

УДК 678.021.31

А.А. Пыхтин¹, И.Д. Симонов-Емельянов²**ВЛИЯНИЕ НАНО- И УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ
ДИОКСИДА КРЕМНИЯ (SiO₂) НА УДАРНУЮ ВЯЗКОСТЬ
ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-6-3-12

Приведены результаты научно-исследовательской работы, посвященной изучению зависимости структуры и ударной вязкости (a_{y0}) дисперснонаполненных эпоксиполимеров от наноразмерных частиц (и их агломератов) белой сажи марки БС-120 и монокристаллических ультрадисперсных частиц пылевидного кварца марки «А» одного размера (диаметр ~150 нм) и химической природы (SiO₂).

Впервые продемонстрировано, что для повышения ударной вязкости эпоксидных дисперсных систем эффективнее всего использовать белую сажу, которая при образовании агломератов диаметром ~150 нм повышает значения a_{y0} в ~2 раза, в то время как при введении ультрадисперсных частиц пылевидного кварца того же диаметра (~150 нм) – не более чем на 20%.

Ключевые слова: эпоксидные олигомеры (ЭО), наночастицы, наноккомпозит, ультрадисперсные частицы, белая сажа, ударная вязкость, дисперснонаполненные полимерные композиционные материалы.

А.А. Pykhtin¹, I.D. Simonov-Emelyanov²**EFFECT OF NANO AND ULTRADISPERSED
SILICA PARTICLES (SiO₂) ON THE IMPACT STRENGTH
OF EPOXY POLYMERS**

Presents the results of research work devoted to the study of the dependence of the structure and impact strength (a_{is}) of dispersed-filled epoxy polymers on nanoscale particles (and their agglomerates) of WS-120 grade white soot and monolithic ultradispersed particles of a single-sized dust-like quartz (diameter ~150 nm) and chemical nature (SiO₂).

For the first time it has been demonstrated that to increase the impact strength of epoxy dispersed systems, it is most effective to use white soot, which, when forming agglomerates with a diameter of ~150 nm, increases a_{is} ~2 times, while introducing ultrafine particles of dusty quartz with the same diameter (~150 nm) – no more than 20%.

Keywords: epoxy oligomers (EO), nanoparticles, nanocomposite, ultradispersed particles, white soot, toughness, impact strength, the disperse-filled polymeric composite material.

¹Федеральное 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

²Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет» [Federal State Budgetary Institution of Higher Education «MIREA – Russian Technological University»]; e-mail: nanocntpolimer@gmail.com

Введение

В настоящее время в промышленности наметилась тенденция замены традиционных материалов на полимерные композиты. Одним из наиболее быстро развивающихся научных направлений в этой области является применение полимерных

композиционных материалов (ПКМ), наполненных различными наночастицами [1–4], дающими возможность решать задачи, стоящие перед конструкторами и технологами [4–7], в том числе проектирование составов связующих для угле- и стеклопластиков с повышенными прочностными характеристиками.

Определяющими факторами, характеризующими свойства дисперснонаполненных ПКМ на основе эпоксидных полимеров, являются параметры их структуры и уровень гетерогенности, зависящие от размеров частиц дисперсной фазы [8].

Дисперснонаполненные ПКМ можно условно разделить на два класса по уровню гетерогенности:

– нанокомпозиты с размером наночастиц и их агломератов – до 100 нм, согласно классификации в работе [9];

– микро- и макрокомпозиты с размером частиц – более 100 нм.

В работах [10–12], посвященных разработке ударопрочных пластиков, показано, что одним из самых чувствительных параметров к размеру частиц дисперсной фазы в дисперснонаполненных ПКМ является ударная вязкость. Причина этого явления заключается во взаимодействии вершины прорастающей микро- и макротрещины с включениями разной степени гетерогенности в структуре наполненной полимерной матрицы [11, 12].

Зависимость ударной вязкости ($a_{уд}$) дисперснонаполненного ПКМ от диаметра дискретных включений имеет экстремальный характер с ярко выраженным максимумом при оптимальном размере и концентрации агломератов их наночастиц. Авторами работ [10, 11] установлено, что чем ближе размер диаметра дисперсного включения к величине радиуса вершины растущей трещины, тем больше вероятность того, что последняя при движении по материалу практически не взаимодействует с дискретными частицами, а ударная вязкость снижается.

Увеличение диаметра дискретных включений приводит к снижению количества частиц в единице объема матрицы полимера и снижению вероятности столкновения вершины трещины с ними, что также приводит к снижению стойкости материала к удару.

В ударопрочных пластиках, таких как ударопрочный полистирол (УПС) и акрилонитрилбутадиенстирольный сополимер (АБС), повышения ударной вязкости удается достичь при оптимальном размере частиц каучука: ~1–2 мкм – в УПС и ~250 нм – в АБС [10, 12].

В работах, посвященных полимерным нанокомпозитам, продемонстрированы зависимости комплекса физико-механических характеристик (прочность и модуль упругости, ударная вязкость) от концентрации нанонаполнителей, имеющие ярко выраженные максимумы [13–15]. Следует отметить, что в данных публикациях практически отсутствуют данные о размере дисперсных включений в структуре полимерной матрицы.

Частицы нанонаполнителей обладают большой удельной поверхностью и, как следствие, высокой поверхностной энергией, что приводит к их агломерации в жидких дисперсионных средах с образованием крупных агломератов (более 100 нм), размерами значительно превосходящих диаметры элементарных наночастиц.

В работе [16] описана технология введения нанонаполнителей в эпоксидные олигомеры, позволяющая регулировать размер агломератов из наночастиц в эпоксинанокомпозитах. В данной работе представлены результаты экспериментов по изучению зависимости комплекса технологических (размер агломератов в олигомерах, реология, реокинетика, кинетика нарастания усадочных напряжений, усадка) и эксплуатационных (ударная вязкость, прочность и модуль упругости при сжатии) характеристик нанокомпозитов не только от концентрации наночастиц, но и от размеров их агломератов в структуре композита.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 15. «Наноструктурированные, аморфные материалы и покрытия» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

Материалы и методы Полимерная матрица

В данной работе в качестве полимерной матрицы выбран эпоксидный олигомер (ЭО) марки DER-330 (фирма Dow Chemicals) с вязкостью 7–10 Па·с, плотностью 1,15–1,17 г/см³, массовой долей эпоксидных групп 23,2–24,4%, двухфракционного состава с содержанием низкомолекулярной фракции ~92% (объемн.) и средней молекулярной массой ~346 г/моль, который практически не содержит в своей структуре ассоциатов (содержание ассоциатов не превышает ~5% (объемн.)). В качестве отвердителя использовали триэтилентетрамин (ТЭТА) фирмы Dow Chemicals (вязкость 30 мПа·с, плотность 0,995 г/см³, эквивалентная масса аминогрупп 24 г/экв), характеризующийся стабильными свойствами. Количество отвердителя для отверждения олигомера DER-330 рассчитывали из стехиометрического равенства эпоксидных и аминных эквивалентов. Режим отверждения: при 20°C в течение 24 ч и затем при 80°C в течение 10 ч.

Наполнители

В качестве нанонаполнителя выбраны три марки белой сажи (диоксид кремния) – БС-50, БС-100 и БС-120 (ГОСТ 18307–78, БСК Содовая компания).

В качестве объекта сравнения использованы специально полученные путем помола и фракционирования ультрадисперсные частицы пылевидного кварца – ПКВ (ГОСТ 9077–82, ООО ПКФ «СТАРК») размером 150–250 нм. По размеру ультрадисперсные частицы ПКВ (диоксид кремния) соответствуют диаметру агломератов из наночастиц белой сажи, при котором получены максимальные значения ударной вязкости для эпоксинанокмполитов (150–200 нм).

В табл. 1 приведены основные характеристики дисперсных нано- и ультрадисперсного наполнителей, используемых для получения разных составов эпоксидных нанокмполитов и ПКМ.

Таблица 1

Характеристики наполнителей со сферической формой частиц
(коэффициент формы 2,5)

Наполнитель	$S_{уд}$, м ² /г	$d_{ч}$, нм	$d_{аг}$, нм	$n_{ч}$, шт.	Плотность, г/см ³		φ_m , объемн. доля
					$\rho_{ист}$	$\rho_{нас}$	
Белая сажа марки:							
БС-50	50	50	190	50	2,3	0,23	0,2
БС-100	100	30	145	70	2,3	0,2	0,18
БС-120	120	20	150	250	2,3	0,18	0,14
Пылевидный кварц марки «А»	15	150	150	1	2,3	0,35	0,3

Примечание. $S_{уд}$ – удельная поверхность; $d_{ч}$ – диаметр частиц наполнителя; $d_{аг}$ – диаметр агломератов из наночастиц белой сажи оптимального размера и ультрадисперсных частиц ПКВ, распределенных в эпоксидном олигомере; $n_{ч}$ – число наночастиц в агломерате оптимального размера (150 нм); $\rho_{ист}$ – истинная плотность; $\rho_{нас}$ – насыпная плотность; φ_m – максимальная плотность упаковки наполнителя.

Перед введением в олигомеры порошки наполнителей сушили в термощкафу при 100°C в течение 4 ч.

Распределение наночастиц белой сажи и ультрадисперсных частиц ПКВ в дисперсионной среде проводили в неравномерном температурно-силовом поле с использованием метода ступенчатого разбавления концентрата наполнителей в эпоксидном олигомере [8].

Размер частиц дисперсной фазы регулировали путем изменения концентрации наночастиц в ЭО при одинаковых условиях смешения. Дисперсии сохраняют свою стабильность не менее 30 сут. Отвердитель вводили после введения и распределения наполнителей в ЭО при заданном размере частиц дисперсной фазы.

Размеры агломератов и ультрадисперсных частиц в нанодисперсиях рассчитывали по спектрам мутности, которые определены на дифференциальном колориметре КФК-2 с использованием градуировочной кривой Геллера [17].

Структуру отвержденных эпоксикомпозитов исследовали методом электронной микроскопии на приборе E301 Phillips (Нидерланды) с использованием методики, описанной в работе [18].

Результаты и обсуждение

Результаты исследований представлены в виде графических зависимостей оптической плотности от длины волны света, падающего на систему ЭО+диоксид кремния (белая сажа или пылевидный кварц) [8]. Значения параметра χ (показатель степени, зависящий от среднего эквивалентного радиуса светорассеивающей частицы радиуса r и соотношения показателей преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды n_1/n_0) определяли как тангенс угла наклона прямой, соответствующей зависимости $\ln D$ от $-\ln \lambda$ (где D – оптическая плотность дисперсии; λ – длина волны). С помощью градуировочной кривой Геллера [17] определены средние эквивалентные размеры агломератов белой сажи (рис. 1) и частиц пылевидного кварца, которые составили ~150 нм.

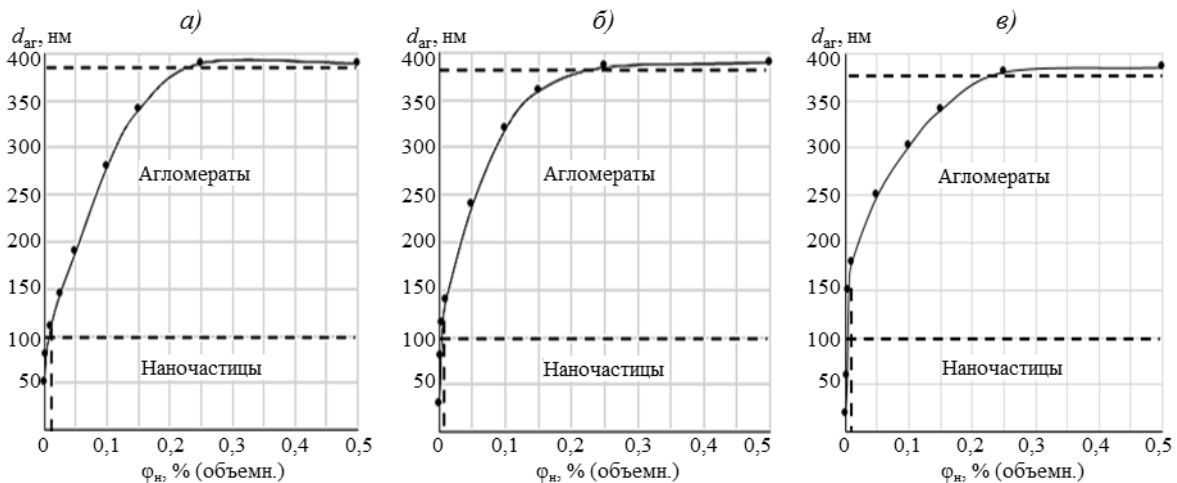


Рис. 1. Зависимость размера агломератов из наночастиц белой сажи марок БС-50 (а), БС-100 (б) и БС-120 (в) в эпоксидном олигомере марки DER-330 от концентрации нанонаполнителя (ϕ_n)

Авторами данной статьи установлено, что с увеличением содержания частиц белой сажи в ЭО марки DER-330 с 0,0025 до 0,5% (объемн.) наночастицы агломерируют и увеличиваются в размерах: с ~65 до ~390 нм (для БС-50 – с 95 нм, для БС-100 – с 80 нм, для БС-120 – с 65 нм). С учетом того, что истинные нанодисперсии включают частицы размерами не более 100 нм [9, 13], получение данных систем возможно только в области концентраций не более 0,005% (объемн.). На рис. 1 представлены кривые зависимости среднего эквивалентного диаметра светорассеивающих частиц от концентрации наполнителя в системе, на которых можно выделить три области:

- быстрый рост размеров агломератов из наночастиц – до ~0,01% (объемн.);
- снижение темпа роста диаметра агломератов при увеличении содержания наночастиц с 0,01 до 0,25% (объемн.) – до максимального размера ~390 нм;

– стабилизация процесса формирования агломератов при концентрациях $>0,25\%$ (объемн.) – происходит увеличение количества агломератов без увеличения их размеров (~ 390 нм).

Исследование роста размеров агломератов из наночастиц и дисперсий в ЭО проводили в жидких системах, однако в ходе реакции химической сшивки и при формировании сетки может происходить дальнейшее увеличение диаметров агломератов и изменение параметров структуры эпоксинаноккомпозита.

Методом электронной микроскопии изучены структуры отвержденных эпоксинаноккомпозитов с разным уровнем гетерогенности и доказано, что при изменении агрегатного состояния дисперсий на основе ЭО и нанонаполнителей (из жидкого в твердое в ходе отверждения) размер агломератов из наночастиц практически не изменяется при заданных режимах отверждения.

Показано (рис. 2), что агломераты из наночастиц белой сажи сохраняют первоначальные размеры в процессе отверждения, которые составляют: ~ 80 нм – при концентрации $0,005\%$ (объемн.); ~ 190 нм – при $0,05\%$ (объемн.); ~ 390 нм – при $0,25\%$ (объемн.).

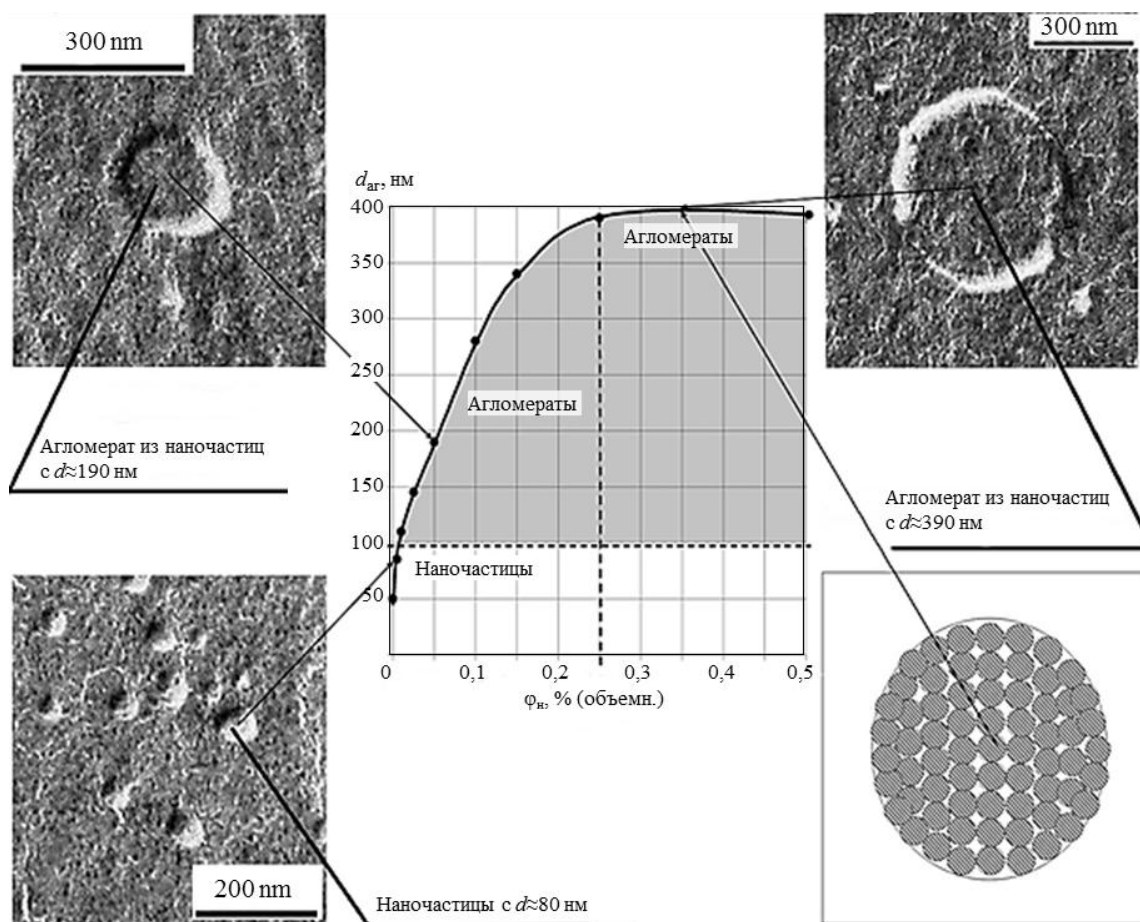


Рис. 2. Зависимость размера агломератов из наночастиц белой сажи марки БС-50 в неотвержденном эпоксидном олигомере марки DER-330 и микрофотографии морфологии структуры отвержденных эпоксинаноккомпозитов от концентрации нанонаполнителя

На рис. 3 приведены зависимости ударной вязкости эпоксинаноккомпозитов на основе ЭО марки DER-330 с наночастицами белой сажи марок БС-50, БС-100 и БС-120 от концентрации и диаметра дискретных включений.

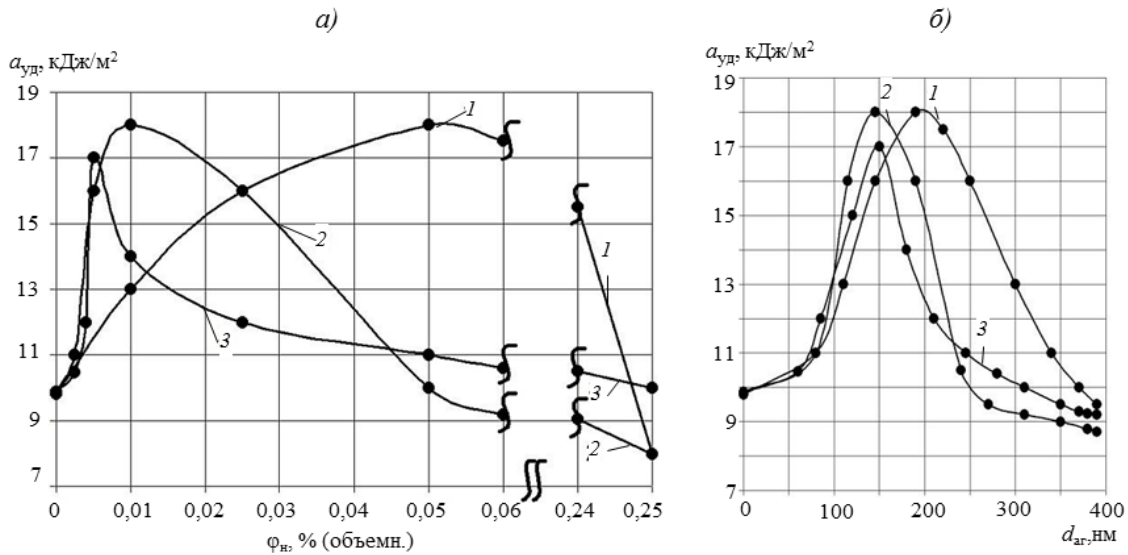


Рис. 3. Зависимость ударной вязкости систем DER-330+ГЭТА+нанонаполнитель от концентрации (а) и диаметра агломератов из наночастиц (б) на основе диоксида кремния марок БС-50 (1), БС-100 (2) и БС-120 (3)

Как показано на рис. 3, при распределении наночастиц в структуре эпоксинанокомпозиата на наноуровне (до 100 нм) его ударная вязкость практически не отличается от $\alpha_{уд}$ эпоксидного полимера.

Показано, что максимальное значение ударной вязкости эпоксинанокомпозиатов достигается при образовании в структуре полимерной матрицы агломератов из наночастиц оптимального размера $\sim(150-200)$ нм, что хорошо коррелирует с данными, представленными в научно-технической литературе по ударопрочным АБС-пластикам [12]. Необходимо отметить, что максимум значений $\alpha_{уд}$ у эпоксинанокомпозиатов с БС-50 достигается при формировании агломератов диаметром ~ 190 нм (рис. 3, б), в то время как при введении БС-100 и БС-120 – при ~ 150 нм. Дальнейшее увеличение размеров агломератов сопровождается снижением значений ударной вязкости.

Таким образом, для повышения ударной вязкости эпоксинанокомпозиатов нет необходимости распределять наночастицы в олигомере и полимерной матрице до их начального размера (на наноуровне – менее 100 нм), так как повышение стойкости к ударным нагрузкам наблюдается только при формировании агломератов из наночастиц размером 150–200 нм.

В результате этого возникает резонный вопрос о целесообразности использования наночастиц для повышения комплекса физико-механических характеристик эпоксидных матриц. Поскольку оптимальные размеры дискретных включений для повышения прочностных свойств эпоксидной матрицы составляют 150–200 нм, то, вероятно, следует использовать более дешевые ультрадисперсные частицы такого же размера $\sim(150-200)$ нм – например, частицы ПКВ, которые менее склонны к агломерации при формировании структуры ПКМ.

Поскольку в современной научно-технической литературе не приведены данные по сравнительному анализу влияния агломератов из наночастиц оптимального размера (150–200 нм) и ультрадисперсных сплошных частиц одинаковой с ними химической природы и размера на свойства эпоксидных композиционных материалов, то подобное исследование, без сомнения, представляет не только теоретический, но и практический интерес.

Для того чтобы подтвердить наличие дискретных включений агломератов из наночастиц белой сажи марки БС-120 и ультрадисперсных частиц пылевидного кварца марки «А» (~150 нм) использовали метод электронной микроскопии (рис. 3 и 4).

На рис. 4 приведена микрофотография структуры эпоксинаноконкомпозита на основе ЭО марки DER-330 и белой сажи марки БС-120 с агломератами оптимального размера (~150 нм) и схема взаимодействия микротрещины с агломератом из наночастиц в эпоксидной матрице. Установлено, что агломераты из наночастиц белой сажи диаметром ~150 нм имеют форму, близкую к сферической, и состоят из плотноупакованных шарообразных наночастиц (~250 шт.) с начальным размером 20 нм.

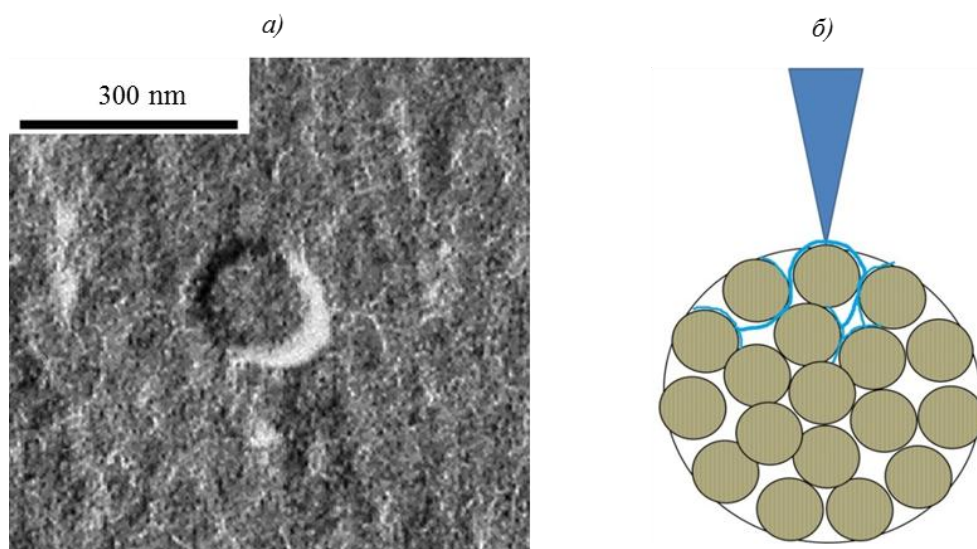


Рис. 4. Эпоксинаноконкомпозит на основе DER-330+ТЭТА+БС-120: микрофотография структуры (а) и схема прорастания трещины в присутствии агломератов из наночастиц белой сажи марки БС-120 в эпоксидной матрице (б)

На рис. 5 приведены структура эпоксидного полимера, модифицированного монолитными ультрадисперсными частицами пылевидного кварца марки «А» (диаметр ~150 нм) и схема прорастания трещины в ПКМ.

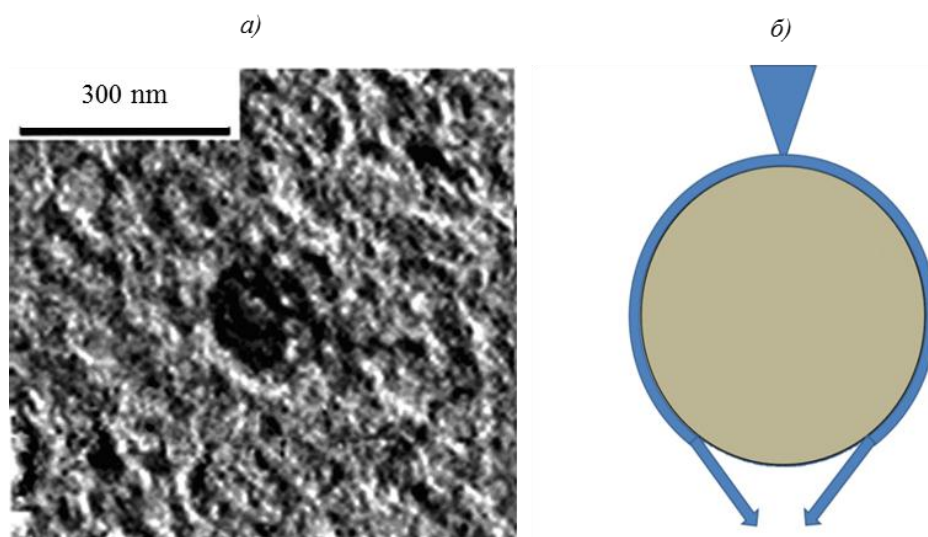


Рис. 5. Полимерный композиционный материал на основе эпоксидного олигомера марки DER-330 и пылевидного кварца марки «А»: микрофотография структуры (а) и схема взаимодействия трещины в присутствии ультрадисперсных частиц пылевидного кварца (б)

Как было показано на рис. 4, б и 5, б, механизм распространения и взаимодействия вершины микротрещины с дисперсными включениями разного строения (агломерат и монолитная частица) в эпоксиполимере имеет существенные отличия, что не может не оказывать влияния на физико-механические характеристики (в частности – ударную вязкость) подобных материалов.

На рис. 6 приведены зависимости ударной вязкости эпоксиполимеров, модифицированных наночастицами белой сажи марки БС-120 и ультрадисперсными частицами пылевидного кварца марки «А», от их содержания в композите.

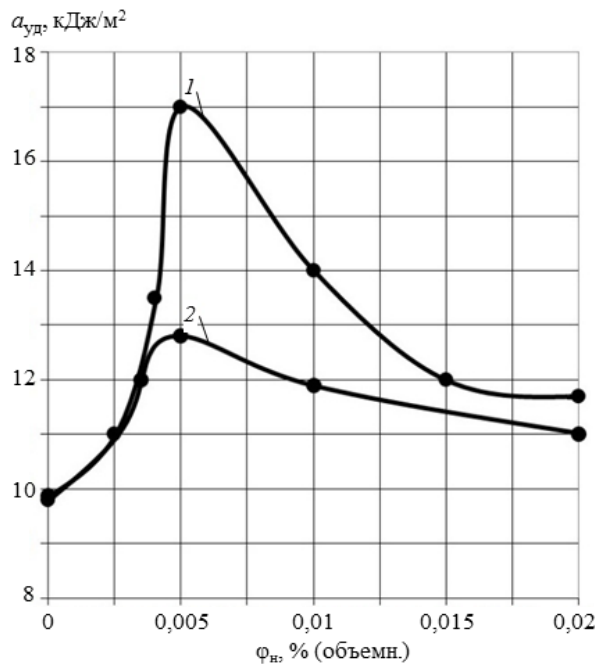


Рис. 6. Зависимость ударной вязкости ($\alpha_{уд}$) эпоксикомпозитов на основе DER-330 с агломератами диаметром 150 нм из наночастиц белой сажи марки БС-120 (1) и монолитных ультрадисперсных частиц пылевидного кварца диаметром ~150 нм (2) от их содержания

Обе зависимости имеют экстремальный характер с выраженными максимумами при концентрации 0,005% (объемн.) модификатора. Размер агломератов из наночастиц белой сажи при данной концентрации составляет ~150 нм, что соответствует размеру ультрадисперсных частиц пылевидного кварца. Однако при введении в полимерную матрицу наночастиц белой сажи марки БС-120 ударная вязкость возрастает в ~2 раза (кривая 1), в то время как при использовании частиц ПКВ – не более чем на 20–25% (кривая 2) при той же концентрации (0,005% (объемн.)).

Столь значимая разница в эффекте, оказываемом на величину $\alpha_{уд}$ эпоксидных систем, модифицированных белой сажей и пылевидным кварцем, вероятнее всего, связана с отличающимися друг от друга механизмами развития микротрещин в полимерной матрице.

При введении БС-120 происходит формирование агломератов (рис. 3, б), состоящих их множества наночастиц диаметром ~20 нм, которые могут являться релаксаторами напряжений. Происходит также образование ориентированных гранично-фазовых структур. Комплексное влияние данных факторов тормозит развитие микротрещин в полимерной матрице, в результате чего происходит вязкое разрушение эпоксинано-композита.

Незначительное увеличение значения $a_{уд}$ для ПКМ, наполненного монолитными частицами пылевидного кварца (на ~20–25%), связано с развитием микротрещин в зоне концентрации наибольших напряжений по границе раздела фаз «дискретное включение–полимерная матрица».

В данной работе впервые экспериментально показано, что для эффективного повышения физико-механических характеристик эпоксидных систем целесообразнее использовать наночастицы, формирующие агломераты оптимальных размеров, чем ультрадисперсные частицы того же размера и химической природы.

Необходимо отметить, что эпоксинаноконкомпозиты с твердыми дискретными включениями обладают значительным преимуществом перед ударопрочными пластиками, включающими эластичные частицы каучуков [9–12], которое заключается в том, что при повышении ударной вязкости (в ~2 раза) происходит одновременное увеличение прочности (в ~1,5 раза) и модуля упругости (в ~2,5 раза) при сжатии [8, 12, 6].

Заключения

Впервые представлены результаты исследований влияния агломератов из наночастиц (белая сажа БС-120) и монолитных частиц (пылевидный кварц марки «А») одинаковой химической природы (SiO_2) и размера (~150 нм) на структуру и ударную вязкость эпоксидных полимерных матриц.

Показано, что в ходе химической реакции отверждения (при заданных технологических параметрах) и при формировании трехмерной пространственной сетки эпоксиполимеров размеры агломератов из наночастиц практически не изменяются.

Установлено, что агломераты из наночастиц белой сажи БС-120 диаметром ~150 нм (концентрация наночастиц ~0,005% (объемн.)) приводят к повышению ударной вязкости эпоксинаноконкомпозитов на ~200%, а монолитные ультрадисперсные частицы пылевидного кварца с диаметром частиц ~150 нм при той же концентрации – всего на 20–25%.

Таким образом, доказано, что для эффективного повышения физико-механических характеристик эпоксидных систем целесообразнее использовать наночастицы, формирующие агломераты оптимальных размеров, чем ультрадисперсные частицы того же размера и химической природы.

Благодарности

Авторы выражают благодарность д.х.н., профессору А.Е. Чалых и сотрудникам лаборатории структурно-морфологических исследований ИФХЭ им. А.Д. Фрумкина за помощь в исследовании структуры эпоксинаноконкомпозитов.

ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. 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. С. 28–46.
3. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения // Защита и безопасность. 2014. №4. С. 28–29.
4. Каблов Е.Н., Соловьянич Л.В., Кондрашов С.В., Юрков Г.Ю. и др. Электропроводящие гидрофобные полимерные композиционные материалы на основе окисленных углеродных нанотрубок, модифицированных теломерами тетрафторэтилена // Российские нанотехнологии. 2016. Т. 11. №12. С. 91–97.

5. Кондрашов С.В., Шашкеев К.А., Попков О.В., Соловьянчик Л.В. Перспективные технологии получения функциональных материалов конструкционного назначения на основе нанокompозитов с УНТ (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2016. №3 (39). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 02.04.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-3-7-7.
6. Ларионов С.А., Деев И.С., Петрова Г.Н., Бейдер Э.Я. Влияние углеродных наполнителей на электрофизические, механические и реологические свойства полиэтилена // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2013. №9. Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 02.04.2019).
7. Раскутин А.Е. Российские полимерные композиционные материалы нового поколения, их освоение и внедрение в перспективных разрабатываемых конструкциях // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 349–367. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-349-367.
8. Пыхтин А.А. Высокотехнологичные эпоксидные нанодисперсии и нанокompозиты с регулируемой структурой и комплексом свойств: дис. ... канд. техн. наук. М., 2017. 125 с.
9. Ajayan P.M., Linda S., Schadler L.S., Braun P.V. Nanocomposite Science and Technology. Wiley-VCH, 2003. 236 p.
10. Пол Д., Бакнелл К. Полимерные смеси. СПб.: Научные основы и технологии, 2009. Т. II: Функциональные свойства. Пер. с англ. / под ред. В.Н. Кулезнева. 606 с.
11. Трофимов Н.Н., Канович М.З. Прочность и надежность композитов. М.: Наука, 2014. 422 с.
12. Кулезнев В.Н. Смеси и сплавы полимеров. СПб.: Научные основы и технологии, 2013. 216 с.
13. Мир материалов и технологий. Полимерные нанокompозиты / под ред. Ю. Винг Май, Ю. Жонг-Жен. М: Техносфера, 2011. 688 с.
14. Мараховский П.С., Кондрашов С.В., Акатенков Р.В. и др. О модификации теплостойких эпоксидных связующих углеродными нанотрубками // Вестник МГТУ им. Н.Э Баумана. Сер.: Машиностроение. 2015. №2. С. 118–127.
15. Кахраманов Н.Т., Азизов А.Г., Осипчик В.С., Мамедли У.М., Арзуманова Н.Б. Наноструктурированные композиты и полимерное материаловедение // Пластические массы. 2016. №1–2. С. 49–57.
16. Пыхтин А.А., Симонов-Емельянов И.Д. Технологические свойства нанодисперсий на основе эпоксидного олигомера марки DER-330 и белой сажи БС-50 // Тонкие химические технологии. 2016. Т. 11. №4. С. 63–67.
17. Кленин В.И., Щеголев С.Ю., Лаврушин В.И. Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем. Саратов: Изд-во Саратовского ун-та. 1977. 177 с.
18. Лукьянович В.М. Электронная микроскопия в физико-химических исследованиях. М.: Изд-во АН СССР, 1960. С. 90–116.