

УДК 666.189.212:677.047.625

**РАЗРАБОТКИ В ОБЛАСТИ ХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ СТЕКЛЯННЫХ ВОЛОКОН СОВРЕМЕННАЯ ТЕНДЕНЦИЯ РАЗВИТИЯ АРМИРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОТВЕТСТВЕННЫХ СТЕКЛОПЛАСТИКОВ
ОБЗОР**

Н.М. Демина, К.Э. Разумеев***

**НПО «Стеклопластик», Солнечногорский район Московской области;*

***Российский государственный университет им. А.Н.Косыгина
(Технология, Дизайн, Искусство), Москва*

Приведен анализ мировых производителей высокопрочных высокомодульных стеклянных волокон. Проанализирована научно-техническая информация о замазливателях для стекловолокон, применяемых для армирования стеклопластиков ответственного назначения. Приведены данные по адгезионной прочности эпоксидных и полиэфирных стеклопластиков на основе волокон, обработанных кремнийорганическими аппретами перспективных торговых марок.

Общей для всех производителей стеклянного волокна целью является замена традиционных конструкционных материалов композитами, армированными стекловолокном, и увеличение объема используемых композитов.

Низкомодульные стеклопластики армируют стекловолокнами типа E, A, C, D. Существует ряд композиционных материалов, области применения которых требуют более высокой прочности и жесткости, чем стеклопластики, армированные стекловолокнами типа E. Для производства таких композитов разработаны стеклянные волокна типа S, имеющие высокие значения прочности при растяжении и модуля упругости.

Стекловолокна марки S-glass были созданы в 60-е годы прошлого столетия. S-стекла – магниевые алюмосиликатные стекла – обеспечивают высокую прочность, модуль упругости, долговечность при эксплуатации композитов в условиях экстремальных температур и коррозионных сред.

Благодаря содержанию тугоплавких оксидов S-стекла имеют очень высокую температуру размягчения 970-1056 °С и соответственно высокую температуру вытягивания волокон – более 1500 °С. Стекловолокна марки S обладают рекордными значениями прочности и модуля упругости для изготовления непрерывных стеклянных волокон.

Впервые химический состав стекла марки S-glass – 55.0-79.9 % (масс.) SiO₂, 12.6-32.0 %

Al₂O₃ и 4.0-20.0 % MgO – был запатентован в США компанией «Owens Corning» в 1968 г. В 1972 г. НПО «Стеклопластик» было выдано авторское свидетельство СССР на изобретение высокопрочных высокомодульных волокон магнийалюмосиликатного состава, обладающих прочностью от 3500 до 4500 МПа, модулем упругости от 89 до 117 ГПа [1]. Стеклянные волокна и материалы из них, принадлежащие к группе S-стекла, изготавливались позднее фирмами «PPG Industries» (США) и «Nitto-Boseki» (Япония).

Основными производителями высокомодульных высокопрочных волокон на сегодняшний день являются АО «НПО «Стеклопластик» (Россия), «AGY Holding Corporation» и «Owens Corning Composite Materials LLC» (США), «Sinoma Science-Technology» и «CPIC Fiberglass» (Китай), «Nittobo» и «Nippon Sheet Glass Co., Ltd» (Япония), «ЗВ-The Fiberglass» (Бельгия). Композиции составов стекол для производства высококачественных высокопрочных волокон изложены в стандарте ASTM D 578 [2].

Высокопрочные стекловолокна получают на основе систем MgO-Al₂O₃-SiO₂ и MgO-CaO-Al₂O₃-SiO₂. Оксид кальция вводится в состав стекла с целью снижения температуры выработки волокон. Для повышения модуля упругости в состав стекла вводят оксиды BeO, CuO, ZnO, CeO₂, TiO₂ и ZrO₂ [3].

Мировое производство волокон из S- и R-стекла ежегодно растет.

E-mail: nat-demina@mail.ru,

Экспериментальные исследования, проведенные в НПО «Стеклопластик», показали, что производство стекол состава $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ с содержанием оксида кремния 57-73% (масс.), дает возможность получать на их основе волокна с высоким уровнем прочности (5900-7000 МПа) [4].

Высокомодульные высокопрочные волокна, производимые сегодня в АО «НПО Стеклопластик», торговой марки ВМП обладают прочностью 4200 МПа и модулем упругости 95 ГПа.

Волокнистая продукция из высокомодульных высокопрочных стекол очень совершенна и успешно конкурирует с материалами из арамидных и углеродных волокон при производстве полимерных композитов, обладающих высокими техническими характеристиками, в том числе для изготовления средств баллистического сдерживания [5].

Антибаллистические материалы, армированные арамидными или сверхвысокомолекулярными полиэтиленовыми волокнами, обладающими высоким относительным удлинением при разрыве, поглощают и рассеивают энергию высокоскоростного удара посредством энергопоглощающих механизмов [6]. Они включают в себя образование осколков, разрыв волокна первичной нити при растяжении, нарушение адгезии волокна, вытяжка волокна и расслоение. Каждый из этих механизмов является механизмом разрушения, и конструкционные материалы должны от них избавляться. Система углеродное волокно – эпоксидный компаунд, один из наилучших конструкционных материалов по причине жесткости углерода, высокой прочности на растяжение и чрезвычайно малого удлинения, является плохим материалом с точки зрения баллистики. При ударе высокоскоростного объекта по углепластиковой плите место удара становится местом разрушения.

Наилучшим кандидатом для конструкции антибаллистического материала является высокопрочное высокомодульное стеклянное волокно. Кроме брендового волокна из S-2 стекла компания AGY представила на рынок в 2008 г. стекловолокно с пониженной плотностью Featherlight S-2. Это волокно разработано для более легких бронемашин с лучшими конструкционными и антибаллистическими свойствами [6].

Во время баллистического удара значительная часть падающей энергии при динамическом нагружении полимерных композитов может поглощаться посредством микромеханических механизмов, таких как рассоединение волокна и матрицы и выхода волокон, что непосредственно связано со свойствами поверхности раздела в стеклопластике [6].

Поверхность раздела волокно – матрица, которая может составлять лишь 1 % от объема материала, существенно влияет на все механические характеристики стеклопластиковых материалов – прочность, долговечность, усталостную стойкость.

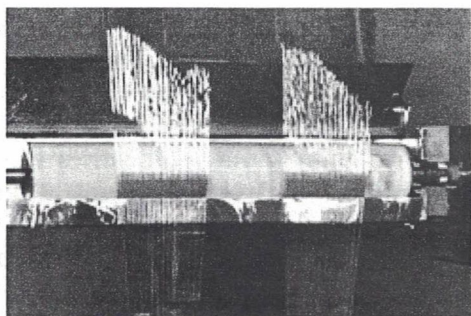
Поверхность раздела – это небольшая зона стеклопластика, окружающая волокно, свойства которой отличаются от свойств волокна и матрицы. Прочность сцепления стеклянных волокон с полимерным связующим возрастает, если на поверхность филаментов и комплексных нитей наносится правильно разработанный замасливатель.

Замасливатель для стекловолокна является многокомпонентной, как правило, водной композицией, каждый компонент которой выполняет определенную функцию (табл. 1).

Пленкообразующий компонент предназначен для того, чтобы удерживать филаменты вместе и защищать обработанное волокно, а также обеспечивать их отдельное существование при контакте со смолой, гарантируя тем самым смачивание всех волокон. Залогом прочности будущего полимерного композита является эффективная разработка пленкообразующего полимерного компонента, химически подобной матрице связующего.

Важнейшим компонентом замасливателей для армирующих волокон являются кремнийорганические или металлоорганические аппреты.

Помимо пленкообразующего компонента и аппретов замасливатели включают также дополнительно смазывающие вещества и антистатические агенты, которые не допускают скопления статического электричества на нитях, так как они формируются и перерабатываются на высокой скорости. Замасливатель может содержать до 10 компонентов, включая добавки для специальных индивидуальных функций. Взаимодействие их друг с другом, с матричной смолой и производственной средой представляет сложное химическое исследование.



Нанесение замасливателя на стеклянное волокно.

Фирмы AGY, OCV и PPG заявляют, что состав замасливателя имеет очень важное значение для качества стеклянного волокна, и каждая фирма считает необходимым иметь собственный состав замасливателя. Специалисты PPG уверены, что эффективность влияния состава замасливателя на качество композита не меньше, чем химического состава шихты стекла. Например, состав замасливателя 2026, использованный с материалами Нубон для ветряных лопастей, согласно сообщениям, позволил на порядок улучшить усталостные свойства лопастей путем повышения показателей смачиваемости волокна и его адгезии ко всем видам смол [7].

Начиная с 2007 г. компания AGY и Научно-исследовательская лаборатория армии США сотрудничают с целью исследования путей совершенствования эксплуатационных свойств стек-

ла S-2, используя для этого технологию аппретирования. Целью этого проекта является максимизирование конструкционных свойств броневых плит в условиях низкого напряжения (типичные дорожные вибрации) и оптимизация энергии поглощения в условиях высокого напряжения (баллистический удар). Исследователи разработали многокомпонентный замасливатель, который существенно влияет на конструкционную целостность композита из стекла S-2 и эпоксидной смолы, удваивая при этом способность системы поглощать энергию при разрушении Mode II (при сдвиге) без разрушения волокон и не увеличивая влагопоглощение. Состав замасливателя не раскрывается. Многообещающие результаты исследований побуждают осуществить "полномасштабный исследовательский проект, с тем чтобы запустить промышленно этот замасливатель для производства нового поколения стекловолокна S-2" [6].

Замасливатель наносится на филаменты из стекла в ходе высокоскоростного вытягивания из расплава стекла до того, как филаменты собираются в прядь и наматываются на паковку. Замасливатель придает стеклу ряд новых свойств и функций, одна из которых – предотвратить дефекты и разломы филаментов. Стекло очень хрупкое само по себе, а нанесенное покрытие замасливателя обеспечивает ему способность наматываться непрерывной нитью на паковку.

Таблица 1. Состав замасливателей для стекловолокна типа S-glass [8].

Категория ингредиента	Характерный химический состав	Функция
Пленкообразователи	Эпоксидные смолы, полиэфир, поливинилацетаты, поливиниловый спирт, полиолефины, полиуретаны, крахмал и др.	Защита волокна, целостность пряди, смачивание нити.
Поверхностно-активные вещества	Имидазолины, алкиламиды, минеральное масло, полиоксипропиленгликоль сложного эфира жирной кислоты, растительные масла и др.	Защита волокна, целостность пряди, низкое поверхностное трение, улучшенное формование волокна.
Эмульгаторы	Этоксиглированные жирные кислоты, этоксиглированные алкилфенолы, другие производные окиси этилена и др.	Получение стабильных эмульсий.
Аппреты	Силаны, титанаты, цирконаты, хромовые комплексные соединения.	Образование "мостиковых" связей между поверхностью волокна и связующим.
Другие компоненты	Галогенсодержащие соединения, четвертичные соединения аммония, кислоты и щелочи.	Антистатическое средство, контроль pH, смачиватель.

Замасливатель, как правило, это водная эмульсия, которая наносится в момент касания филаментов вращающегося аппликатора. Аппликатор может представлять собой как резиновую ленту, так и графитовый цилиндр. Вращающийся аппликатор помещают в ванну с замасливателем, его тонкий слой наносится на поверхность аппликатора и затем на каждый отдельный стеклянный филамент (рисунок).

В открытых публикациях данные о составе для обработки стеклянных волокон практически отсутствуют. Авторские права на эти разработки защищаются патентами компаний – производителей стеклянных волокон.

В патенте фирмы OCV Intellectual Capital [9] 2009 г. защищен состав катионного замасливателя для стеклянного волокна. Композиция замасливателя предназначена для обработки стекловолокон, в том числе S-glass. Замасливатель содержит катионно-модифицированную полиуретановую дисперсию, один или более силановый аппрет и, по меньшей мере, один лубрикант. Катионно-модифицированный полиуретан получают при полимеризации полиола с молекулярной массой 500-5000, предпочтительно 1000-3000, и полиизоцианатного компонента в присутствии оптимального катализатора и/или подходящего растворителя.

Содержание катионного полиуретана в замасливателе составляет от 2 до 50 % (масс.), предпочтительно 5-20 %. Состав замасливателя включает также, по крайней мере, один силановый аппрет из группы γ -аминопропилтриэтоксисилан (A-1100), *n*-фенил- γ -аминопропилтриметоксисилан (Y-9669), *n*-триметоксисилпропилэтилендиамин (A-1120), метилтрихлорсилан (A-154), γ -хлоропропилтриметоксисилан (A-143), винилтриацетоксисилан (A188), метилтриметоксисилан (A-1630), γ -уредипропилтриметоксисилан (A-1524), виниламиносиланы.

В состав замасливателя входит также, по меньшей мере, один лубрикант вида сополимер этиленоксида с пропиленоксидом, стеароксэтанамид, полиэтиленгликолиевые эфиры, этоксилированные эфиры касторового масла, алифатические моно-, ди- и полиамины (например N-alkyl-trimethylenediamine, 2-alkyl-2-imidazoline, 1-(2-aminoethyl)-2-alkyl-2-imidazoline), оксиэтированный амин и катионные жирные ами-

ды. Значение pH замасливателя 3-7, предпочтительно 4-6. Содержание замасливателя на стеклянном волокне – от 0.01 до 0.5% (масс.), предпочтительно 0.05-0.3 %.

В патенте фирмы PPG Industries Inc. [10] 1991 г. защищена химическая композиция для обработки волокон, образующая пленочное покрытие на поверхности. Состав содержит, по крайней мере, один растворенный в воде полимер или сополимер с вязкостью не менее 150 сПз, совместимые с матричной смолой, органофункциональный алкоксисилан, причем органическая половина силана преимущественно моноамонной функциональности, и алкокси-группы в количестве от одной до трех, способные гидролизироваться или не гидролизироваться. Состав содержит необходимое количество воды, диспергаторы и/или эмульгаторы, катионную смазку и один или более катионоактивных эпилхлоргидрированных аддуктов полиамида. Количество компонентов, кроме воды, может варьироваться в зависимости от содержания твердых веществ или неводных компонентов химического состава. Содержание ингредиентов: полимер или сополимер, эффективный пленкообразующий, формирующий количество до 100% (масс.), органофункциональный силан – 0.4-20.0 %, катионные смазки – 0.1-15.0 %, аминный аддукт – не более 0.4%. Кроме того, композиция может содержать полимерный флокулятор, любой на латексной основе, полиоксиэтилен-, полиоксипропилен- или полифениленоксид.

В патенте фирмы General Electric CO [11] 2007 г. защищен имидосилановый продукт. Ненасыщенные имидосиланы, которые, по существу, отделены от силоксанов, изучены для использования при обработке поверхности неорганических твердых, в том числе волокнистых, материалов, включая стекловолокно из S-стекла. Защищены методы производства таких силанов, которые не используют воду или силоксан как сопродукт, различные связующие особенно свободно-радикального типа и композиты, армированные аппретированными стекловолокнами.

В технических решениях по замасливателям фирм мировых производителей качественных армирующих стекловолоконистых материалов, изготовленных из S-, R-, E-, ECR стек-

ла, подробно обсуждается роль кремнийорганических аппретов – силанов [9-16].

При производстве высокопрочных высокомодульных стекловолокон типа ВМП используются силановые замасливатели № 76, 78, 14, 4с, разработанные в НПО «Стеклопластик» [17-19]. В патенте фирмы [20] 1998 г. защищен состав для обработки минерального волокна: органосилан или смесь органосиланов, водорастворимый сополимер оксидов этилена и пропилена, блокированный диизоцианатом, поверхностно-активное вещество катионного или неионогенного типа и клеящее вещество из группы эпоксидных смол или их смесей с поливинилацетатом, дициандиамидаформальдегидной смолой и/или желатином. Кроме того, состав дополнительно может содержать полиэтиленгликоль молекулярной массы 400.

Анализ литературно-патентных источников убеждает, что в составах замасливателей, используемых для производства стекловолокон для армированных высокопрочных стеклопластиков, широко применяются замещенные триалкоксисиланы – соединения общей формулы $\text{RSi}(\text{OR}')_3$.

В докладе Научно-исследовательской лаборатории армии США опубликованы данные об изучении влияния отдельных компонентов замасливающей композиции на баллистические свойства композиционного материала [21]. Авторы считают, что движущей силой формирования поверхности раздела в стеклопластиках является использование водных замасливателей на основе силана. Замасливатель облегчает работу со стекловолокнами, обеспечивая при этом защиту от повреждений и коррозии. Несмотря на относительно небольшое содержание (в %) силанового аппрета в начальном исходном замасливателе, он обеспечивает химическую ковалентную связь между матричной фазой и волокном. Силановый аппрет сначала гидролизует в водной эмульсии замасливателя. При высыхании на поверхности волокна гидролизованные силаны конденсируются и вступают в реакцию с силанольными группами на поверхности волокон с формированием силоксановой сетки со свободными межмолекулярными связями. Сразу после контакта между волокнами и матричной смолой соотношение компонентов замасливателя на

поверхности волокон значительно изменяется при возникновении диффузии между матричной смолой и замасливателем волокон. При равновесии матричная смола растворяет большую часть «сходного» пленкообразователя и поверхностно-активного вещества с сохранением силоксана с межмолекулярными связями на стеклянной поверхности 80% (масс.). Матричная смола затем диффундирует и впускает силоксановую сетку, которая остается химически связанной с поверхностью стекла. При отверждении происходит образование химической связи между матричной смолой и функциональными группами ранее существовавшей силоксановой сетки, которые совместимы с матричной смолой; при этом формируется совместно работающая структура (a highly crosslinked and coupled interpenetrating polymer network (IPN) structure). Эта IPN-структура имеет свойства, которые отличаются от волоконной и матричной фазы, отсюда и термин «поверхность раздела».

Многие коммерческие замасливатели для стеклянных волокон предполагают обеспечение высокой долговечности композитов. Баллистическая ударная прочность при этом может оказаться далекой от идеальной. Большое значение будет иметь одновременное улучшение как баллистической реакции композита, так и конструкционных прочностных свойств. Замасливатели, разрабатываемые для расширения баллистической реакции стеклопластика, должны сохранять нынешний контрольный срок службы изделий, обеспечиваемый коммерческими замасливающими составами.

Для исследований [21] были изготовлены одноосно-ориентированные композиты на основе сложного эфира винилового спирта и Е-стекла, в которых реакционная способность компонентов замасливателей – силана, пленкообразователя и поверхностно-активных веществ – варьировалась с целью имитирования всего спектра имеющихся коммерческих замасливателей.

Результаты, приведенные в этом обзоре, показывают, что важнейшим из всех компонентов замасливателя является кремнийорганический аппрет благодаря высокой степени его «сцепления» с матричной фазой связующего. По активности силана к винилэфирной матрице, используемой в обзоре, прочность

Таблица 2. Адгезионная прочность стеклопластиков на основе стекловолокон, обработанных различными кремнийорганическим и аппретами – силанами.

Силан	Эпоксидные стеклопластики		Полиэфирные стеклопластики	
	τ сдв., МПа	сохранение прочности, %	τ сдв., МПа	сохранение прочности, %
A-187	52.4	82.9		
Z-6040	46.1	79.0		
КН-560	48.0	80.0		
GLYMO	46.0	83.5		
A-1100	49.3	80.7		
A-1102	49.8	79.9		
КН-550	47.8	79.9		
	46.0	82.6		
АГМ-9	43.9*	78.0*		
АМЕО	45.4	78.4		
Z-6020	41.8	77.0		
	45.6	77.6	31.4*	61.2*
Y-11899	44.5*	81.0*	31.6	52.7
Z-6224	45.6	83.0	39.2	77.0
	47.1	83.2	38.0	75.2
DS-1172	43.7*	83.0*	38.0*	72.0*
Пента-62	45.0	76.0	38.8	71.0
			37.0*	78.5*
A-174			39.4	75.6
Z-6030			39.0*	78.4*
КН-570			36.6*	81.4*
A-172			31.2	66.2
ГВС-9			32.5	73.3

*Концентрация водного раствора силана 0.5%, в остальных случаях 1%.

связи возрастает в ряду метакрил- > амино- > глицидоксисилан. Важна также химическая реактивность пленкообразующего компонента по отношению к матричной смоле.

Рынок кремнийорганических силанов для аппретирования стекловолокон достаточно обширен. Торговые марки различаются между собой как степенью чистоты, так и стоимостью. С целью выявления особенностей и преимуществ различных товарных форм в НПО «Стеклопластик» был проведен сопоставительный анализ [22] кремнийорганических аппретов различных мировых производителей. Были протестированы перспективные торговые марки силанов ведущих мировых производителей – фирм «Momentive» и «Dow Corning» (США), «Evonic Industries» (Германия), «Nanjing Shuguang Chemical General Company» (Китай) и силаны российских поставщиков. В качестве критерия адгезионной прочности образцов стеклопластика, изготовленных на основе аппретированных силанами волокон типа E, выбраны результаты испытания на межслоевой сдвиг как наиболее чувствительная характеристика композита к связи полимерной матрицы с поверхностью стекловолокна. Сдвиговую прочность

стеклопластиков оценивали как в исходном состоянии, так и после кипячения в воде в течение 2 ч. Для наибольшей достоверности результатов исследований модификаций органофункциональных силанов проводили рандомизированные во времени изготовление и испытания образцов стеклопластиков и статическую обработку результатов работы. Данные, полученные при испытании стеклопластиков, обработанных различными силанами, представлены в табл. 2.

Среди различных торговых марок γ -аминопропилтриэтоксисилана наивысшие прочностные свойства эпоксидных стеклопластиков обеспечивают торговые марки А-1100, А-1102 (фирма «Momentive») и КН-550 (фирма «Nanjing Shuguang»). Наивысший уровень прочностных свойств стеклопластиков (связующее: эпоксидный компаунд КДА + трис(диметиламинометил)фенол (содержание связующего 24-26 % масс.) достигнут при аппретировании γ -глицидоксипропилтриметоксисиланом торговой марки А-187(фирма «Momentive»).

Наиболее высокие прочностные характеристики полиэфирных стеклопластиков, а также сохранение показателей после воздействия влаги достигнуты при тестировании γ -метакри-

локсипропилтриметоксисилана торговых марок Z-6030 (фирма «Dow Corning») и А-174 («Momentive»).

Из числа силанов нового поколения, отличающихся от традиционных полифункциональностью радикала, изучены торговые марки DS-1172 (фирма «Evonic»), Y-11899 («Momentive») и Пента-62 («Пента 91»). Полифункциональный катионный силан DS-1172 проявил высокую эффективность как с эпоксидным, так и полиэфирным связующими. Катионный силан Пента-62 («Пента 91») оказался высокоэффективным в полиэфирных стеклопластиках.

– Высокопрочные высокомодульные стекловолоконистые материалы представляют собой продукцию технического текстиля, которая обеспечивает высокие технические характеристики армированных полимерных композитов – стеклопластиков.

– Для промышленного производства данной стекловолоконистой продукции используются эффективные составы замасливателей, точные формулы которых представляют «ноу-хау» фирм.

– Современную тенденцию развития мировые производители инновационной стекловолоконистой продукции для армирования полимерных композитов связывают с технологией замасливания.

Библиографический список

1. Колесов Ю.И., Кудрявцев М.Ю., Михайленко Н.Ю. // Стекло и керамика. 2001. № 6. – С. 5-10.
2. ASTM Test Method D 578 Standard specification for glass fiber strands.
3. Wallenberger F.T., Bingham P.A. Fiberglass and Glass Technology: Energy-Friendly Compositions and Applications. – Springer. 2010. – 474 p.
4. Khazanov V.E., Kolesov Yu. I., Trofimov N.N. Fibre Science and Technology. Soviet Advanced Composites Technology.–L.–N.Y.–Tok.: Chapman&Hall, 1995.
5. Демина Н.М. Изв. Дагестанского гос. педагогич. ун-та. Сер. Естеств. и точные науки. 2019. Т.13. № 3.

– С. 42-47.

6. LeGault M.R. “Structural armor or armored structures?”, Composites World, High- Performance Composites, September. 2010.
7. Gardiner G. “The making of glass fiber”, Composites World, Composites Technology, April 2009.
8. “Mechanical Properties of Polymeric Composites Reinforced With High Strength Glass Fibers.” V.33. P.1644-1657. Seattle, WA, United States, 2000
9. Пат. Канады 2 710 469, 2009 г. (OCV INTELLECTUAL CAPITAL, LLC, US).
10. Пат. Европы EP 0 450 638 A1, 1991 г. (PPG INDUSTRIES,INC.)
11. Пат. Германии DE 699 35 172 T2, 2007 г. (GENERAL ELECTRIC Co.)
12. Пат. РФ № 2168471 C2, 2001 г. (ВЕТРОТЕКС ФРАНС (ФР))
13. Пат. Европы EP 0 496 195 A1, 1992 г. (PPG INDUSTRIES,INC.)
14. Пат. РФ № 2398748 C2, 2010 г. (СЭН-ГОБЕН ЭМБАЛЛАЖ (FR))
15. Пат. WO 2010/060583 A1, 2010 г. (S.D.R. BIOTEC VERFAHRENSTECHNIK GMBH).
16. Пат. Европы EP 0 750 594 B1, 1995 г. (PPG INDUSTRIES,INC.)
17. Трофимов А.Н., Демина Н.М. Поверхностная химическая обработка стеклянных волокон. Сб. Стеклянное волокно и стеклопластики. История научной школы. – М.: 2006. – С. 68-71.
18. Демина Н.М., Артамонова С.В. и др. // Хим. волокна. 1997. № 1. – С. 52-53.
19. Пат. ВУ 6843, 2001 г. (ОАО «НПО Стеклопластик»).
20. Пат. РФ № 2106320, 1998 г., (ОАО «НПО Стеклопластик»)
21. Jensen R.E., McKnight S.H., Quesenberry M.J. “Strength and Durability of Glass Fiber Composites Treated with Multicomponent Sizing Formulations”. Army Research Laboratory, ARL-TR-2655, January, 2002.
22. Демина Н.М., Артамонова С.В. и др. Исследование влияния кремнийорганических аппретов на адгезионную прочность стеклопластиков. Междунар. конф. по химии и физикохимии олигомеров “Олигомер – 2002”. Тезисы докладов. – М.: Черноголовка. 2002. – С. 18.