

ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

Будник О. А., канд. техн. наук, доц.
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПОДГОТОВКИ УГЛЕВОЛОКНИСТОГО НАПОЛНИТЕЛЯ ДЛЯ КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

phd.budnyk@gmail.com

Работа посвящена созданию технологии подготовки углеволокнистого наполнителя (УВ) для композита на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ). Изучено влияние режимов физико-химической и термомеханической активации на свойства армированного углеродными волокнами ПТФЭ композита. Установлено, что такое воздействие приводит не только к изменению надмолекулярной структуры фторопласта, но и вызывает процессы *in situ*. По результатам исследований обоснован выбор режима работы и технологического оборудования для проведения процесса активации углеволокнистого наполнителя.

Ключевые слова: политетрафторэтилен, композиция, модификация, углеродное волокно.

Введение

Создание машин нового поколения с высокими технико-экономическими показателями, отличающихся высокой надежностью и долговечностью, тесно связано с использованием новых конструкционных материалов, в том числе полимерных. Современные полимерные композитные материалы (ПКМ) имеют высокий уровень физико-механических и эксплуатационных свойств при интенсивных условиях эксплуатации.

Основным наполнителем ПТФЭ композитов, который применяется наиболее широко, являются углеродные волокна (УВ) с определенным распределением по фракциям и в объеме композита. Такое распределение обеспечивается технологическими процессами их подготовки [1, 2].

Современные достижения в области полимерного композитного материаловедения и механики композитных материалов обеспечивают проектное (расчетное) формирование структуры композитных материалов с комплексом заданных свойств [3]. Однако практическая реализация такой структуры возможна лишь при условии применения наполнителей и композиции в целом с гарантированной фракционной структурой. Реализация этих требований тесно связана с особенностями и режимами работы технологического оборудования, которое обеспечивало бы состав, структуру и, в конечном итоге, свойства полимерного композита.

Особенно важным и перспективным этапом в развитии современных технологий создания

фторопластовых ПКМ является целенаправленное регулирование их потребительских свойств варьированием параметрами технологического процесса создания и модификацией наполнителей [4].

Подготовка наполнителя для углеволокнистого ПТФЭ композита является определяющей операцией в технологии получения композита [1-4].

Известно, что изменения параметров технологического процесса изготовления композиционного материала обеспечивает существенное повышение показателей физико-механических свойств, в том числе износостойкости [5]. В то время, как всесторонне изучено влияние структуры на свойства ПТФЭ (степени кристалличности, дисперсности, формы частиц и ориентации частиц в полимерной матрице), не уделено должного внимания изучению процессов физико-химической и термомеханической активации наполнителя, несмотря на то, что эффект от проведения активации наполнителя существенно выше эффекта, полученного при оптимизации состава композиции [6].

Анализ литературных данных показал, что основное внимание в исследованиях в области разработки композитов на основе ПТФЭ, содержащих углеволокнистый наполнитель, уделено анализу взаимосвязи состав - свойства. Практически отсутствуют публикации, посвященные анализу влияния как способов подготовки углеволокнистого наполнителя, так и режимов изготовления композиции, а также типа используемого оборудования.

Полученные закономерности позволят прогнозировать параметры технологического

процесса подготовки углеволокнистого наполнителя (с требуемым распределением по длине волокон) и его модификации, что обеспечит получение ПТФЭ композита с заданным уровнем свойств.

Материалы и методы исследования

В качестве объекта исследования была изучена композиция на основе системы ПТФЭ - углеродное волокно. Композиции получали методами сухого совмещения компонентов аналогичными методам порошковой металлургии [1]. В качестве исходных компонентов композиции использовали порошок ПТФЭ и углеродные волокна [7] различного распределения по длинам.

Полимер - матрицу (политетрафторэтилен) характеризуют следующие физико-механические показатели (табл. 1).

Политетрафторэтилен по химической стойкости превосходит все известные полимеры, специальные сплавы благородных металлов, антикоррозийную керамику и другие материалы. Он не растворяется и не набухает ни в одном из известных органических растворителей и пластификаторов, при любых температурах не взаимодействует с водой, при 65% относительной влажности воздуха политетрафторэтилен практически не поглощает воду.

Политетрафторэтилен перерабатывают в изделия методом таблетирования и спекания заготовок (~360°C).

Таблица 1

Физико-механические показатели полимерной матрицы (политетрафторэтилен - ПТФЭ)

Плотность, кг/м ³		2250
Температура, °С:	плавление кристаллитов	327
	стеклования аморфных участков	-120
	максимальной скорости кристаллизации	315
	разложения (пиролиза), больше	415
Предел прочности при растяжении образца, МПа:	без закалки	25,5
	после закалки	29,5
Относительное удлинение при растяжении, %		250
Предел прочности при статическом изгибе, МПа		13
Модуль упругости при изгибе образца, МПа	при температуре 20°C: после закалки	470
	без закалки	800
	при температуре -60°C: после закалки	1320
	без закалки	2780
Ударная вязкость, кДж/м ²		125
Твердость НВ, МПа		35

Современные полимерные композиты - наполненные полимеры. Свойства полимерных композиционных материалов преимущественно определяются строением межфазных слоев. Целенаправленное конструирование таких слоев можно осуществлять путем изменения технологии подготовки наполнителя и матрицы.

Углеродные волокна широко используются в качестве наполнителя при создании композиций на основе ПТФЭ. Углеродные наполнители получают из тканых материалов непосредственно перед применением, измельчая углеродные материалы [8, 9].

Углеродные волокна занимают особое положение среди термостойких волокон - сочетают высокую термостойкость, прочность и модуль упругости с низкой плотностью. В качестве объектов исследования использовали низкомолекулярные карбонизированные углеродные волокна с содержанием углерода 80-89 %, диаметром волокна - 8~12 мкм, плотностью $1,51 \cdot 10^3$ кг/м³, прочностью при разрыве 0,54 ГПа, модулем упругости 200 ГПа.

Параметры распределения элементов волокон (после измельчения) в проведенных в работе исследованиях оценивали с помощью пакета прикладных программ «ВидеоТЕСТ-Структура».

Композиции изготавливали по известной методике получения политетрафторэтиленовой шихты. Образцы для исследований изготавливали методом компрессионного прессования с последующей термической обработкой [1].

Определение свойств композитов осуществляли по стандартизованным методам, статистическую обработку данных и их анализ проводили с использованием ЭВМ.

Выбор технологического оборудования для подготовки углеволокнистого наполнителя

При выборе способа измельчения углеволокнистого наполнителя и оборудования для его реализации необходимо учитывать производительность процесса, энерго- и металлоемкость оборудования и другие экономические показатели, определяющие эффективность процесса.

Особенностью формирования фракционного и гранулометрического состава УВ наполнителя является то, что выбор конструктивных особенностей оборудования, обеспечивающего процесс подготовки наполнителя, обусловлен не только деформационно-упругими свойствами волокна и технологическими параметрами работы

оборудования, но и, в первую очередь, возможностью получения требуемого распределения измельченных волокон по длинам по определенному закону.

Многочисленные исследования доказали [2,4,6], что характер распределения элементов УВ [10] обеспечивает получение фторопластового композита с высоким уровнем свойств [11].

Предварительно подготовленное низкомолекулярное УВ ($\rho = 1510 \text{ кг/м}^3$, $T_{\text{ТО}} = 1123^\circ\text{C}$, $\sigma_{\text{в}} = 0,54 \text{ ГПа}$) измельчали, используя оборудование с различным характером измельчающего воздействия. В исследованиях были использованы дисмембратор П-1-0,16 и дезинтегратор Д-73 с различным типом ротора при скоростях вращения от 5000 до 20000 об/мин, молотковая мельница ММЛ-250, центробежная шаровая мельница RethPM100, лабораторная мельница МРП-1М при различных скоростях вращения и различной форме рабочих элементов, а также лабораторные измельчители – вихревой многокамерный, поперечного потока и ударно-истирающего действия. В качестве предварительного параметра оптимизации измельченного углеродного волокна была принята насыпная плотность волокна, которая коррелирует с длиной волокна в измельченной массе УВ наполнителя. Для длины волокна $l \sim 120 \text{ мкм}$, являющейся оптимальной [10], насыпная плотность $\rho = 0,50 \text{ г/см}^3$. Исходное углеродное волокно, полученное в молотковой дробилке, представляет собой барашковидные комки перепутанных между собой волокон с насыпной плотностью $\rho = 0,069 \text{ г/см}^3$, что соответствует длине волокон $l = 0,4 - 8 \text{ мм}$.

При исследованиях на лабораторных измельчителях поперечного потока, ударно-истирающего действия и вихревом многокамерном установлено, что насыпная плотность волокна практически не изменяется ($\rho = 0,072-0,074 \text{ г/см}^3$), полученное волокно визуально не отличается от исходного.

По ранее проведенным исследованиям такой гранулометрический состав не обеспечивает должного армирования фторопластовой матрицы [1,2] и свойств композиции.

Методы оптимизации технологических параметров получения углеволокнистого наполнителя и ПТФЭ композиции с ним в такой постановке недостаточно полно освещены в научной литературе. Эмпирические методы процесса получения композиции на основе опыта технологов часто приводят к получению материала с низким уровнем физико-

механических свойств, не соответствующих мировому уровню.

Поэтому была поставлена цель формализовать методику подбора технологических параметров процесса получения фторопластового углеволокнистого композита, обеспечивающую оптимизацию технологических режимов переработки компонентов композиции и воспроизводимость заданного уровня физико-механических показателей ее свойств [10].

В качестве варьируемых технологических параметров процесса измельчения были выбраны скорости вращения рабочих органов измельчителей, продолжительность технологического процесса и форма рабочих элементов измельчителя. Функциями отклика выбраны основные показатели свойств композита - прочность при разрушении и износостойкость.

Результаты исследований, представленные в табл. 2, оценивались для проб, отбираемых однотипно в течение 30 мин работы измельчителей. Анализируя данные, приведенные в табл. 2, необходимо отметить, что лучшим технологическим оборудованием для измельчения УВ является мельница МРП-1М, на которой и была проведена вся серия испытаний по отработке и выбору технологии измельчения волокна.

Постановка и реализация факторного эксперимента по определению влияния режимов технологического процесса получения УВ наполнителя для ПТФЭ позволили получить математическую модель технологического процесса измельчения УВ. При этом на первом этапе исследований за параметр оптимизации была принята насыпная плотность $\rho = 0,48 \text{ кг/м}^3$, а на втором этапе — средняя длина УВ $l \sim 120 \text{ мкм}$. Кроме того, определен оптимальный режим измельчения по средней длине волокна. Перед началом измельчения в измельчителе устанавливали параметры согласно матрице планирования («+» - верхний уровень, «-» - нижний уровень для данного режима). Для исключения случайного значения параметра оптимизации опыт при заданном режиме повторяли трижды и определяли среднюю величину при доверительной вероятности $P = 0,95$.

Математические модели процесса измельчения УВ анализировали с помощью дисперсного метода и оптимизировали [12]. Оптимальный режим измельчения определяли методом крутого восхождения (движение по градиенту). Кроме того, в процессе измельчения определяли удельные энергозатраты, а после

него - числовые и массовые распределения по длинам углеродного волокна [13].

Таблица 2

**Эксплуатационные свойства композита
в зависимости от средней длины элементов волокна**

Вид получения УВ наполнителя		Средняя длина волокна, мкм	Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	Интенсивность изнашивания 10^{-6} , мм ³ /Н·м
Дисембратор П-1-0, 16:	n=5000 об/мин	289	15,9	25,2
	n=10000 об/мин	250	16,8	7,6
	n=20000 об/мин	216	17,7	6,3
Дезинтегратор Д-73:	n=5000 об/мин	220	17,0	7,0
	n=10000 об/мин	200	17,9	5,8
	n=20000 об/мин	170	18,7	5,6
Мельница ММЛ-250		413	10,2	48,6
Мельница PetschPM 100		398	12,6	45,3
Мельница МРП - 1 М		120	19,2	4,8

Физико-химические и технологические методы получения реакционно-активного углеволокнистого наполнителя ПТФЭ композита

Механическая активация в присутствии матрицы

В работах [14-18] показано, что наряду с измельчением УВ до требуемой фракции и распределения по длинам и объему композиции происходит его механико-химическая активация. В [17] отмечено, что этот метод пока не нашел промышленного применения, несмотря на значительное число научных публикаций, что очевидно, связано с необходимостью индивидуального подхода как к природе измельчаемого наполнителя, так и к физико-химическим условиям использования активированного продукта. В наших исследованиях изучено влияние введения в объем измельчаемого УВ определенного объема ПТФЭ для усиления результата механической активации УВ. Две основные цели такого технологического приема: первая - «связать» дробленные волокна мелкой фракции (до 50 мкм) в реакционно-способные агломераты, вторая - добиться аппретирования измельченных волокон слоем механически активированного ПТФЭ. Обе составляющие такой технологии дали практический результат. Полученная композиция превосходит известные такого же состава: по прочности при разрыве - на 8-20 %, а по износостойкости - на 15—35%.

Положительный эффект такого технологического приема обеспечивается «связыванием» фторопластом-4 пылевидных частиц (2-50 мкм) углеволокнистого наполнителя и образованием дискретных, энергетически активных центров с получаемой таким образом композиции при ее высокой физико-химической активности, что подтверждено методами электронно-

микроскопических исследований. «Связанные» пылевидные частицы УВ наполнителя не «засаливают» поверхность более длинных измельченных волокон (90-150 мкм), покрывающихся во время механической активации слоем фторопласта, который залечивает дефекты волокна, создавая протекторный слой, улучшает его адгезионные и когезионные свойства и увеличивает прочностные характеристики композита. Эти модифицированные волокна являются основным наполнителем фторопластовой композиции, обеспечивая ее свойства [19].

Термоокислительная обработка УВ наполнителя

Этот метод повышения реакционной способности ПТФЭ - УВ получил широкое распространение. В качестве окислителей применяли вещества различных типов как по составу, так и температуре обработки, концентрации реагентов и другим технологическим особенностям [20].

Всестороннее изучение процесса модификации УВ наполнителя и анализ существующих технологических процессов [21, 22] показали, что термоокислительная обработка поверхности углеродных волокон приводит к возрастанию их удельной поверхности, и, как следствие, - к увеличению адгезии. Кроме того, этот технологический процесс подготовки УВ наполнителя способствует удалению влаги и загрязнений с волокна. Однако недостатком термоокислительной обработки УВ является возможная коррозия их поверхности, что приводит к уменьшению физико-механических характеристик УВ наполнителя [23]. Поэтому технологический процесс окисления УВ в наших исследованиях проводили при 573-773 К на протяжении 15 мин. Оптимальный температурный интервал и время термоокислительной обработки определяли

экспериментальным путем. В качестве термического оборудования использовали сушильный шкаф. Это позволило уменьшить коррозию поверхности УВ и сделать процесс

приемлемым для промышленного освоения. Результаты влияния термоокисления УВ на характеристики ПТФЭ композита приведены в табл. 3.

Таблица 3

Прочность ПТФЭ композита при различных условиях модификации волокна

Вид обработки волокна	Прочность при разрушении ПТФЭ композита, МПа	Среднеквадратичное отклонение	Коэффициент вариации, %
Без обработки	20,2	0,481	10,70
Термоокисление 573 К на воздухе	20,8	0,317	6,70
Термоокисление 673 К на воздухе	21,3	0,268	6,08
Термоокисление 773К на воздухе	19,5	0,396	8,30

Причиной прекращения дальнейших исследований в этом направлении послужило незначительное увеличение характеристик композита, модифицированного термообработанным УВ (менее 5%). Авторы работы незначительное повышение работоспособности композитов при окислительной обработке УВ объясняют ростом механического сцепления на межфазной границе УВ – ПТФЭ, однако при этом снижается прочность УВ наполнителя, что нивелирует полученный эффект.

Обработка холодом (жидким азотом) перед измельчением УВ явилась также малоэффективной. При этом наблюдается незначительное (5-8%) увеличение характеристик ПТФЭ композита, что объясняется сужением фракции измельченных волокон (положительный фактор) и увеличением гранулометрического состава пылеобразных частиц измельченного волокна (нежелательный фактор) в результате повышения хрупкости обрабатываемых волокон.

Вакуумная обработка углеволокнистого наполнителя

Повышение реакционной способности полимеров вакуумной обработкой достаточно известно [24, 25].

Конструкция экспериментального стенда, используемого для наших исследований, позволяла создавать вакуум в дробильной камере измельчителя, контролировать его и поддерживать в течение необходимого времени измельчения УВ, а шлюзование камеры дробления - передачу измельченного УВ на смешение с Ф-4 без контакта с атмосферой.

Модифицирующая вакуумная обработка УВ осуществляется следующим образом. После загрузки измельчителя углеродным волокном в дробильной камере создается вакуум (550 - 650 мм.рт.ст.) в течение всего цикла измельчения УВ наполнителя. После завершения технологического процесса подготовки

наполнителя, пройдя через шлюзовую камеру, наполнитель поступает в камеру смесителя и смешивается с ПТФЭ, при этом постепенно разгерметизируется. Вакуумированная камера измельчителя имеет возможность подогреваться и охлаждаться путем подачи термоагента в рубашку на корпусе.

Наибольшее влияние на эксплуатационные характеристики углеволокнистого фторопластового композита оказало термовакуумирование. Оптимальным (по энергозатратам и получаемому результату) является нагрев до 423 ± 5 К. При этом прочность при разрушении композита увеличилась на 18-22% (в зависимости от качества ПТФЭ), а износостойкость - на 20-25%.

Эффективность такой модификации, вероятно, связана с «дегазацией» объемной массы волокна (десорбцией газов из пор, имеющих в структуре УВ). Увеличением десорбции объясняется увеличение удельной поверхности волокна и как следствие характеристик композита.

Современное материаловедение широко применяет синергетический подход к проблеме повышения физико-механических свойств полимерных композитов, поэтому было проведено исследование совместного влияния термомеханической обработки и вакуумирования УВ на уровень свойств композита (табл. 4).

Как видно из данных, приведенных в табл. 4, при термохимической модификации волокна при температуре 400°C (на протяжении 15 мин.) в условиях вакуума ($p = 550 \pm 10$ мм.рт. ст.) уровень прочности композита возрастает более чем на 75%, а уровень износостойкости – более чем в три раза, в сравнении с композитом, содержащим не модифицированное углеволокно.

Таким образом, термомеханическая модификация в условиях вакуума по эффекту увеличения эксплуатационных характеристик

ПТФЭ композита с УВ представляет несомненный практический интерес.

Таблица 4

Свойства ПТФЭ композита при термомеханической модификации измельченного углеволокна в условиях вакуума ($p = 550 \pm 10$ мм.рт. ст.)

Показатель	Контроль (без модификации УВ)	Температура обработки, °С				
		100	200	300	400	500
Прочность при растяжении, МПа	16,0	24,8	24,9	25,2	26,0	24,4
Интенсивность изнашивания $I \cdot 10^{-7}$, мм ³ /Н·м	12,5	4,4	4,4	4,2	4,0	4,5

Кроме перечисленных способов модификации УВ наполнителя известны также механохимический [26] и трибохимический [27].

Заметим, что существующие способы модификации УВ наполнителя энергозатратны. Кроме того, технологический процесс получения композита на основе ПТФЭ многостадийный. Поэтому создание управляемой технологии подготовки УВ наполнителя позволяет при ограниченных возможностях реализации одного из этапов техпроцесса композита получать высококачественный композит за счет интенсификации другого этапа.

Выводы

Исследовано влияния режимов подготовки углеволокнистого наполнителя и типа технологического оборудования на свойства композита на основе ПТФЭ. Изучено влияние различных технологических факторов на углеволокнистый наполнитель *insitu*. Установлена возможность снижения отрицательного воздействия мелкой фракции УВ путем механической активации волокон в присутствии полимерной матрицы (ПТФЭ). Определены температурный интервал и время термоокислительной обработки УВ наполнителя, снижающие уровень коррозии поверхности углеродных волокон. Проведены различные модификации наполнителя. Показано, что наиболее эффективной модификацией УВ наполнителя является термовакуумирование. Разработаны рекомендации для получения композита на основе ПТФЭ с заданным уровнем свойств. Для выбора наиболее эффективного метода модификации УВ наполнителя необходимо учесть все особенности УВ материала и технологии его подготовки.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Особенности формирования структуры и свойства композиционного материала для радиационной защиты / В.И. Онищук, Н.А. Четвериков, В.И. Павленко // Перспективные материалы. 2010. № 4. С. 34-40.

2. Будник О. А., Бурми́стр М. В.

Особенности технологии подготовки углеволокнистого наполнителя для композита на основе фторопласта-4 // Вопросы химии и химической технологии. 2009. № 4. С. 80-85.

3. Дизайн полимерного композиту, змодельованого сферами та еліпсоїдами за критерієм узгодження властивостей / А. Ф. Будник, В. А. Свідерський, А. О. Томас, П. В. Руденко, Х. В. Берладір // Восточно-европейский журнал передовых технологий. 2013. № 2/5 (62). С. 20-26.

4. Вплив та місце технологічних процесів підготовки наповнювачів і композиції у технології виробництва композитів на основі фторопласту-4 / А. Ф. Будник, О. А. Будник, М. В. Бурмі́стр // Вісник СумДУ. 2007. № 1. С. 64-72.

5. Разработка уплотнительного углефторопластового композитного материала с требуемыми служебными свойствами технологией его получения / А. Ф. Будник, П. В. Руденко, О. А. Будник // Hervicon 2008: Труды междунар. конф. Kielce. Przewysl. 2008. С. 299-306.

6. Антипов Ю. В., Бабаевский П. Г., Бородай Ф. Я. Машиностроение. Энциклопедия. В сорока томах. Раздел II. Материалы в машиностроении. Том II-4 Неметаллические конструкционные материалы М. : Изд. Машиностроение, 2005. 464 с.

7. Конкин, А. А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы М. : Химия, 1974. 324 с.

8. Конкин А. А. Свойства и области применения углеродных волокон // Композиционные полимерные материалы : Тез. докл. I Всесоюзной конф. Ташкент, 1980. Т.1. С. 18-20.

9. Углеродные волокна : пер. с япон. Под ред. Симамуры. С. М. : Мир, 1987. - 304 с.

10. Дудукаленко В. В. Оптимальное использование собственной прочности волокон в композитах с пластической матрицей. Сумы : СФХПИ, 1990. С. 1-10.

11. Фитцер, Э. Углеродные волокна и углекомпозиты : пер. с англ. под ред. Берлина А. А. М.: Мир, 1988. 366 с.

12. Саутин С. Планирование эксперимента в

химии и химической технологии. Л. : Химия, 1975. С.10-14.

13. Коузов П. А. Основы анализа дисперсного состава промышленных пылей и измельченных материалов. Л.: Химия, 1987. 264 с.

14. Ребиндер П. А. Физико-химическая механика - новая область науки. М. : Химиздат, 1958. 64 с.

15. Барамбойм Н. К. Механохимия высокомолекулярных соединений. М. : Химия, 1978. 364 с.

16. Аввакумов Е. Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск, 1979. 256 с.

17. Берлин А.А., Вольфсан С. А., Ошмян В. Г., Ениколонов Н. С. Принципы создания композиционных полимерных материалов. М. : Химия, 1990. 240 с.

18. Исследование углеродных волокон с использованием мультифрактального формализма / В. У. Новиков, Л. П. Кобец, И. С. Деев // Пластические массы. 2004. № 2. С.15-20.

19. Патент 40282 U Украина : МПК9 C08J5/16 О. А. Будник, А. Ф. Будник, П. В. Руденко, Г. А. Ільїних, М. В. Бурмістр. Полімерна композиція. № u200814041; заявл. 05.12.2008; опубл. 25.03.2009, Бюл. № 6. 3 с.

20. Новикова О. А., Сергеев В. П. Модификация поверхности армирующих волокон в композиционных материалах. К. : Наукова думка, 1989. 218 с.

21. Исследование влияния окисления поверхности углеродных волокон на физико-

механические свойства углепластиков / Б. Д. Соколов, Е. П. Смирнов, Г. П. Марнови. // Журнал прикладной химии 1980. № 1. С.103-108.

22. Patent 3816598 USA. ICCOIB 31/07. Surface treatment of grafite fibers. Pube. 11.06.84.

23. Favre. I. P. Perrin I J. Carbon fiber adhesion to organic matrices. Mater. Sci. 1982. Vol.7. № 10. P.1113-1118.

24. Кестельман В. Н. Физические методы модификации полимерных материалов М. : Химия, 1980. С.131-134.

25. Технология производства наполненных термопластов / Н. А. Миронов, И. Л. Айзинсон, В. А. Беляев. // Высоконаполненные композиционные полимерные материалы, развитие их производства и применение в народном хозяйстве: Сб. докл. II ВНТК. М. 1985. № 1. С.35-40.

26. Роль трения в иницировании механохимических эффектов в процессе переработки полимеров / Н. К. Барамбойм, С. А. Зиненко, А. М. Клейман. // Известия Вузов. Серия Технология легкой промышленности. 1985. № 1. С.8-12.

27. Технологические аспекты трибохимических явлений / Н. К. Барамбойм, А. М. Клейман, Е. П. Истратова. // Высоконаполненные композиционные полимерные материалы, развитие их производства и применение в народном хозяйстве: Сб. докладов II ВНТК. Т. 2. С. 105-108.