

УДК 678.747.2

Е.Н. Каблов¹, М.И. Валеева¹, И.В. Зеленина¹, В.В. Хмельницкий¹, В.М. Алексахин¹

УГЛЕПЛАСТИКИ НА ОСНОВЕ БЕНЗОКСАЗИНОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ – ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-1-68-77

Приводятся результаты исследований препрегов и углепластиков, при изготовлении которых в качестве связующих использованы олигомерные бензоксазины с различным соотношением моно- и диаминов в системе – класс полимерных смол, сочетающих лучшие свойства эпоксидных и фенолформальдегидных смол. Исследованы реакционная активность препрегов, в том числе после длительного хранения, и свойства углепластиков. Увеличение количества диамина позволяет увеличить температуру стеклования со 151 до 220 °С, что приводит к увеличению теплостойкости материала. Углепластики на основе олигомерных бензоксазинов обладают достаточно высоким уровнем прочностных свойств и сохраняют не менее 80% механических свойств при повышенных температурах испытаний, имеют низкое водо- и влагопоглощение, устойчивы к воздействию влаги.

Ключевые слова: бензоксазины, бензоксазиновые олигомеры, препреги, углепластики.

E.N. Kablov¹, M.I. Valueva¹, I.V. Zelenina¹, V.V. Khmelnitskiy¹, V.M. Aleksashin¹

CARBON PLASTICS BASED ON BENZOXAZINE OLIGOMERS – PERSPECTIVE MATERIALS

Presents the results of studies of prepregs and carbon plastics, in the manufacture of which oligomeric benzoxazines with different ratios of mono and diamines in the system were used as binders: this class of polymer resins combines the best properties of epoxy and phenol formaldehyde resins. The reaction activity of prepregs was studied, including after long-term storage, and the properties of carbon plastics. An increase in the amount of diamine allows one to increase the glass transition temperature from 151 to 220 °C, which leads to an increase in the heat resistance of the material. CFRPs based on oligomeric benzoxazines have a sufficiently high level of strength properties and retain at least 80% of their mechanical properties at elevated test temperatures; have low water and moisture absorption and are resistant to moisture.

Keywords: benzoxazines, benzoxazine oligomers, prepregs, carbon composites.

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

Введение

Важнейшей стратегической задачей российской промышленной политики является разработка и производство отечественных перспективных изделий и конкурентоспособной техники различного назначения. Для обеспечения технологической независимости производства и конкурентоспособности изделий различного назначения, в том числе изделий авиационной техники, на мировом рынке требуются все новые, улучшенные полимерные композиционные материалы (ПКМ) [1, 2].

К конструкционным ПКМ традиционно предъявляется комплекс требований, заключающийся в сочетании низкой плотности, термостойкости и высоких механических

свойств. К особо ответственным деталям из этих материалов предъявляются требования по сохранению данных свойств в допустимых пределах в условиях эксплуатации, в том числе в неблагоприятных климатических условиях [3].

При разработке нового ПКМ целью является выбор не только армирующего наполнителя, но и связующего, характеристики которого будут удовлетворять всем необходимым требованиям. В связи с этим постоянно проводится поиск новых полимерных матриц, которые будут обладать требуемым набором свойств [4–6]. Еще одним фактором, характеризующим перспективность разрабатываемого ПКМ, является жизнеспособность используемого связующего и препрега на его основе. Другими немаловажными факторами при разработке новых связующих являются доступность и невысокая стоимость сырья, используемого для синтеза, а также наличие сырьевой базы в России.

В последнее десятилетие за рубежом усиленно развивается новый класс термоактивных соединений, представляющий особый тип аминифенолформальдегидных смол, – бензоксазины [7–9]. Основным сырьем для синтеза бензоксазинов и их производных являются фенолы и амины различного строения и функциональности. Некоторые мономеры в достаточном количестве производятся в России и цена их сравнительно невелика.

Бензоксазиновые системы характеризуются прочностью на уровне эпоксидных связующих, при этом рабочая температура находится на уровне бисмалеинимидных систем, что может обеспечить высокую конкурентоспособность бензоксазинов применяемым в настоящее время классам полимерных связующих [7].

За прошедшее время за рубежом синтезировано большое количество различных бензоксазиновых смол, многие из которых нашли применение в промышленности [10]. Достоинствами бензоксазиновых связующих являются: отсутствие летучих при отверждении, высокая механическая прочность, высокая температура стеклования отвержденной матрицы; близкие к нулю усадка/расширение при отверждении, низкое водопоглощение, стойкость к химически агрессивным средам и УФ-излучению, высокий коксовый остаток при термодеструкции, высокий уровень пожарной безопасности, возможность сополимеризации с другими мономерами (например, эпоксидными смолами) [11].

В данной статье представлены и обсуждаются первые результаты, полученные во ФГУП «ВИАМ», в области исследования возможности создания связующих и углепластиков на основе бензоксазиновых олигомеров.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 13. «Полимерные композиционные материалы (ПКМ)» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

Материалы и методы

Материалы для исследований

В данной работе для опробования в качестве связующих при изготовлении углепластиков синтезированы бензоксазины на основе бисфенола А (4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропан) с различным соотношением моно- и диаминов в системе. В качестве моноамина (А) использовали анилин, а в качестве диамина – 4,4'-диаминодифенилметан (DDM). Бензоксазиновые олигомеры синтезировали в трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, обратным холодильником и термометром. В колбу засыпали бисфенол А и параформ, а затем заливали толуол и этанол. Систему нагревали до 60 °С и с помощью капельной воронки добавляли смесь анилина и DDM в различных соотношениях, %: 100/0 (В-0), 70/30 (В-30), 50/50 (В-50) и 30/70 (В-70).

Синтез проводили в течение 5 ч при температуре 100 °С с удалением выделяющейся воды. После окончания синтеза раствор олигомера промывали 0,1 М раствором NaOH для удаления непрореагировавших компонентов, а оставшийся растворитель отгоняли на роторном испарителе.

Для изготовления препрегов из синтезированных олигомеров готовили 50%-ные растворы в ацетоне. В качестве армирующего наполнителя при изготовлении препрегов и углепластиков на их основе выбрана равнопрочная углеродная ткань марки ВТкУ-2.200 из волокна SYT45-3К с поверхностной плотностью 200 ± 5 г/м² (ТУ1-595-11-1615–2016) производства ФГУП «ВИАМ». Изготовление препрегов осуществляли методом ручной пропитки из 50%-ных растворов с последующей сушкой. Из препрегов на основе синтезированных бензоксазиновых олигомеров и углеродной ткани ВТкУ-2.200 изготовлены углепластики.

Оборудование и методы исследований

Определение содержания связующего в препрегах проводили по ГОСТ Р 56796–2015.

Процессы отверждения связующего в препреге исследованы методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термомеханического анализа (ТМА). Определение реакционной способности связующих в препреге (температурный интервал и тепловой эффект процесса отверждения) проводили в условиях динамического нагрева со скоростью 10 °С/мин. Определение температуры и времени гелеобразования связующего в препрегах проводили при воздействии на образец сжимающей нагрузки с переменной частотой 1 Гц в интервале температур от 20 до 280 °С в динамической воздушной среде при скорости продувки 50 мл/мин.

Определение температуры стеклования отвержденных образцов углепластиков проводили на приборе динамического механического анализа Netzsch DMA 242C (Германия) с использованием держателя образца для трехточечного изгиба с базовой длиной 40 мм при частоте приложения нагрузки 1 Гц в режиме постоянной амплитуды (20 мкм) в атмосфере синтетического воздуха (80 мл/мин) при скорости нагревания 5 К/мин.

Плотность углепластиков определяли методом гидростатического взвешивания по ГОСТ 15139–80.

Определение упруго-прочностных свойств углепластиков проводили в соответствии с ГОСТ 25.602–80 (прочность при сжатии) и ГОСТ 25.604–82 (прочность и модуль упругости при статическом изгибе).

Тепловлажностное воздействие на углепластики осуществляли в соответствии с ГОСТ Р 56796–2015 в климатической камере Climats (Франция) по режиму: температура 60 °С и относительная влажность $\varphi=85\%$. Образцы также выставляли на водопоглощение при погружении в воду при комнатной температуре в эксикаторе. В процессе экспозиции определяли изменение массы образцов, вызванное влаго- и водопоглощением в данных условиях. Влаго- и водопоглощение образцов определяли гравиметрическим методом на аналитических весах и рассчитывали по формуле

$$X = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100\%,$$

где X – массовая доля влаги, поглощенная материалом в условиях экспозиции, %; m_1 – исходная масса образца до выставления на экспозицию, г; m_2 – масса образца после воздействия воды или тепловлаги, г.

Вязкость олигомерных образцов бензоксазинов определяли на вискозиметре Брукфильда с системой конус-плита САР 2000+Н. Измерения вязкости проводили при постоянной скорости вращения конуса в изотермическом режиме. Сущность метода состоит в регистрации момента сопротивления вращению конуса вискозиметра с испытываемым материалом при одинаковой скорости вращения конуса и при различных температурах. Методика выполнения измерений предназначена для определения вязкости полимеров в диапазоне от 50 до 25000 мПа·с. Полученные данные обрабатывали в программе Carcalc V3.0 Build 20-1.

Результаты и обсуждение

При разработке ПКМ на основе новых связующих или при исследовании возможности использования в качестве связующих для ПКМ полимеров (термореактивных полимерных соединений) новых классов следует оценить, насколько эффективно будет их применение. Для этого необходимо исследовать взаимодействие армирующего наполнителя с разрабатываемой полимерной матрицей, оценить термостойкость и уровень свойств разрабатываемых материалов, а также устойчивость к воздействию эксплуатационно-климатических факторов.

Экспериментальным путем для опробования в качестве связующих для углепластиков выбраны бензоксазиновые олигомеры с соотношением моноамина к диамину, %: 100/0 (В-0), 70/30 (В-30), 50/50 (В-50) и 30/70 (В-70). Для упрощения изготовления препрегов применена растворная технология. Препреги углепластиков, полученные при пропитке углеродной ткани ВТкУ-2.200 растворами образцов бензоксазинов В-0, В-30, В-50, после удаления растворителя оставались эластичными и легко выкладывались. С увеличением содержания диамина резко снижается стабильность ацетонового раствора – так, раствор В-70 оставался стабилен в течение 3 ч, после чего основной компонент начинал осаждаться, а препрег на основе композиции В-70 при удалении растворителя становился жестким. Олигомеры с большим содержанием диамина в ацетоне нерастворимы.

При дальнейших разработках бензоксазиновых связующих можно будет осуществить переход от связующих, используемых в виде растворов, к расплавленным связующим. Это позволит перейти от высокотоксичной растворной технологии к более технологичной и экологически безопасной расплавленной технологии изготовления препрегов. Динамическая вязкость расплавов используемых бензоксазиновых олигомеров подтверждает возможность использования композиций в виде расплавов. График изменения динамической вязкости в зависимости от температуры представлен на рис. 1.

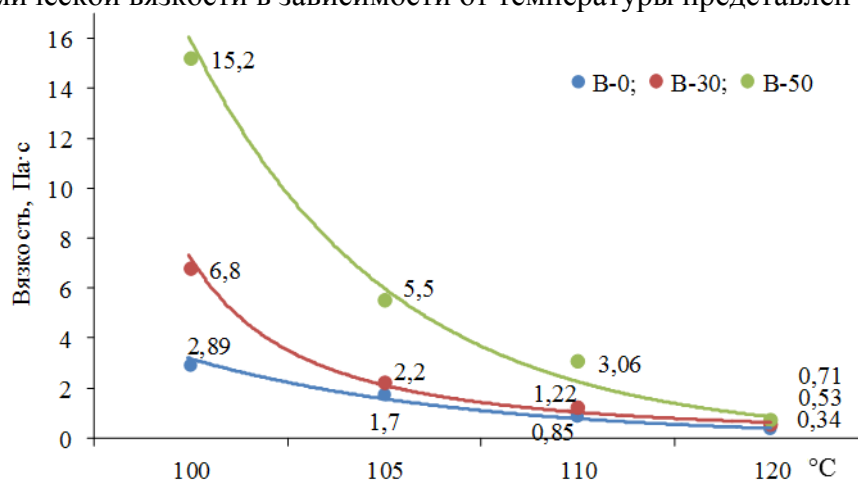


Рис. 1. Динамическая вязкость расплавов олигомерных бензоксазинов

Значения вязкости расплавов бензоксазиновых олигомеров зависят как от температуры, так и от соотношения амина и диамина: с увеличением содержания диамина вязкость расплава возрастает.

Для оценки взаимодействия армирующего наполнителя с разрабатываемой полимерной матрицей и разработки режимов формования наиболее широко используются методы термического анализа [12, 13]. После удаления растворителя препреги исследовали методами термического анализа. Параметры реакционной активности олигомера в препреге исследовали методом ДСК. В табл. 1 приведены параметры реакционной активности бензоксазиновых олигомеров в препрегах. Поскольку образцы препрега на основе бензоксазиновых олигомеров несколько отличались друг от друга по реакционной способности, было необходимо провести корректировку базового режима формования. Для определения времени и температуры подачи давления препрега исследовали методом ТМА. Определение температуры гелеобразования проводили в режиме динамического нагрева. Время гелеобразования определяли по температурной зависимости комплексного модуля упругости пакета с образцом препрега от продолжительности нагревания при постоянной температуре, выбранной для каждого варианта бензоксазинового олигомера. Параметры гелеобразования приведены в табл. 1. Подробное описание исследования методами термического анализа используемых бензоксазиновых олигомеров и препрегов на их основе, а также выбор режимов формования приводятся в работе [14].

Таблица 1

Параметры реакционной активности бензоксазиновых олигомеров в препрегах

Параметры реакции отверждения	Значения параметров для препрега на основе композиции			
	В-0	В-30	В-50	В-70
Содержание связующего, %	53,45	54,26	49,31	39,4
Температура начала активной реакции, °С	232,9	231,9	233,7	231,9
Температура максимума реакции, °С	247,0	245,6	246,4	247,0
Тепловой эффект ΔH , Дж/г	112	112	108	75
Тепловой эффект в пересчете на 100% связующего ΔH_{100} , Дж/г	210	231	228	182
Параметры гелеобразования олигомера в препреге				
Температура, °С	200	180	180	180
Время, мин	16,4	30,2	27,2	18,2

Методом прямого прессования из препрегов изготовлены углепластики и определены их температура стеклования (рис. 2) и физико-механические свойства.

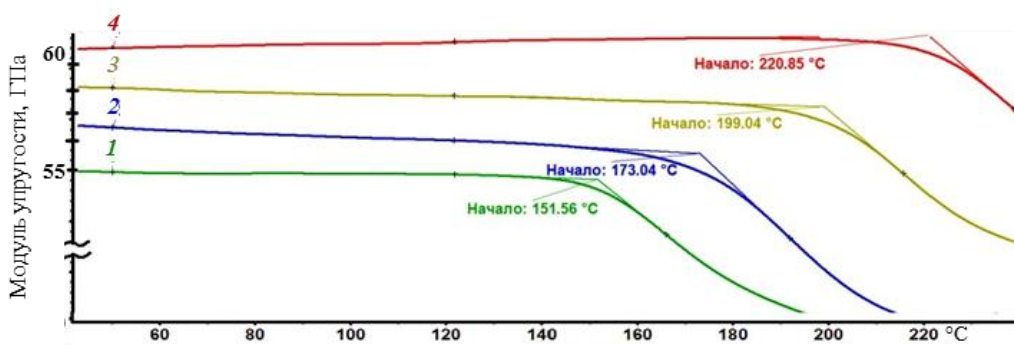


Рис. 2. Температура стеклования (по модулю упругости) углепластиков на основе бензоксазиновых композиций В-0 (1), В-30 (2), В-50 (3) и В-70 (4)

Анализируя данные по температуре стеклования углепластиков (рис. 2), видно, что с введением и последующим увеличением количества диаминодифенилметана (от В-0 до В-70) наблюдается увеличение температуры стеклования на 46% – она повышается со 151 до 220 °С, что приводит к увеличению теплостойкости материала. Исходя из полученных данных, выбрана температура испытаний углепластиков при повышенной температуре: на ~20 °С ниже температуры стеклования. В табл. 2 приведены физические и упруго-прочностные свойства углепластиков на основе бензоксазиновых олигомеров.

Таблица 2

Свойства углепластиков на основе бензоксазиновых олигомеров

Углепластик на основе композиции	Температура испытания, °С	Плотность, г/см ³	Прочность при статическом изгибе, МПа	Модуль упругости при статическом изгибе, ГПа	Прочность при сжатии, МПа
В-0	20	1,525	720	63	390
	130		480	58	–
В-30	20	1,526	770	60	500
	150		700	57	–
В-50	20	1,548	880	62	470
	180		710	60	–
В-70	20	1,542	720	63	560
	200		670	63	–

Из приведенных данных видно, что сохранение прочности при выбранной температуре испытаний для углепластиков на основе композиций В-30, В-50 и В-70 составляет 80–94%. Композиция В-0 представляет наименьший интерес, так как углепластик на ее основе обладает наименьшей теплостойкостью и более низким уровнем сохранения свойств (66%) при выбранной температуре в ряду исследуемых композиций. Для дальнейших исследований использовали углепластики на основе композиций В-30, В-50 и В-70.

Углепластики также исследовали на водопоглощение. На рис. 3 приведены данные по водопоглощению углепластиков в течение 3 мес.

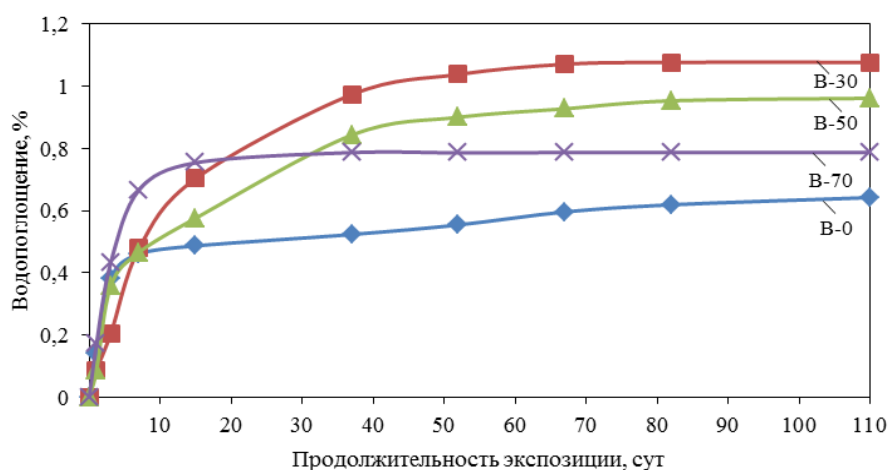


Рис. 3. Водопоглощение углепластиков на основе бензоксазиновых композиций при комнатной температуре

Видно, что углепластики на основе бензоксазиновых полимерных связующих в целом имеют низкое водопоглощение. При этом величина и скорость водопоглощения различаются в зависимости от состава исследуемой композиции: наименьшим

значением водопоглощения (0,64%) характеризуется углепластик на основе композиции В-0, наибольшим (1,07%) – углепластик на основе композиции В-30.

Одним из параметров при оценке возможности применения того или иного материала в различных конструкциях является устойчивость к воздействию эксплуатационно-климатических факторов. Наиболее значимыми климатическими факторами, влияющими на прочностные характеристики ПКМ, являются повышенная температура и относительная влажность воздуха. Недостаточная устойчивость материалов к воздействию внешних факторов может привести к снижению их прочностных характеристик за время эксплуатации изделия [15–18]. При разработке связующих нового класса следует оценить устойчивость углепластиков на их основе не только к воздействию влаги (водо- и влагопоглощение), но и к совместному воздействию повышенной температуры и влажности воздуха, поэтому образцы углепластиков на основе композиций В-30, В-50 и В-70 выставляли на экспозицию в климатическую камеру.

В табл. 3 приведены свойства углепластиков на основе бензоксазиновых олигомеров после 2 мес экспозиции в климатической камере при температуре 60 °С и относительной влажности $\phi=85\%$, а на рис. 4 – кривые влагопоглощения в процессе экспозиции.

Таблица 3

Свойства углепластиков на основе бензоксазиновых олигомеров после 2 мес экспозиции в климатической камере

Углепластик на основе композиции	Температура испытания, °С	Прочность при статическом изгибе		Модуль упругости при статическом изгибе		Влагопоглощение, %
		МПа	сохранение значения, %	ГПа	сохранение значения, %	
В-30	20	610	79	60,4	97	0,67
	150	460	66	56,0	92	
В-50	20	680	77	61,4	100	0,67
	180	510	74	55,2	91	
В-70	20	670	93	62,8	96	0,63
	200	590	88	61,0	100	

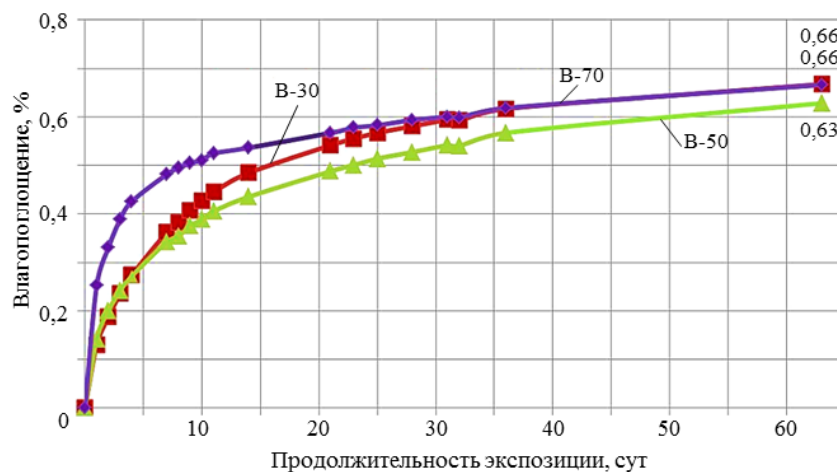


Рис. 4. Влагопоглощение углепластиков в процессе экспозиции в климатической камере при температуре 60 °С и относительной влажности $\phi=85\%$

Полученные данные свидетельствуют об устойчивости углепластиков на основе бензоксазиновых олигомеров к влаге – низкое влагопоглощение (0,63–0,66%) и достаточно высокий уровень сохранения свойств после 2 мес экспозиции в климатической

камере: 77–93% – при комнатной температуре и 66–88% – при повышенных температурах испытаний.

При выборе связующих для композиционных материалов (в частности, для углепластика) предпочтение при прочих равных характеристиках, как правило, отдается композициям, обеспечивающим достаточно длительное хранение полуфабрикатов (препрегов). Из научно-технических литературных данных известно, что бензоксазиновые связующие способны достаточно длительно храниться при комнатной температуре [11, 19]. Препреги на основе композиций В-30 и В-50 были герметично упакованы и заложены на хранение при комнатной температуре. После 4 мес хранения препреги исследовали методами термического анализа, а также из них изготовили углепластики и исследовали их свойства.

На рис. 5 приведены данные времени гелеобразования композиций В-30 и В-50 в препрегах углепластиков в исходном состоянии и после 4 мес хранения при комнатной температуре. Испытания проводили при изотермическом нагреве при температуре 180 °С.

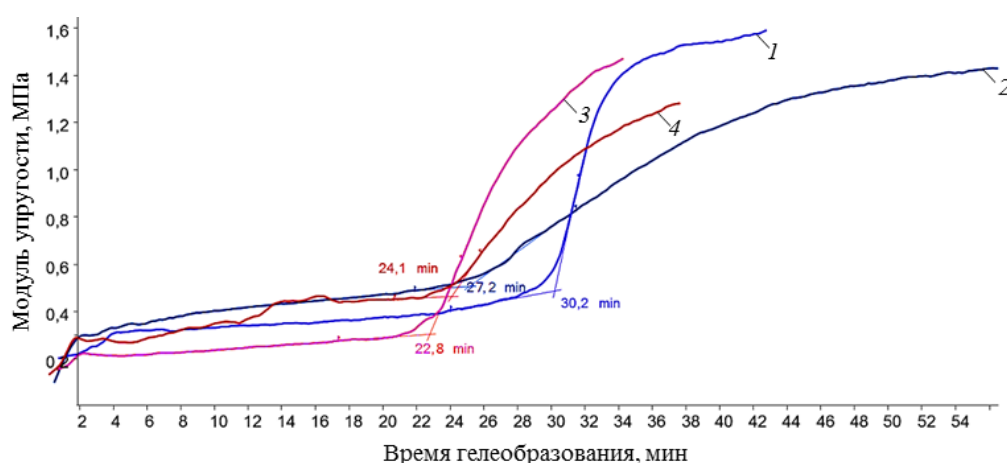


Рис. 5. Изотермы динамического модуля упругости образцов препрегов углепластиков на основе композиций В-30 (1, 3) и В-50 (2, 4) в исходном состоянии (1, 2) и после 4 мес хранения при комнатной температуре (3, 4)

Препрег на основе композиции В-50 более стабилен в процессе хранения – время гелеобразования при температуре 180 °С сократилось всего на 3 мин (с 27,2 до 24,1 мин), тогда как для композиции В-30 сокращение времени гелеобразования составило 7,4 мин (с 30,2 до 22,8 мин), что связано с различным соотношением амина и диамина в системе.

Свойства углепластиков на основе препрегов, хранившихся при комнатной температуре в течение 4 мес, приведены в табл. 4.

Таблица 4

Свойства углепластиков после 4 мес хранения препрега

Углепластик на основе композиции	Температура испытания, °С	Массовая доля связующего, %	Плотность, г/см ³	Прочность при статическом изгибе, МПа	Модуль упругости при статическом изгибе, ГПа
В-30	20	33,5	1,539	800	61
	150			710	58
В-50	20	34,1	1,544	860	63
	180			720	60

Полученные результаты свидетельствуют о том, что препреги на основе композиций В-30 и В-50 после 4 мес хранения при температуре 20–23 °С сохраняют способность к переработке, а углепластики на их основе сохраняют как уровень прочности и модуля упругости при статическом изгибе, так и уровень сохранения этих свойств при повышенных температурах.

Заключения

В ходе работы изготовлены образцы углепластиков и исследованы их физико-механические и термомеханические свойства. Показана возможность направленного регулирования структуры и свойств как олигомерных бензоксазинов, так и углепластиков на их основе с помощью изменения соотношения аминов в смеси. Установлено что, увеличение количества диамина позволяет повысить температуру стеклования на 46%.

Углепластики на основе олигомерных бензоксазинов обладают достаточно высоким уровнем прочностных свойств и сохраняют не менее 80% механических свойств при повышенных температурах испытаний, устойчивы к воздействию тепла и влаги, а препреги для их изготовления могут длительное время храниться при комнатной температуре.

Результаты работы будут использованы для разработки связующих на базе полученных бензоксазиновых олигомеров и углепластиков на их основе.

Благодарности

Благодарим сотрудников ФГУП «ВИАМ» к.х.н. М.А. Хаскова за определение температуры стеклования углепластиков и к.т.н. Е.О. Валева за проведение работ по климатическому старению углепластиков.

Библиографический список

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. Из чего сделать будущее? Материалы нового поколения, технологии их создания и переработки – основа инноваций // *Крылья Родины*. 2016. №5. С. 8–18.
3. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Кротов А.С., Кириллов В.Н. Климатическое старение композиционных материалов авиационного назначения. III. Значимые факторы старения // *Деформация и разрушение материалов*. 2011. №1. С. 34–40.
4. Каблов Е.Н., Чурсова Л.В., Бабин А.Н., Мухаметов Р.Р., Панина Н.Н. Разработки ФГУП «ВИАМ» в области расплавных связующих для полимерных композиционных материалов // *Полимерные материалы и технологии*. 2016. Т. 2. №2. С. 37–42.
5. Гращенков Д.В. Стратегия развития неметаллических материалов, металлических композиционных материалов и теплозащиты // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 264–271. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-264-271.
6. Раскутин А.Е. Стратегия развития полимерных композиционных материалов // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 344–348. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-344-348.
7. Хмельницкий В.В., Шимкин А.А. Высокомолекулярные бензоксазины – новый тип высокотемпературных полимерных связующих (обзор) // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн.* 2019. №2 (74). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 20.10.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-2-43-57.
8. Ghosh N., Kiskan B., Yagci Y. Polybenzoxazines – new high performance thermosetting resins: synthesis and properties // *Progress in Polymer Science*. 2007. Vol. 32. P. 1344–1391.

9. Yagci Y., Kiskan B., Gosh N. Recent advancement on polybenzoxazines – A newly developed high performance thermoset // *Journal Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*. 2009. Vol. 47. P. 5565–5576.
10. Kiskan B., Ghosh N., Yagci Y. Polybenzoxazine-based composites as high-performance materials // *Polymer International*. 2011. Vol. 60. P. 167–177.
11. Ishida H., Froimowicz P. *Advanced and Emerging Polybenzoxazine Science and Technology*. Netherlands: Elsevier, 2017. 1126 p.
12. Мельников Д.А., Хасков М.А., Гусева М.А., Антюфеева Н.В. К вопросу о разработке режимов прессования слоистых ПКМ на основе препрегов // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн.* 2018. №2 (62). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 20.10.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-2-9-9.
13. Антюфеева Н.В., Алексашин В.М. Применение методов термического анализа для определения показателей технологических и эксплуатационных свойств материалов // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2017. №1. С. 55–64.
14. Алексашин В.М., Зеленина И.В., Хмельницкий В.В., Шимкин А.А. Термоаналитическое исследование влияния углеродного наполнителя на реакцию способность олигомеров с бензоксазиновыми циклами в основной цепи // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2020. №3 (в печати).
15. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Системный анализ влияния климата на механические свойства полимерных композиционных материалов по данным отечественных и зарубежных источников (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. №2 (51). С. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-47-58.
16. Валеваин Е.О., Шведкова А.К., Бухаров С.В. Роль тепловлажностных испытаний при разработке новых полимерных композиционных материалов // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2016. Т. 82. №2. С. 28–32.
17. Николаев Е.В., Кириллов В.Н., Скирта А.А., Гращенко Д.В. Исследование закономерностей влагопереноса и разработка стандарта по определению коэффициента диффузии и предельного влагосодержания для оценки механических свойств углепластиков // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. №3. С. 44–48.
18. Валеваин Е.О., Бухаров С.В., Кириллов В.Н., Мелехина М.И., Мараховский П.С. Исследование влагостойкости конструкционных стеклопластиков при лабораторных тепловлажностных испытаниях // *Пластические массы*. 2014. №1–2. С. 26–30.
19. Rimdusit S., Leingvachiranon C., Tiptipakorn S., Jubsilp C. Thermomechanical characteristics of benzoxazine-urethane copolymers and their carbon fiber-reinforced composites // *Journal of Applied Polymer Science*. 2009. Vol. 113. P. 3823–3830.