Влияние электрического поля на адгезионную прочность соединений «полимер – волокно». Создание методики измерений

The effect of an electric field on the adhesive strength of polymer-fiber joints. Creating a measurement methodology

А.Я. ГОРЕНБЕРГ¹, Ю.А. ГОРБАТКИНА¹, И.Ю. ГОРБУНОВА², В.Г. ИВАНОВА-МУМЖИЕВА¹, Р.А. КОРОХИН¹, Н.В. ЧЕРНОГИЛЬ² А.YA. GORENBERG¹, YU.A. GORBATKINA¹, I.YU. GORBUNOVA², V.G. IVANOVA-MUMZHIEVA¹, R.A. KOROKHIN¹, N.V. CHERNOGIL²

 1 Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук (ФИЦ ХФ РАН),

Москва, Россия

² Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
 ¹ N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics RAS (FRCCP RAS), Moscow, Russia
 ² Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

viva@chph.ras.ru kravchenkopolimer@gmail.com

Создана методика, позволяющая изучать влияние электрического поля на адгезионную прочность соединений «полимер – волокно». Предложены конструкции необходимых образцов и методика проведения процесса их «горячего» и «холодного» отверждения в присутствии электрического поля. На примере соединений «стальное волокно – эпоксидное связующее, наполненное нанотрубками» показана высокая чувствительность созданной методики.

Ключевые слова: соединения «полимер – волокно», электрическое поле, адгезионная прочность, изготовление и отверждение образцов, эпоксидное связующее, углеродные нанотрубки, стальные волокна, метод *pull-out*

A technique has been developed to study the effect of an electric field on the adhesive strength of polymer–fiber compounds. The designs of the necessary samples and the procedure of carrying out the process of their "hot" and "cold" curing in the presence of an electric field are proposed. Using the example of "steel fiber – epoxy binder filled with nanotubes" compounds, the high sensitivity of the developed method is shown.

Keywords: polymer–fiber compounds, electric field, adhesive strength, sample fabrication and curing, epoxy binder, carbon nanotubes, steel fibers, *pull-out* method

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-05-54-57

В 90-х годах прошлого века в связи с появлением различного вида наноразмерных токопроводящих углеродных наполнителей (в первую очередь, различного вида нанотрубок и графена), а также с бурным развитием их промышленного производства, возник особый интерес к изучению влияния этих наполнителей на свойства волокнистых композиционных материалов, прежде всего углепластиков [1–9]. Большие надежды возлагались на то, что модифицирование этими наполнителями эпоксидных связующих, широко используемых в качестве матриц в композитах конструкционного назначения, позволит расширить диапазон физико-механических характеристик армированных пластиков.

Действительно, наноразмерные частицы — весьма удобный наполнитель для матриц пластиков, армированных волокнами. Толщина слоёв связующего, которое при изготовлении материалов и изделий заполняет межволоконное пространство в жгутах, нитях и тканях, измеряется микронами. Поэтому частицы наполнителя могут располагаться в слоях связующего, не нарушая положения армирующих волокон.

Однако в первых работах, использующих нанотрубки в качестве модификаторов эпоксидных матриц, ожидаемого заметного улучшения свойств композитов не наблюдалось. И только в работе [10] в 2018 году, когда было предложено использовать для ориентации токопроводящих наполнителей электрическое поле, была создана методика, позволяющая отверждать композиты в присутствии поля и ориентировать углеродные нанотрубки (УНТ) в направлении, перпендикулярном армирующим волокнам. При использовании нанотрубок различных типов было достигнуто значительное

улучшение механических характеристик однонаправленных стеклопластиков: рост прочности при сдвиге достигал 35%, рост трещиностойкости – 40%. Окончательно выяснить механизм действия электрического поля на свойства композитов и процессы их разрушения в цитируемой работе не удалось. В значительной степени потому, что оставалось неясным, как влияет электрическое поле на прочность сцепления армирующих волокон со связующим. Несмотря на то, что адгезионная прочность соединений «полимер – волокно» измерялась уже в течение пятидесяти лет, методики, позволяющей оценить, как влияет присутствие электрического поля в процессе отверждения соединений на прочность их границы раздела, не существовало. Создание такой методики является целью данной работы.

Анализ структуры адгезионных образцов и возможности их отверждения при действии электрического поля

Прочность границы раздела «армирующее волокно — полимерное связующее» (её также называют адгезионной прочностью, прочностью сцепления, межфазной прочностью) чаще всего измеряют с помощью различных вариантов метода pull-out (вытягивание волокна из слоя адгезива) [11—19]. При этом используются образцы, моделирующие элементарную ячейку волокнистого композита. Вид образцов зависит от прочности и жёсткости волокон и агрегатного состояния связующего (жидкость, порошок, гранулы и т.п.). На рис. 1 показаны три вида наиболее широко используемых образцов: «классический» — волокно вытягивается из блока отверждённого адгезива; microbond — волокно вытягивается из нанесённой на него и отверждённой капли связующего; «метод трёх

волокон» — волокно вытягивается из слоя полимера, нанесённого на два волокна значительно большего диаметра. Для жёстких волокон с диаметром $d \ge 80$ мкм в большинстве случаев используются образцы классического варианта [11, 19, 20].

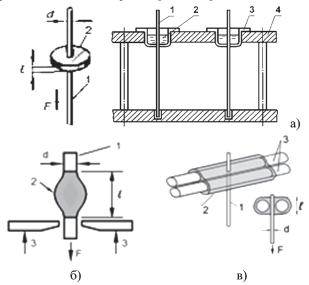


Рис. 1. Схемы образцов, используемых в различных вариантах метода pull-out для определения адгезионной прочности соединений полимер – волокно: а – «классический метод», отдельный образец и образцы в форме: 1 – волокно, 2 – связующее, 3 – алюминиевая чашечка, 4 – форма для изготовления и отверждения образцов; б – microbond: 1 – волокно, 2 – связующее, 3 – лезвия бритвы; в – метод «трёх волокон»: 1 – волокно, адгезия к которому определяется, 2 – связующее, 3 – волокна большего диаметра, носители смолы.

На рис. 1а видно, что каждый из них состоит из отрезка волокна, адгезия к которому определяется, вставленного в центр алюминиевой чашечки, в которую заливается связующее.

Так как адгезионная прочность — величина статистическая, то для её определения следует испытывать несколько десятков образцов. Поэтому при изготовлении образцы вставляются в гнёзда формы, позволяющей подготавливать и отверждать сразу целую партию (требуемое количество) склеек (рис. 2).

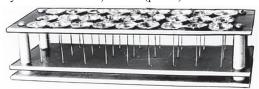


Рис. 2. Форма с отверждёнными образцами.

Формы обычно делают из алюминия. В отверстия верхней пластины формы вставляются чашечки, в углубления нижней пластины – концы волокон. Фиксация волокон в центрах чашечек и на нижней пластине обеспечивает их строго вертикальное положение. Описанный способ изготовления образцов использован при изучении адгезионной прочности весьма широкого круга адгезионных пар, сформированных как при «горячем», так и при «холодном» отверждении. Именно на таких образцах получены наиболее полные данные о влиянии на прочность границы раздела природы и состава волокон и адгезивов, а также ряда эксплуатационных факторов (температуры испытания, скорости нагружения, влияния жидких сред и т.д.). Однако для изучения влияния электрического поля на адгезионную прочность соединений волокно – связующее они непригодны.

Электрическое поле (электрофорез) может служить своеобразным модификатором и изменять структуру связующего в тех адгезионных парах, где субстратом служит токопроводящее волокно (металлическое, углеродное и др.), а адгезивом — полимер, наполненный токопроводящими частицами (углеродными нанотрубками, сажей, шунгитом, частицами металлов, графеном и т.п.). При этом электрическое поле, как и любой модификатор, может эффективно действовать на адгезив, если он находится в вязко-текучем состоянии, т.е. до окончания процесса отверждения.

Уже из анализа структуры образцов, показанных на рис. 1, следует, что изучать влияние электрического поля на прочность сцеп-

ления полимеров с волокнами наиболее удобно на образцах, изготовленных по классическому варианту.

В них адгезив окажется под действием электрического напряжения, если оно будет приложено между токопроводящим волокном и стенкой алюминиевой чашечки (рис. 1а). Для этого нужно изолировать волокно от чашечки (иначе у них всегда будет единый потенциал). Волокна касаются чашечки только в одной точке — середине её дна. Если это касание исключить, то силовые линии поля будут направлены от края адгезива к центру (к волокну). Поле может быть приложено к верхней и нижней пластине формы. Верхней пластины касаются стенки чашечки, нижней — концы волокон. Соответственно, верхняя и нижняя пластины должны быть изолированы друг от друга. Таким образом, для изучения влияния электрического поля на адгезионную прочность соединений волокно — полимер должны быть созданы:

- 1. Методика изготовления соответствующих чашечек и форм.
- 2. Стенд, позволяющий проводить «горячее» отверждение связующих в присутствии электрического поля и выполнять все необходимые при этом измерения.

Изготовление образцов

Образец, пригодный для изучения влияния электрического поля (назовём его «универсальный»), отличается от используемого до сих пор «стандартного» образца, изображённого на рис. 1а, прежде всего конструкцией своей чашечки.

Стандартные алюминиевые чашечки получали с помощью пуансона и матрицы (рис. 3а) из дисков диаметром 20 мм, вырезанных из алюминиевой фольги толщиной 30–40 мкм (рис. 3б, в). Глубина готовой чашечки – 3 мм, диаметр донышка – 8 мм. Эта стандартная чашечка была взята за основу при изготовлении новой, «универсальной» чашечки. В центре её донышка вырезали отверстие диаметром 3 мм, на донышко наклеивали диск диаметром 8 мм из токонепроводящего материала и ещё раз штамповали чашечку (рис. 3 г, д). В результате получалась чашечка, в которой нет прямого контакта боковой стенки с волокном (рис. 3 г, д).

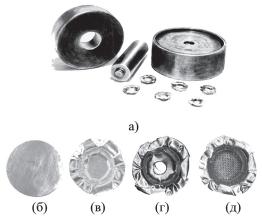


Рис. 3. Изготовление чашечек: а) пуансон и матрица для формования чашечек; б) диск из алюминиевой фольги толщиной 30–40 мкм; в) стандартная алюминиевая чашечка диаметром 8 мм; г) та же чашечка с центральным отверстием диаметром 3 мм; д) универсальная чашечка с наклеенным на донышко тефлоновым скотчем.

Так как в качестве связующих для волокнистых композиционных материалов конструкционного назначения большей частью используются композиции горячего отверждения, то в качестве изоляционного материала для донышка чашечки были выбраны две термостойкие ленты (два скотча) на основе полиимида и тефлона. Предварительные опыты показали, что эти материалы должны обладать не только высокой теплостойкостью, но и высокой пластической деформацией (это важно при формовании чашечек при комнатной температуре). В противном случае в процессе «горячего» отверждения термоскотч отслаивается от фольги, возникают микроотверстия, и часть связующего вытекает из чашечки. По этой причине опыты с полиимидным скотчем к успеху при «горячем» отверждении не привели. В дальнейших опытах в качестве изоляционного материала с успехом использовали односторонний тефлоновый скотч, свободный от всех недостатков полиимидного скотча. Ширина универсальной чашечки остаётся такой же, что и у стандартной – 8 мм, глубина несколько уменьшается (на толщину скотча).

Для изоляции верхней пластины формы, в которой находятся образцы, её стойки нужно сделать из любого непроводящего материала (текстолит, фарфор, дерево, эбонит и т.д.); мы использовали стойки из дерева. Во время отверждения форму с универсальными чашечками ставили на подставку из фанеры, чтобы исключить любые контакты с термошкафом.

Использование новых универсальных чашечек и форм позволяет изучать влияние электрического поля на адгезионную прочность соединений «полимер – волокно» при отверждении в самых разных температурно-временных условиях.

Измерение адгезионной прочности

Чтобы выяснить, не сказывается ли на прочности границы раздела изменённая конструкция чашечки, была исследована межфазная прочность адгезионных пар, состоящих из стальных волокон d=150 мкм и эпоксидиановых связующих. Образцы изготавливали в двух одинаковых формах, в одну из которых были вставлены стандартные алюминиевые, в другую — универсальные чашечки с тефлоновым скотчем. Формы одновременно проходили термообработку в термошкафу без приложения поля.

Сдвиговая адгезионная прочность (τ) всех образцов определялась и рассчитывалась по стандартным методикам, разработанным и описанным ранее [11, 19, 20]: $\tau = F/S$, где F – сила, необходимая для сдвига волокна относительно слоя связующего, $S = \pi dl$, l – длина адгезионного соединения (длина участка волокна, погружённого в связующее, высота слоя связующего в чашечке).

Как всегда, в опытах *pull-out* непосредственно измерялись две величины — F и l. Для оценки силы F использовалась усовершенствованная модель одногнездового адгезиометра (микроразрывной машины), разработанного в ИХФ РАН [19]. Длина склейки l определялась микрометром с конусными вставками. Полученные величины F и τ представлялись как функции размеров образцов (площади соединений, S): F-S и $\tau-S$.

Результаты одного из опытов представлены на рис. 4.

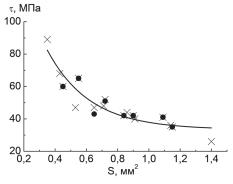


Рис. 4. Зависимость адгезионной прочности системы «эпоксидная смола ЭД-20 + ТЭАТ - стальное волокно d=150 мкм» от площади соединения S. При изготовлении образцов использовались: \mathbf{x} - стандартные алюминиевые чашечки; \bullet – универсальные чашечки (с тефлоновой вставкой). На кривой приведены результаты измерения 83 образцов.

Видно, что значения τ у образцов любых размеров, изготовленных в стандартных и универсальных чашечках, практически совпадают: их зависимости $\tau-S$ описываются единой кривой. Приведённые результаты типичны. Таким образом, чашечки новой конструкции не изменяют результатов измерения адгезионной прочности, и их можно использовать при изучении влияния электрического поля.

Стенд для подключения тока к форме

и измерения во время эксперимента необходимых параметров

На рис. 5 схематично показано, как приложено электрическое поле к образцам в процессе отверждения. В опытах использовали напряжение переменного тока частотой 50 Гц. Напряжение подаётся на верхнюю и нижнюю пластины формы, т.е. на боковые поверхности чашечек и на концы волокон, силовые линии электрического поля проходят радиально по связующему, мультиметр измеряет суммарный ток, проходящий по всем образцам формы. Возможна запись величины тока во времени. Для этого на ноутбук была установлена специально написанная программа.

При «горячем» отверждении связующее может длительное время находиться при высокой температуре. Поэтому для подключе-

ния тока к форме использовались провода, предназначенные для длительной работы при высоких температурах.

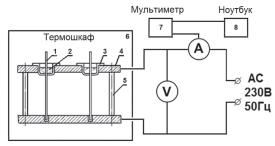


Рис. 5. Электрическая схема, используемая при отверждении адгезионных соединений «полимер – волокно» в электрическом поле: 1) волокно; 2) связующее; 3) универсальная чашечка; 4) верхняя пластина формы; 5) стойки формы из изоляционного материала; 6) термошкаф; 7) мультиметр; 8) ноутбук.

Применение предложенной методики

Для оценки работоспособности и чувствительности созданной методики было исследовано, как влияет электрическое поле на адгезионную прочность эпоксидной смолы ЭД-20 (ГОСТ 10587–84), отверждённой триэтаноламинтитанатом (ТЭАТ) (ГОСТ Р 50096–2015) и модифицированной нанотрубками (Китай). Их параметры представлены в таблице 1.

Таблица 1. Основные характеристики наномодификаторов (многослойных углеродных нанотрубок производства китайской компании Shenzhen Nanotechnologies Port Co., Ltd. марки S-MWNT-4060).

Основной диапазон диаметров	40–60 нм
Длина	2-3 мкм
Чистота	> 95%
Пепел	< 0,2 масс.%
Удельная площадь поверхности	40-300 м ² /г
Аморфный углерод	< 3%

Приготовление связующего

В эпоксидную смолу ЭД-20 добавляли заданное количество (от 0,1 до 1% от массы смолы) нанотрубок МУНТ. Смесь тщательно перемешивали, 10 минут прогревали в вакуумном шкафу при 70°С и, чтобы добиться однородного распределения МУНТ, 10 минут обрабатывали ультразвуком с применением гомогенизатора Bandelin SONOPULS (Германия) мощностью 40 Вт с частотой 20 кГц. Затем в неё добавляли отвердитель ТЭАТ (10% от массы смолы) и снова 2 минуты обрабатывали ультразвуком. После этого её использовали при изготовлении образцов для определения адгезионной прочности.

В каждом опыте одновременно термообрабатывали две формы: в одной отверждались образцы, залитые в стандартные, в другой — в универсальные чашечки. Ток подключали только к форме с универсальными чашечками.

В проводимых опытах на эпоксидное связующее действуют и могут изменять его структуру два фактора (модификатора): многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) и электрическое поле. Одновременная термообработка двух форм позволяет наиболее отчётливо показать влияние поля.

На рис. 6 приведены результаты измерения адгезионной прочности соединений, эпоксидная смола в которых была модифицирована 0,3% и 1% нанотрубок. Видно, что прочность границы раздела соединений, отверждённых в присутствии поля, выше, чем при его отсутствии. При концентрации МУНТ от 0,3% до 1% упрочнение границы раздела «полимер — волокно» от действия электрического поля составляет от 16 до 20% (для соединений с площадью $S=0.8~{\rm km}^2$; $l/d\approx11$).

По-видимому, токопроводящие частицы МУНТ ориентируются вдоль силовых линий поля и перемещаются в направлении от края отверждённой смолы к волокну. Возможно, что увеличение количества частиц в прилегающих к волокну слоях (изменение структуры связующего в приповерхностных слоях) в дальнейшем ведёт к изменению механизма разрушения и к росту сдвиговой адгезионной прочности.

Результаты на рис. 6 показывают, что созданная методика обладает достаточно высокой чувствительностью. Они с уверенностью позволяют утверждать, что в исследованных системах отверждение в присутствии поля увеличивает прочность сцепления волокон с матрицей, т.е. позволяет в большей степени использовать прочность армирующих волокон. Это, в свою очередь, помогает лучше понять механизм разрушения волокнистых композитов при нагружении.

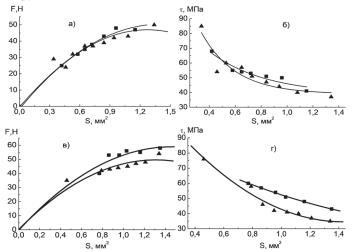


Рис. 6. Зависимость разрушающей нагрузки (F) и адгезионной прочности (τ) от площади соединения S системы «эпоксидная смола ЭД-20 + ТЭАТ + МУНТ – стальное волокно d=150 мкм» при отверждении:

— в присутствии электрического поля (универсальные чашечки); \blacktriangle - без электрического поля (стандартные чашечки); концентрация нанотрубок: a, b - 0,3%, b, b, b - 1% относительно массы эпоксидной смолы. Каждая кривая построена по результатам измерения не менее 40 образцов.

Характер зависимостей F = f(S) и $\tau = f(S)$ исследуемых адгезионных пар ничем не отличается от таковых, наблюдаемых у самых разных адгезионных соединений, если их межфазная прочность измерялась при температурах, когда адгезив находится в отверждённом (стеклообразном) состоянии [19, 20]. Значение разрушающей нагрузки монотонно и нелинейно увеличивается с увеличением размеров образцов (их площади) по кривой, стремящейся к насыщению, а адгезионная прочность монотонно и нелинейно снижается.

Выводы

- 1. Создана методика, позволяющая исследовать влияние электрического поля на адгезионную прочность соединений «полимер волокно».
- 2. Методика предназначена для измерения методом pull-out прочности адгезионных пар «жёсткое волокно (d > 80 мкм) то-копроводящее связующее», отверждаемых в присутствии электрического поля.
- 3. Предложена конструкция адгезионных образцов и стенда, обеспечивающих проведение «горячего» и «холодного» отверждения соединений в присутствии электрического поля.
- 4. Исследование соединений «эпоксидное связующее, модифицированное углеродными нанотрубками стальное волокно» показало, что присутствие электрического поля увеличивает прочность границы раздела, и продемонстрировало высокую чувствительность созданной методики.

Работа выполнена по государственному заданию ФИЦ ХФ РАН (Рег. номер НИОКТР 125012200641-2)

Литература

- 1. 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. 28–46. EDN: PXWTLJ.
- Kunitoshi Yamamoto, Seiji Akita and Yoshikazu Nakayama. Orientation and purification of carbon nanotubes using ac electrophoresis //
 J. Phys. D: Appl. Phys. 1998. Vol. 31. P. L34–L36. DOI: 10.1088/0022-3727/31/8/002.

- Martina C.A., Sandler J.K.W., Windle A.H., Schwarz M.-K., Bauhofer W., Schulte K., Shaffer M.S.P. Electric field-induced aligned multi-wall carbon nanotube networks in epoxy composites // Polymer. 2005. V. 46. P. 877–886. DOI: 10.1016/j.polymer.2004.11.081.
- Cheol Park, John Wilkinson, Sumanth Banda, Zoubeida Ounaies, Kristopher E. Wise, Godfrey Sauti, Peter T. Lillehei, Joycelyn S. Harrison. Aligned Single-Wall Carbon Nanotube Polymer Composites Using an Electric Field // Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics. 2006. Vol. 44. P. 1751–1762. DOI: 10.1002/polb.20823.
- Корохин Р.А., Солодилов В.И., Горбаткина Ю.А., Отегов А.В. Влияние ультразвуковой обработки наномодифицированных связующих на вязкость разрушения отвержденных композиций // Механика композиционных материалов и конструкций. 2011. Т. 17. №4. С. 527–538. EDN: OOBNXJ.
- Латыпов З.З. Анизотропное усиление свойств нанокомпозитов методами электромагнитной ориентации наночастиц в матрице // Научное приборостроение. 2011. Т. 21, №1. С. 50–52. EDN: NDAKMV.
- Корохин Р.А., Солодилов В.И., Горбаткина Ю.А., Куперман А.М. Использование углеродных нанотрубок в качестве модификаторов эпоксиполисульфоновых матриц намоточных органопластиков // Механика композитных материалов. 2013. Т. 49, №1. С. 77–86.
- Sheka E.F., Natkaniec I., Mel'nikov V., Druzbicki K. Neutron scattering from graphene oxide paper and thermally exfoliated reduced graphene oxide // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2015. 6 (3). P. 378–393. DOI: 10.17586/2220-8054-2015-6-3-378-393.
- 9. Большаков В.А., Солодилов В.И., Корохин Р.А., Кондрашов С.В., Меркулова Ю.И., Дьячкова Т.П. Исследование трещиностойкости полимерных композиционных материалов, изготовленных методом инфузии с использованием различных концентратов на основе модифицированных УНТ // Труды ВИАМ, 2017. №7(55). С. 9. EDN: YZLTOL.
- D.A. Bulgakov, A.Ya. Gorenberg, and A.M. Kuperman. Orientation of Anisotropic Carbon Particles in the Matrix of Reinforced Plastics by an AC Electric Field. Mechanics of Composite Materials. 2018. Vol. 54, N5. P. 941–952. DOI: 10.1007/s11029-018-9772-2.
- 11. Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С. и др. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология. СПб.: Профессия, 2008. 560 с. ISBN: 978-5-91844-136-5.
- 12. Горбаткина Ю.А., Иванова-Мумжиева В.Г., Шуль Г.С. Адгезия термопластичных матриц к углеродным волокнам // Химические волокна. 1995. №4. С. 33–37.
- Drzal L.T., Rich M.J., Lloyd P.F. Adhesion of graphite fibers to epoxy matrix: 1. The role of fiber surface treatment // J. Adhesion. 1983. Vol. 16. N1. P. 1–30. DOI: 10.1080/00218468308074901.
- Narkis M., Chen E.J.H., Pipes R.B. Review of methods for characterization of interfacial fiber-matrix polymer composites // Polym.Composites.1988. Vol. 9, N 4. P. 254–261. DOI: 10.1002/pc.750090402.
- Miller B., Gaur U., Hirt D. E. Measurement and mechanical aspects of the microbond pull-out technique for obtaining fiber/resin interfacial shear strength // Compos. Sci. Technol. 1991. Vol. 42. N3. P. 207–219. DOI: 10.1016/0266-3538(91)90018-k.
- 16. Herrera-Franco P.J., Drzal L.T. Comparison of methods for the measurement of fibre/matrix adhesion in composites // Composites. 1992. Vol. 23, N6. P. 2–27. DOI: 0010-4361/92/010002-26.
- Chua P.S., Dai S.R., Piggott M.R. The glass fibre-polymer interface.
 II. Work of fracture and shear stresses // J. Mater. Sci. 1992. Vol. 27.
 P. 913–918.
- Zhandarov S.F., and Pisanova E.V. The local bond strength and its determination by fragmentation and pull-out tests // Compos. Sci. Technol. 1997. Vol. 57. P. 957–964. DOI: 10.1016/s0266-3538 (97)00037-7.
- Горбаткина Ю.А. Адгезионная прочность в системах полимер волокно. М.: Химия, 1987. 192 с.
- 20. Горбаткина Ю.А., Иванова-Мумжиева В.Г. Адгезия модифицированных эпоксидов к волокнам // М.: ТОРУС ПРЕСС. 2018. 216 с. EDN: VSLZAO.