup>3</sup>

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТРЕЩИНОСТОЙКОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, ИЗГОТОВЛЕННЫХ МЕТОДОМ ИНФУЗИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ УНТ

DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-7-9-9

*В настоящее время в РФ детали из полимерных композиционных материалов (ПКМ) авиационного назначения изготавливают автоклавным методом. За рубежом используются в основном безрастворные технологии на расплавных связующих. Безавтоклавные методы формования, такие как инфузионные (пропитка под давлением и вакуумная пропитка), позволяют существенно снизить себестоимость изделий из ПКМ. Вакуумная пропитка представляет особый интерес, так как в этом случае не требуется применение сложного технологического оборудования. Для обеспечения работоспособности материала модификация его функционализированными углеродными нанотрубками представляет особый интерес.*

**Ключевые слова:** *углепластики, инфузионное формование, остаточная прочность при сжатии после удара, функционализированные углеродные нанотрубки, трещиностойкость.*

*In the Russian Federation aircraft component parts and units are usually manufactured by an autoclave solvent polymer impregnation processing technique. However foreign companies used nonsolvent processing technique. Molding without autoclave (for example infusion molding or vacuum and pressure impregnation) sufficiently decreases the FRP production costs. Vacuum impregnation is the matter of the particular interest because there is no need to use sophisticated equipment. For ensuring operability of a material modification by its modified carbon nanotubes is represented especially interesting.*

**Keywords:** *carbon plastics, infusional formation, residual durability at compression after blow, functional carbon nanotubes, heat-resistant.*

<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

<sup>2</sup>Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук [Institute of Chemical Physics named after N.N. Semenov of Russian Academy of Sciences]; e-mail: icp@chph.ras.ru

<sup>3</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Тамбовский государственный технический университет [Tambov State Technical University]; e-mail: nach\_umu@nnn.tstu.ru

### Введение

Полимерные композиционные материалы (ПКМ), сочетающие малую плотность, высокий модуль упругости и прочность, в настоящее время широко используются в различных областях промышленности: авиастроении, автомобильной промышленности, строительстве. В плоскости армирования их свойства определяются свойствами армирующего материала и достаточны при большинстве применений [1, 2]. Однако в перпендикулярной плоскости свойства ПКМ в существенной степени ограничены

прочностными характеристиками связующего и величиной связи между связующим и армирующим наполнителем. В частности, это приводит к малой стойкости ПКМ к возникновению и распространению трещины разрушения в межслойном пространстве под действием нормальных и тангенциальных нагрузок, возникающих в процессе эксплуатации изделий. Появление и рост таких трещин при воздействии знакопеременных, статических и ударных нагрузок приводит к катастрофическому разрушению деталей из ПКМ. Малая стойкость углекомпозитов к воздействию механического удара существенно снижает область их возможного применения [3]. Стандартный способ увеличения трещиностойкости состоит во введении в эпоксидную матрицу растворимого в ней термопластичного полимера – например, полисульфона [4]. Существенное увеличение трещиностойкости ПКМ может быть достигнуто тогда, когда концентрация термопластичного полимера превышает 20% (по массе). Однако в этом случае вязкость связующего становится крайне высокой, что делает данный способ неприемлемым для изготовления ПКМ методами инфузии.

В последние 10 лет интенсивно исследуется возможность использования углеродных нанотрубок (УНТ) для дополнительного армирования ПКМ. Гибридные полимерные композиционные материалы (ГПКМ), наряду с армирующим наполнителем – угле- или стекловолокном, содержат углеродные нанотрубки (УНТ) [5–9]. Согласно данным, которые получены авторами работ [10–12], УНТ оказывают максимальное влияние на величину предела прочности при межслойном сдвиге и трещиностойкость армированных композиционных материалов. При этом характеристики ПКМ, которые определяются свойствами армирующего наполнителя (модуль упругости и предел прочности), изменяются незначительно.

Необходимо отметить, что результаты исследования влияния УНТ на трещиностойкость ГПКМ, полученные различными авторами, существенно различаются.

Использование в составе ГПКМ связующих, модифицированных нанотрубками [13–16], позволяет увеличить коэффициенты трещиностойкости  $G_{1c}$  и  $G_{2c}$  на 15–40%.

Существенно большего влияния на коэффициент трещиностойкости (увеличение коэффициента трещиностойкости до 120–180%) можно добиться, если в связующее совместно с УНТ ввести термопластичный полимер, который, по сути, является нековалентным модификатором углеродных нанотрубок [17, 18].

Еще более эффективным модификатором трещиностойкости являются пленки на основе частично отвержденного эпоксидного связующего, наполненные УНТ [19] или смесью УНТ и термопластичного полимера [20, 21], которые помещаются между слоями армирующего наполнителя. В этом случае удается увеличить коэффициент трещиностойкости в 2–3 раза.

Авторы работы [20] отметили влияние на величину трещиностойкости способа получения ГПКМ. В первом случае перед намоткой на армирующее стекловолокно наносили эпоксидное связующее, модифицированное короткими УНТ и нановолокнами, и определяли трещиностойкость монолитного образца. Предварительно нанонаполнитель функционализировали силановыми группами. Во втором случае способом намотки изготавливали две плиты на основе модифицированного связующего, которые затем склеивали связующим, содержащим функционализированный нанонаполнитель. Трещина распространялась по склеиваемому слою. Несмотря на практически идентичный состав модифицированного связующего, в первом случае коэффициенты трещиностойкости  $G_{1c}$  и  $G_{2c}$  увеличились по сравнению с исходными значениями (монолитная плита на основе немодифицированного связующего) на 5–14%, а во втором – на 79–109% соответственно.

В качестве возможного механизма увеличения трещиностойкости авторы работы [22] предполагают совместное действие эффектов фазового разделения в связующем и «сшивания» (bridging) матрицы с армирующим волокном углеродными нанотрубками. Однако существенное влияние способа изготовления образца на его трещиностойкость, отмеченное ранее, позволяет предположить, что механизм этого явления более сложен и заслуживает более тщательного исследования.

Цель данной работы – исследование влияния на трещиностойкость ГПКМ, полученных методом вакуумного формования, степени агрегации углеродных нанотрубок и типа функциональных групп, ковалентно присоединенных на их поверхность.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 2.1. «Фундаментально-ориентированные исследования» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [23].

### Материалы и методы

#### *Приготовление модифицированного связующего и ГПКМ на его основе*

В данной работе использовали связующее на основе эпоксиаминной смолы и аминного отвердителя. Для регулирования реологических свойств связующего использовали модификатор на основе ненасыщенной полиэфирной смолы и инициатора радикальной полимеризации. Модификация химической структуры происходила по типу взаимопроникающих полимерных сеток (ВПС). Первая сетка образовывалась по реакции радикальной полимеризации полиэфирной смолы с перекисью бензоила, вторая – по реакции полиприсоединения эпоксидной смолы с аминным отвердителем [24].

Для приготовления модифицированного связующего использовали концентрат (1,5% (по массе)) углеродных нанотрубок «Таунит-М», ковалентно функционализированных карбоксильными (УНТ-СООН) и амидными группами (УНТ-CONH<sub>2</sub>) в эпоксиаминной смоле. Подробно способ приготовления концентрата описан в работе [25]. Для приготовления связующего необходимое количество концентрата смешивали с эпоксидным олигомером в химическом реакторе с помощью верхнеприводной лабораторной мешалки в течение 10 мин. Затем в полученный расплав добавляли аминный отвердитель в эквимолярном соотношении и перемешивали в течение 10 мин. Конечная концентрация функционализированных УНТ (ФУНТ) в модифицированном связующем составляла 0,75% (по массе). Приготовленную композицию разливали в формы и отверждали по двухступенчатому режиму. Конечная степень конверсии (по данным, полученным из ДСК-кривых отвержденных образцов) составила 93–95%.

В данной работе использовали четыре вида концентратов ФУНТ в эпоксиаминной смоле, которые различались типами функциональных групп и степенью диспергирования агрегатов (рис. 1).

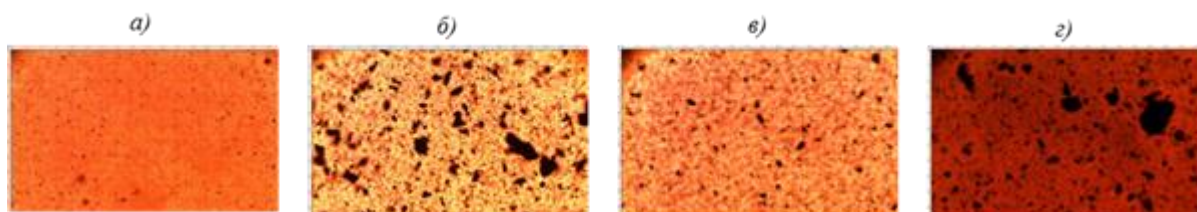


Рис. 1. Микрофотографии концентратов функционализированных нанотрубок: а – СООН-1; б – СООН-2; в – CONH<sub>2</sub>-1; г – CONH<sub>2</sub>-2

Как видно из приведенных фотографий, размер агрегатов в концентратах СООН-2 и CONH<sub>2</sub>-2 сопоставим и составляет 3–20 мкм. В отличие от данных концентратов размер агрегатов в концентратах СООН-1 и CONH<sub>2</sub>-1 не превышает 3–5 мкм.

В качестве армирующего наполнителя использовали равнопрочную ткань фирмы Тогау (переплетение – саржа, толщина жгута 3к (3 тысячи филаментов)). При сборке пакета использовали шесть слоев наполнителя, на каждый из которых наносили заранее подготовленное связующее в равных долях таким образом, чтобы его массовая доля в готовом отвержденном образце составляла 36–40%. Для инициирования трещины между слоями закладывали фторопластовую пленку. Пропитку и формование образца осуществляли в вакуумном мешке. Отверждение ГПКМ происходило по ступенчатому температурному режиму, который обеспечивал степень конверсии 96–98%. После отверждения из готовой плиты вырезали образцы.

#### Методики измерения

Энергию межслойного разрушения  $G_{IR}$  армированных пластиков измеряли методом двухконсольной балки [26] на образцах с трещиной (рис. 2, а). Образец нагружали до прорастания трещины на 10–12 мм, после чего нагрузку с образца снимали полностью. Число циклов «нагружение–разгрузка» варьировали от 5 до 6. В ходе испытания фиксировали зависимость силы  $F_c$  от величины раскрытия трещины  $D$  (перемещения концов балок). В конце каждого цикла нагружения образец фотографировали для последующего определения углов изгиба консолей  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$ . Энергию углепластиков  $G_{IR}$  рассчитывали по формуле:

$$G_{IR} = \frac{F_c}{w} (\sin \alpha_1 + \sin \alpha_2),$$

где  $w$  – ширина образца;  $F_c$  – величина действующей силы;  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  – углы изгиба пластин (рис. 2, б).

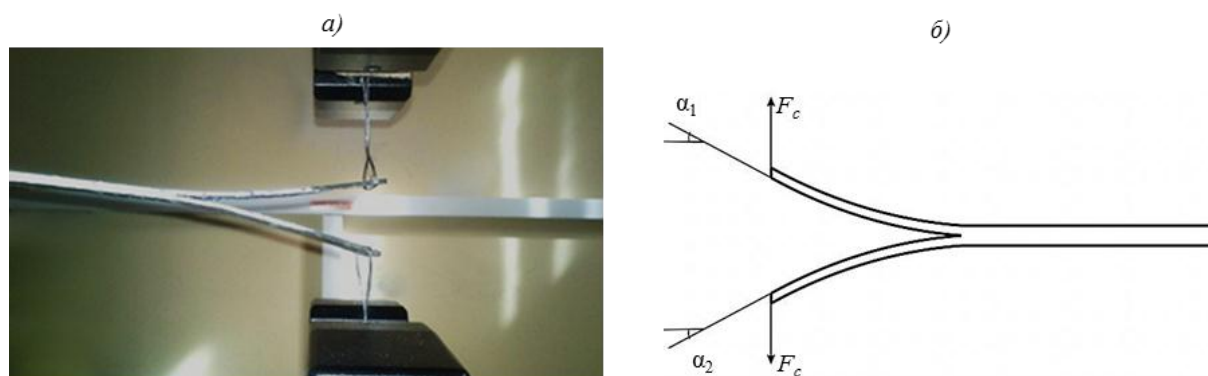


Рис. 2. Определение трещиностойкости образца – внешний вид устройства для проведения испытаний (а), схема двухконсольной балки и контролируемые параметры при испытании (б):  $F_c$  – внешняя нагрузка;  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  – углы изгиба верхней и нижней консоли соответственно

Физико-механические характеристики отвержденных модифицированных связующих (модуль упругости и предел прочности при изгибе) определяли по ГОСТ 4648–2014 (ISO 178:2010) при скорости деформации 2 мм/мин. Их термомеханические характеристики определяли на установке DMA 242 С фирмы Netzsch. Испытания проводили по стандарту DIN 53 545. Физико-механические характеристики ГПКМ определяли по ГОСТ 4648–2014 (ISO 178:2010) при скорости деформации 10 мм/мин. Объемную долю волокна и пористость ГПКМ определяли методом гидростатического взвешивания.

### Результаты

В табл. 1 приведены термо- (температура стеклования  $T_g$ ) и физико-механические свойства ( $\sigma$  – предел прочности,  $E$  – модуль упругости при изгибе и  $h$  – стрела прогиба) эпоксинанокомпозиатов, которые получили из исследованных концентратов.

Таблица 1

**Термо- и физико-механические свойства эпоксинанокомпозиатов, содержащих функционализированные углеродные нанотрубки (ФУНТ)**

Концентрат ФУНТ	$T_g, ^\circ\text{C}$	$\sigma, \text{МПа}$	$E, \text{МПа}$	$h, \text{мм}$
Контрольный образец	182	108±13	2880±240	5,15
COOH-1	174	130±21	3140±300	6,02
COOH-2	176	126±18	3200±248	5,34
CONH <sub>2</sub> -1	176	124±12	3360±200	5,29
CONH <sub>2</sub> -2	180	108±12	2770±230	5,50

Как видно из приведенных данных, модификация эпоксидного связующего карбоксилированными и амидированными нанотрубками приводит к уменьшению температуры стеклования. Максимальная разница температур стеклования ( $8^\circ\text{C}$ ) наблюдается в случае использования хорошо диспергированных карбоксилированных УНТ. При этом с увеличением степени агрегации разница между величинами температур  $T_g$  у модифицированных ФУНТ и контрольного образца уменьшается.

Максимальное увеличение предела прочности модифицированного связующего (20%) наблюдается в случае использования хорошо диспергированных карбоксилированных УНТ. С увеличением степени агрегации эффективность модификации уменьшается, что, вероятно, связано с возникновением внутренних напряжений в окрестности агрегатов из ФУНТ. Повышение предела прочности происходит на фоне увеличения стрелы прогиба, что свидетельствует об эластифицирующем действии ФУНТ на эпоксидную матрицу [26, 27].

На рис. 3 приведены зависимости энергии межслойного разрушения ГПКМ от длины трещины, на рис. 4 – средние значения энергии межслойного разрушения для исследованных образцов.

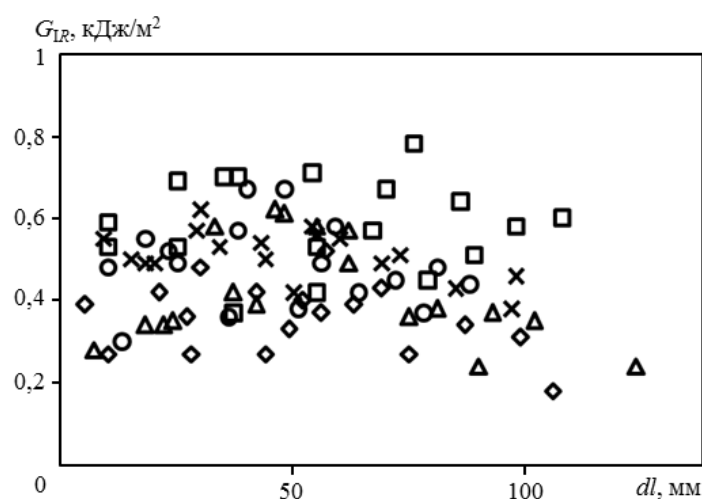


Рис. 3. Зависимость энергии межслойного разрушения  $G_{IR}$  углепластиков, изготовленных с использованием различных модифицирующих концентратов, от приращения длины трещины  $dl$ :  
 ◇ – контрольный образец; □ – COOH-1; △ – COOH-2; × – CONH<sub>2</sub>-1; ○ – CONH<sub>2</sub>-2

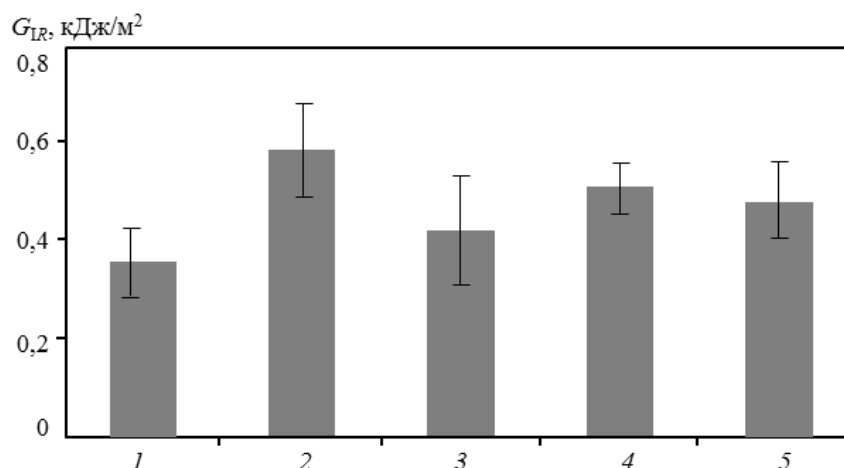


Рис. 4. Энергия межслойного разрушения  $G_{IR}$  углепластиков, изготовленных с использованием различных модифицирующих концентратов УНТ:

1 – контрольный образец; 2 – COOH-1; 3 – COOH-2; 4 – CONH<sub>2</sub>-1; 5 – CONH<sub>2</sub>-2

Как видно из приведенных результатов, использование связующих, модифицированных ФУНТ, позволяет увеличить энергию межслойного разрушения армированных пластиков. Использование связующего, модифицированного хорошо диспергированными карбоксилированными нанотрубками, позволяет увеличить величину  $G_{IR}$  по сравнению с исходным образцом – на 63%. Для ГПКМ, приготовленных с использованием связующего с равномерно распределенными углеродными нанотрубками, функционализированными амидными группами, увеличение величины  $G_{IR}$  по сравнению с исходным пластиком составляет 41%. Агрегация карбоксилированных ФУНТ приводит к уменьшению эффекта – увеличение величины  $G_{IR}$  составляет всего 17%. В случае агрегации амидированных нанотрубок энергия межслойного разрушения остается в пределах точности эксперимента практически постоянной.

На рис. 5 приведены результаты фрактографического исследования поверхности ГПКМ после расслоения образца с концентратом COOH-1 и исходного образца армированного пластика, сделанные при различных увеличениях с использованием электронного сканирующего микроскопа.

Как видно из приведенных фотографий, в масштабе до 10 мкм картина разрушения исходного и модифицированного образца практически одинакова, однако в более крупном масштабе наблюдаются существенные отличия: на поверхности модифицированного образца с ФУНТ наблюдается большое количество «пирамидальных» образований, кроме того, увеличивается количество разрушенных при расслоении образца волокон.

На рис. 6 приведены микрофотографии поверхности исследованных ГПКМ и исходного образца армированного пластика, полученные с использованием оптического микроскопа. Из представленных фотографий видно, что на поверхности образцов ГПКМ с высокой энергией межслойного разрушения, в местах пересечения комплексных нитей, присутствуют объемные фрагменты связующего (рис. 6, а–в), которые не обнаруживаются в случае использования немодифицированного связующего (рис. 6, г).

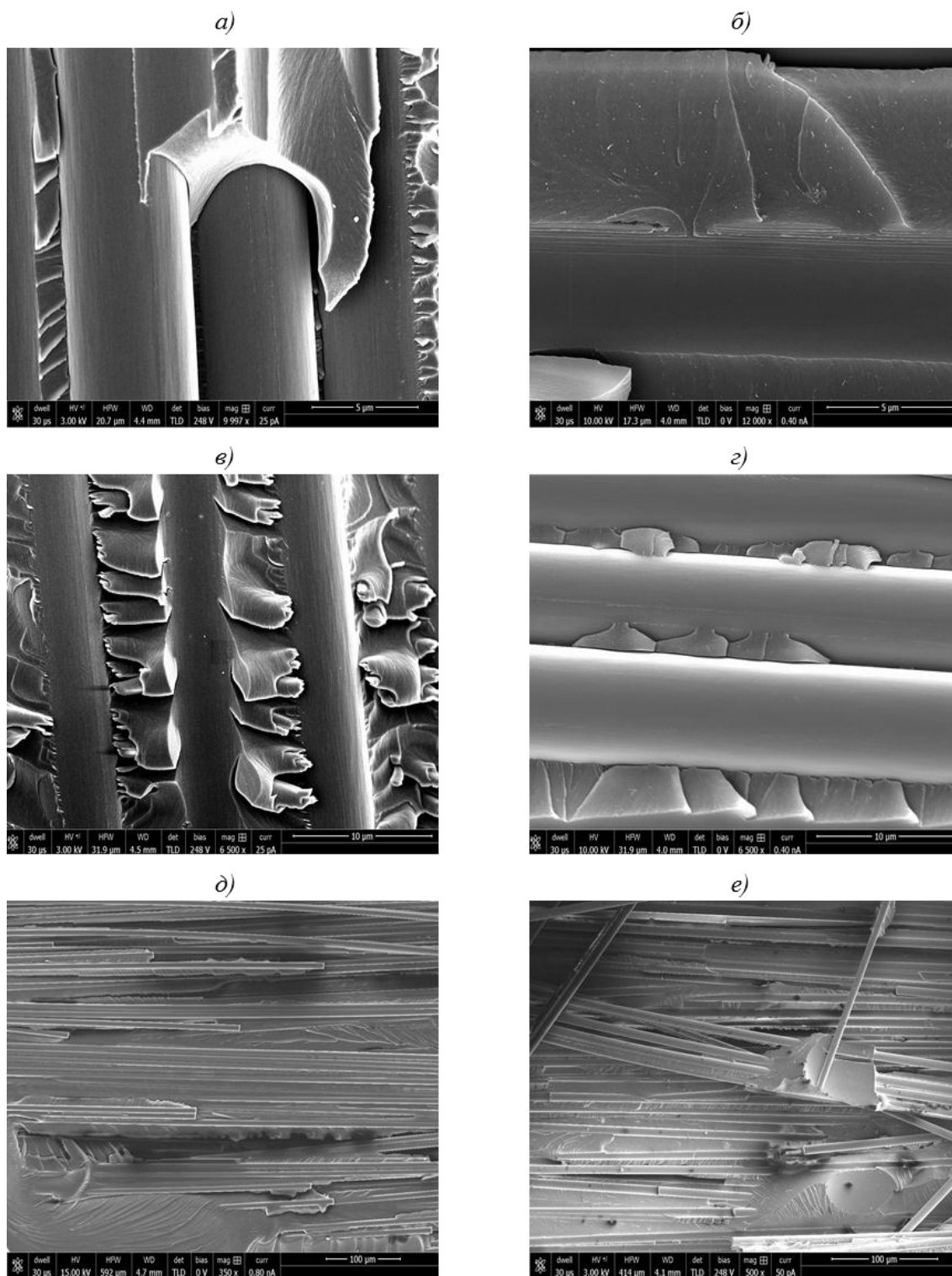


Рис. 5. Результаты фрактографического исследования поверхности ГПКМ после расслоения с помощью электронного сканирующего микроскопа:  
 а, в, д – контрольный образец; б, з, е – образец ГПКМ с концентратом СООН-1

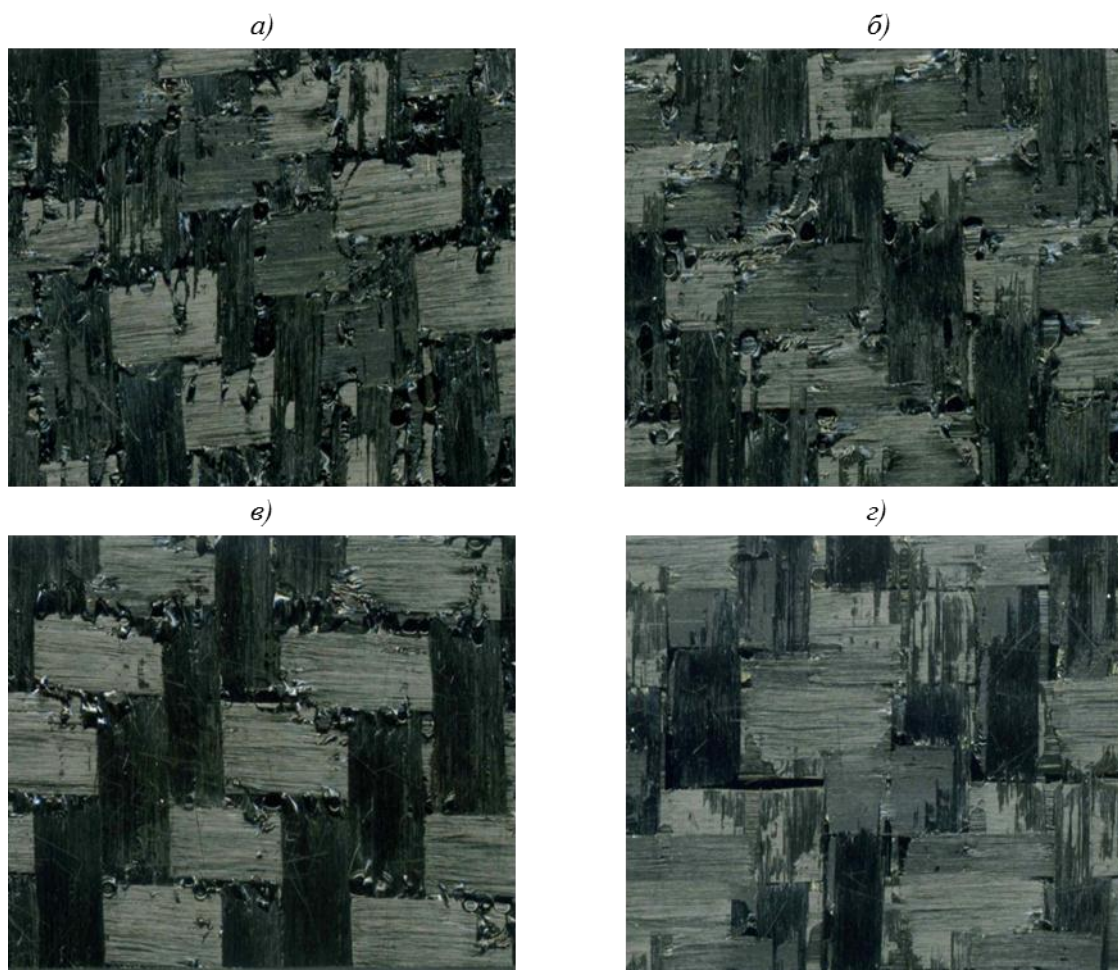


Рис. 6. Результаты фрактографического исследования поверхности армированных пластиков (после расслаивания) с использованием оптического микроскопа:

*а–в* – образцы с концентратами  $\text{COOH-1}$ ,  $\text{CONH}_2\text{-1}$  и  $\text{CONH}_2\text{-2}$  соответственно; *г* – контрольный образец

В табл. 2 приведены физико-механические свойства (значения предела прочности  $\sigma$  и модуля упругости  $E$  при трехточечном изгибе), объемная доля армирующего наполнителя ( $V_f$ ) и величина пористости ( $\xi$ ) исследованных пластиков.

Таблица 2

**Характеристики гибридных полимерных композиционных материалов (ГПКМ)**

Свойства	Значения свойств для композиции (см. рис. 4)				
	1	2	3	4	5
$E$ , ГПа	63±1	40±1	42±4	49±1	32±2
$\sigma$ , МПа	985±26	725±28	755±46	743±36	698±38
$V_f$ , %	70,7	48,6	56,8	50,2	43
$\xi$ , %	3,2	1,4	2,7	4,7	1,4

Как видно из приведенных данных, при модификации эпоксидных связующих ФУНТ величины модуля упругости и предела прочности ГПКМ уменьшаются в среднем на 35 и 25% соответственно, что связано с уменьшением объемной доли армирующего волокна в образцах ГПКМ (в среднем на 20%) по сравнению с контрольным образцом. Необходимо также отметить, что толщина ГПКМ, изготовленных методом вакуумного формования, оказалась в среднем на 15% больше, чем у контрольного

образца. Этот факт, при практически одинаковой величине пористости, означает, что толщина межслойного промежутка в ГПКМ оказывается большей по сравнению с контрольным образцом. Вероятной причиной наблюдаемого явления является более высокая вязкость модифицированных связующих.

### Обсуждение результатов

Сравнение данных о термо- и физико-механических свойствах модифицированных ФУНТ связующих и энергии межслойного разрушения образцов ГПКМ показывает, что корреляция между степенью изменения физико-механических характеристик при модификации связующих и трещиностойкостью образцов ГПКМ отсутствует.

Кроме того, согласно результатам работы [28], повышение вязкости разрушения полимерной матрицы связующего в 6 раз приводит лишь к двукратному увеличению энергии межслойного расслоения углекомполитов. В то время как повышение вязкости разрушения эпоксинанокмполита с функционализированными нанотрубками, определяемое эффектом «сшивания» матрицы углеродными нанотрубками, составляет всего 23%.

На основании представленных данных можно сделать вывод о том, что в исследованном случае эффект «сшивания» не является определяющим для повышения энергии межслойного разрушения исследованных ГПКМ.

Существенные отличия морфологических особенностей поверхности после разрушения позволяют предположить, что различие в величине энергии межслойного разрушения связано с различным механизмом распространения трещины по межслойному промежутку. В случае образцов из ГПКМ, полученных с использованием немодифицированного связующего, трещина распространяется по границе раздела «волокно–матрица». Наличие объемных фрагментов связующего на поверхности образцов, полученных методом послойной пропитки слоев наполнителя модифицированными связующими, свидетельствует о том, что в локальных точках образца трещине более выгодно распространяться не по границе «матрица–наполнитель», а по слою связующего.

Естественно, что процесс распространения трещины по связующему является более энергоемким, по сравнению с распространением трещины по границе «волокно–матрица», что объясняет увеличение энергии, которая необходима для образования и распространения трещины.

### Заключения

Показано, что использование в углекомполитах эпоксидного связующего, модифицированного ковалентно функционализированными углеродными нанотрубками (ФУНТ), позволяет увеличить энергию межслойного разрушения на 63% по сравнению с контрольным образцом. При этом величины модуля упругости и предела прочности исследованных композитов уменьшаются в среднем на 35 и 25% соответственно, что связано с уменьшением объемной доли армирующего волокна в образцах из ГПКМ.

Сравнение данных о физико-механических свойствах модифицированных ФУНТ связующих и энергии межслойного разрушения образцов из ГПКМ не позволяет установить корреляцию между степенью изменения физико-механических характеристик при модификации связующих и увеличением устойчивости образцов из ГПКМ к распространению трещин.

Вероятной причиной увеличения энергии межслойного разрушения является изменение пути распространения трещины в модифицированных ФУНТ образцах из ГПКМ.

## ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. Григорьев М.М., Коган Д.И., Твердая О.Н., Панина Н.Н. Особенности изготовления ПКМ методом RFI // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2013. №4. Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 22.09.2016).
3. Соколов И.И., Раскутин А.Е. Углепластики и стеклопластики нового поколения // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2013. №4. Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 22.09.2016).
4. Мухаметов Р.Р., Ахмадиева К.Р., Ким М.А., Бабин А.Н. Расплавные связующие для перспективных методов изготовления ПКМ нового поколения // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №S. С. 260–265.
5. Гуняев Г.М., Каблов Е.Н., Алексахин В.М. Модифицирование конструкционных углепластиков углеродными наночастицами // *Российский химический журнал*. 2010. Т. 54. №1. С. 3–11.
6. Каблов Е.Н., Кондрашов С.В., Юрков Г.Ю. Перспективы использования углеродсодержащих наночастиц в связующих для полимерных композиционных материалов // *Российские нанотехнологии*. 2013. Т. 8. №3–4. С. 24–42.
7. Алдошин С.М., Бадамшина Э.Р., Каблов Е.Н. Полимерные нанокомпозиты – новое поколение полимерных материалов с повышенными эксплуатационными характеристиками // *Сб. тез. докл. I Междунар. форума по нанотехнологиям «Роснанотех 08»*. М., 2008. С. 385–387.
8. Каблов Е.Н. Конструкционные и функциональные материалы – основа экономического и научно-технического развития России // *Вопросы материаловедения*. 2006. №1. С. 64–67.
9. Каблов Е.Н. Композиты: сегодня и завтра // *Металлы Евразии*. 2015. №1. С. 36–39.
10. Beqyarova E., Thostenson E.T., Yu A. et al. Functionalized single-walled carbon nanotubes for carbon fiber-epoxy composites // *J. Phys. Chem. C*. 2007. Vol. 111. P. 17865–17871.
11. Gojny F.H., Wichmann M.H.G., Fiedler B., Bauhofer W., Schulte K. Influence of nanomodification on the mechanical and electrical properties of conventional fiber-reinforced composites // *Composites: Part A*. 2005. Vol. 36. P. 1525–1535.
12. Yokozeki T., Iwahori Y., Ishiwata S., Enomoto K. Mechanical properties of CFRP laminates manufactured from unidirectional prepregs using CSCNT-dispersed epoxy // *Composites: Part A*. 2007. Vol. 38. P. 2121–2130.
13. Davis D.C., Whelan B.D. An experimental study of interlaminar shear fracture toughness of a nanotube reinforced composite // *Composites: Part B*. 2011. Vol. 42. P. 105–116.
14. Almuhammadi K., Alfano M., Yang Y., Lubineau G. Analysis of interlaminar fracture toughness and damage mechanisms in composite laminates reinforced with sprayed multi-walled carbon nanotubes // *Materials and Design*. 2014. Vol. 53. P. 921–927B.
15. Guan A.J., Mirjalili V., Zhang Y. et al. Enhancement of mechanical performance of epoxy/carbon fiber laminate composites using single-walled carbon nanotubes // *Composites Science and Technology*. 2011. Vol. 71. P. 1569–1578.
16. Mujika F., Vargas G., Ibarretxe J. et al. Influence of the modification with MWCNT on the interlaminar fracture properties of long carbon fiber composites // *Composites: Part B*. 2012. Vol. 43. P. 1336–1340.
17. Mirjalili V., Ramachandramoorthy R., Hubert P. Enhancement of fracture toughness of carbon fiber laminated composites using multi wall carbon nanotubes // *CARBON*. 2014. Vol. 79. P. 413–423.
18. Fenner J.S., Daniel I.M. Hybrid Nanoreinforced Carbon/Epoxy Composites for Enhanced Damage Tolerance and Fatigue Life // *Composites: Part A*. 2014. DOI: 10.1016/j.compositesa.2014.05.02315.
19. Yokozeki T., Iwahori Y., Ishibashi M. et al. Fracture toughness improvement of CFRP laminates by dispersion of cup-stacked carbon nanotubes // *Composites Science and Technology*. 2009. Vol. 69. P. 2268–2273.
20. White K.L., Sue H.J. Delamination toughness of fiber-reinforced composites containing a carbon nanotube/polyamide-12 epoxy thin film interlayer // *Polymer*. 2012. Vol. 53. P. 37–4215.

21. Zhu Ye, Bakis C.E., Adair J.H. Effects of carbon nanofiller functionalization and distribution on interlaminar fracture toughness of multi-scale reinforced polymer composites // CARBON. 2012. Vol. 50. P. 1316–1331.
22. Мухаметов Р.Р., Меркулова Ю.И., Чурсова Л.В. Терморезистивные полимерные связующие с прогнозируемым уровнем реологических и деформативных свойств // Клеи. Герметики. Технологии. 2012. №5. С. 19–24.
23. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
24. Меркулова Ю.И., Кондрашов С.В., Дьячкова Т.П., Мараховский П.С., Юрков Г.Ю. Влияние диспергированных в связующем углеродных нанотрубок на свойства эпоксинанокомпозиата // Журнал прикладной химии. 2015. Т. 88. №11. С. 1636–1642.
25. Бабаевский П.Г., Кулик С.Г. Трещиностойкость отвержденных полимерных композиций. М.: Химия, 1991. 336 с.
26. Мараховский П.С., Кондрашов С.В., Акатенков Р.В., Алексагин В.М., Аношкин И.В., Мансурова И.А. О модификации теплостойких эпоксидных связующих углеродными нанотрубками // Вестник Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана. Сер.: Машиностроение. 2015. №2 (101). С. 118–127.
27. Акатенков Р.В., Алексагин В.Н., Аношкин И.В., Бабин А.Н., Богатов В.А., Грачев В.П., Кондрашов С.В., Минаков В.Т., Раков Э.Г. Влияние малых количеств функционализированных нанотрубок на физико-механические свойства и структуру эпоксидных композиций // Деформация и разрушение материалов. 2011. №11. С. 35–39.
28. Солодилов В.И., Корохин Р.А., Горбаткина Ю.А., Куперман А.М. Сравнение энергий разрушения эпоксисульфоновых матриц и однонаправленных намоточных композитов на их основе // Механика композитных материалов. 2015. Т. 51. №2. С. 253–272.