

УДК 678.8

И.В. Терехов¹, В.А. Шленский¹, Е.В. Куршев¹, С.Л. Лонский¹, В.А. Дятлов²**ИССЛЕДОВАНИЕ ФАКТОРОВ, ВЛИЯЮЩИХ НА ОБРАЗОВАНИЕ ЭПОКСИСОДЕРЖАЩИХ МИКРОКАПСУЛ ДЛЯ САМОВОССТАНАВЛИВАЮЩИХСЯ КОМПОЗИЦИЙ**

DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-27-34

Исследованы различные методы микрокапсулирования эпоксидиановых смол, а также влияние ряда факторов на процесс получения микрокапсул. Изучена морфология полученных микрокапсул с помощью микроструктурного анализа. По результатам микроструктурного анализа изучено влияние различных факторов на качество получаемого продукта. С помощью микрокапсул получен образец самовосстанавливающейся полимерной композиции. Данный образец исследовали с помощью микроструктурного анализа, результаты проанализированы.

Ключевые слова: микрокапсулирование, микроструктура, композиционные материалы, самовосстановление, эпоксидное связующее, «умные» материалы.

I.V. Terekhov¹, V.A. Shlenskii¹, E.V. Kurshev¹, S.L. Lonskii¹, V.A. Dyatlov²**RESEARCHES OF FACTORS AFFECTING THE FORMATION OF EPOXY-CONTAINING MICROCAPSULES FOR THE SELF-HEALING COMPOSITIONS**

The article has studied various methods for microencapsulation of epoxy resins, as well as the influence of a number of factors on the process for obtaining microcapsules. The morphology of the obtained microcapsules was studied by using microstructural analysis. By the results of the microstructural analysis, the influence of different factors on the quality of the obtained product was studied. A sample of self-healing polymer composition was produced by using these microcapsules. The sample was examined by microstructural analysis, the results were analyzed.

Keywords: microencapsulation, microstructure, composite materials, self-healing, epoxy resins, «smart» materials.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» [Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia]; e-mail: pochta@muctr.ru

Введение

Микрокапсулирование различных индивидуальных веществ и их смесей нашло применение в различных областях науки и техники, в частности широкое распространение оно получило в области композиционных материалов [1] и медицины [2]. В области композиционных материалов микрокапсулирование используется как с целью создания наполнителей и добавок, улучшающих стойкость к образованию микротрещин путем диссипации энергии разрушения материала в вершине растущей трещины [3], так и для создания самовосстанавливающихся полимерных материалов на основе микрокапсул [4]. Одной из важных задач, решаемых с помощью микрокапсулирования, является создание самовосстанавливающихся материалов [5]. Так, «лечащий» агент, поме-

щенный в ядро микрокапсулы, при повреждении материала и стенки капсулы высвобождается в образовавшиеся пустоты и, растворяя полимер вокруг себя при использовании растворителя [6] или отверждаясь при воздействии инициатора/отвердителя [7], частично или полностью восстанавливает свойства поврежденного участка.

Такие самовосстанавливающиеся материалы очень важны в области авиастроения [8–10], так как они позволяют уменьшить временные и финансовые расходы на техническое обслуживание изделий и продлить период эксплуатации материала [11–13]. Ввиду активного использования для получения композиционных материалов для авиастроения эпоксидных смол большое внимание уделяют получению микрокапсул [14, 15], наполненных эпоксидными смолами и способными

восстанавливать свойства композиционных материалов с помощью остаточного отвердителя. Наиболее перспективный исходный материал для получения оболочки таких микрокапсул – карбамидоформальдегидный олигомер [16–18]. Преимуществом его использования является дешевизна, доступность и нереакционность по отношению к наполнителю.

В данной работе изучены различные способы получения микрокапсул, наполненных эпоксидными смолами; исследованы условия, влияющие на свойства микрокапсул, и проведена работа по модификации синтеза микрокапсул. Проверена также возможность использования полученных микрокапсул для получения самовосстанавливающихся композиционных материалов на основе эпоксидных смол.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 1. «Умные» конструкции», комплексной научной проблемы 13.1. «Связующие для полимерных и композиционных материалов конструкционного и специального назначения» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [19].

Материалы и методы

Объекты исследования:

- эпоксидиановая смола марки DER-330 компании Olin Ероху с эквивалентной эпоксидной массой 176–185 грамм-эквивалент;
- параформальдегид фирмы Асгос с молекулярной массой $M_n=300-3000$ г/моль;
- мочевины фирмы «РусХим» с молекулярной массой $M_n=60,06$ г/моль;
- салициловая кислота фирмы «РусХим» с молекулярной массой $M_n=138,12$ г/моль;
- резорцин фирмы Асгос с молекулярной массой $M_n=110,1$ г/моль;
- поливиниловый спирт фирм «РусХим», Курагау, «ЕвроХим» со степенью гидролиза 70–99%.

Микрокапсулирование эпоксидной смолы по двухступенчатой методике

Для получения карбамидоформальдегидного олигомера в круглодонную трехгорлую колбу емкостью 500 мл, снабженную верхнеприводной мешалкой, термометром и обратным холодильником, засыпали 100 г мочевины и 125 г параформальдегида, после чего добавляли 150 мл дистиллированной воды. Водородный показатель раствора доводили до нейтрального ($pH=7-7,1$) с помощью заранее приготовленных растворов гидроксида калия (10% (по массе)) и уксусной кислоты (10% (по массе)). Полученную смесь нагревали до 60°C при постоянном перемешивании и продолжали нагревание до полного растворения мочевины и параформальдегида. После этого для завершения образования метилольных производ-

ных мочевины раствор выдерживали при перемешивании при температуре 60°C в течение 30 мин. По завершении реакции pH раствора доводили до значения 4,5 раствором уксусной кислоты. Затем поднимали температуру до 80°C и проводили нагревание еще 1,5–2 ч для образования карбамидоформальдегидного олигомера. После охлаждения полученного прозрачного раствора его pH доводили до нейтрального значения.

Микрокапсулирование эпоксидной смолы с помощью полученного олигомера проводили по следующей схеме: в химический стакан емкостью 700 мл, снабженный пропеллерной мешалкой и обогреваемой рубашкой, добавляли 150 г раствора карбамидоформальдегидного олигомера в воде и 250 мл воды; pH раствора доводили 10%-ным раствором щавелевой кислоты до значений 6,0–6,5, после чего при перемешивании (250 об/мин) в него вводили нагретую до 70°C эпоксидиановую смолу марки DER-330 и 4,95 г салициловой кислоты, используемой для стабилизации образующихся капсул; затем доводили температуру до 30°C и перемешивали в течение 10 мин при скорости вращения мешалки 250 об/мин. После этого pH раствора снижали до значений 4,0–4,5 и продолжали перемешивание при этой температуре 2,5–3 ч, после чего снижали pH раствора до значений 2,5–2,8, добавляли 7,5 г мочевины, нагревали до 50°C и продолжали реакцию до образования оболочки микрокапсул в течение 1,5–2 ч. Полученную смесь охлаждали, отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе в течение 48 ч.

Микрокапсулирование эпоксидной смолы *in situ*

В химический стакан емкостью 500 мл, снабженный пропеллерной мешалкой и обогреваемой рубашкой, добавляли 117 г воды, 7,2 г мочевины, 0,3 г резорцина, 0,3 г NaCl, 27 г 5%-ного раствора поливинилового спирта (ПВС) в воде и 30 г эпоксидиановой смолы DER-330. Для образования эмульсии полученную смесь стабилизировали в течение 10–15 мин при скорости вращения мешалки 700–900 об/мин, после чего температуру поднимали до 60°C, pH реакции доводили до значений 2,5–3,5 и в реактор добавляли 19,2 г заранее приготовленного из параформальдегида 37,5%-ного раствора формальдегида в воде. Реакцию поликонденсации формальдегида с мочевиной на поверхности каплей эмульсии проводили в течение 4 ч, после чего полученную смесь охлаждали до комнатной температуры, фильтровали с помощью воронки Бюхнера и промывали поочередно водой и ацетоном.

Получение образцов связующего марки ВСЭ-30, наполненного микрокапсулами

В химический стакан добавляли 80 г компонента А, 21 г компонента Б и перемешивали в течение 15 мин. К полученному связующему,

содержащему 5% избыточного отвердителя, добавляли 10 г полученных микрокапсул, содержащих смолу DER-330. После этого полученную композицию отверждали при комнатной температуре в течение 24 ч, а затем при температуре 140°C в течение 2 ч – для доотверждения.

Методы исследования

Для исследования структурных и морфологических свойств исходных и полученных веществ использовали микроструктурный анализ.

Микроструктурный анализ и исследование морфологии микрокапсул проведены при помощи фотографий, выполненных на оптическом микроскопе Olympus BX-51 в режимах «отражение» и «просвет» при увеличении в 50, 100 и 200 раз.

Микроструктуру скола образца связующего ВСЭ-30, наполненного микрокапсулами, исследовали на сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA 3 XMU в режиме вторичных электронов при увеличениях от ×40 до ×12000. Для нанесения слоя золота толщиной 30 нм, необходимого для повышения электропроводности, использовали вакуумную установку Q150R ES (Quorum Technologies).

Результаты и обсуждение

Одним из легкорезализуемых способов синтеза оболочки капсул из карбамидоформальдегидного полимера является получение низкомолекулярного водорастворимого олигомера с дальнейшей его полимеризацией в ходе образования оболочки капсул. Для этого сначала требуется получить низкомолекулярный и стабильный при хранении карбамидоформальдегидный олигомер.

На первой стадии получения такого олигомера происходит реакция карбамида с формальдегидом, в результате которой могут образовываться моно-, ди- и триметилольные производные карбамида. При дальнейшем проведении процесса получения олигомера происходит реакция поликонденсации полученных производных в кислой среде с образованием требуемого олигомера:

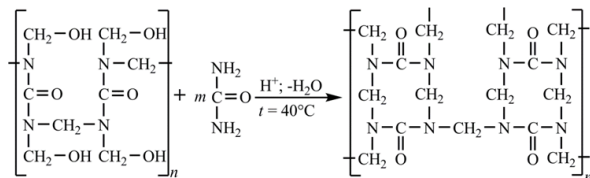


При изучении процесса получения водорастворимого карбамидоформальдегидного олигомера выяснено, что при получении метилольных производных очень важно следить за pH среды, так как эта реакция хорошо идет в нейтральной и щелочной среде. В кислой среде данная реакция прекращается и начинается реакция между метилольными группами и свободными атомами водорода у азота, что может привести к изменению изначально выбранного стехиометрического соотношения «формальдегид/карбамид».

Олигомер получали при мольных соотношениях «формальдегид/карбамид», равных 2:1 и 2,5:1. Меньшие количества формальдегида использовать нецелесообразно, так как при этом будет образовываться очень малое количество гидроксильных групп, способствующих образованию водорастворимого олигомера.

Наиболее легким в получении и стабильным оказался раствор олигомера, полученный при мольном соотношении «формальдегид/карбамид», равном 2,5:1, который с течением времени сохраняет свои свойства и является оптимальным для использования его в качестве прекурсора при получении оболочки микрокапсул. Его стабильность обусловлена достаточным наличием гидрофильных групп и исчерпанием NH-реакционных центров в ходе реакции метилольных производных друг с другом.

Микрокапсулирование проводили с помощью поликонденсации полученного карбамидоформальдегидного олигомера на поверхности капле эпоксидной смолы, диспергированной в растворе олигомера с помощью пропеллерной мешалки. Раствор олигомера выступает в начале процесса в роли поверхностно-активного вещества. В дальнейшем, вследствие увеличения молекулярной массы и уменьшения количества гидрофильных групп в ходе реакции с мочевиной, на поверхности диспергированной в системе эпоксидной смолы образуется пленка полимера, толщина и прочность которой со временем увеличивается:



Определено, что концентрацию олигомера в растворе следует снижать до значений 20–30%, так как при использовании более высокой концентрации в процессе образования микрокапсул получаются смеси с очень высокой вязкостью, что негативно сказывается на образующихся частицах. Подтверждено также, что при добавлении салициловой кислоты в количестве 3–5% происходит значительное уменьшение агломерации частиц и образование более однородных пленок благодаря улучшению пленкообразующих свойств олигомерной фазы.

В ходе исследования влияния показателя pH среды на процесс образования микрокапсул с эпоксидной смолой выявлено, что при слишком низких значениях pH (или при слишком высокой температуре процесса) образование нерастворимого полимера происходит слишком активно, и он выпадает в отдельную фазу вместо образования оболочки капсул. Вследствие этого

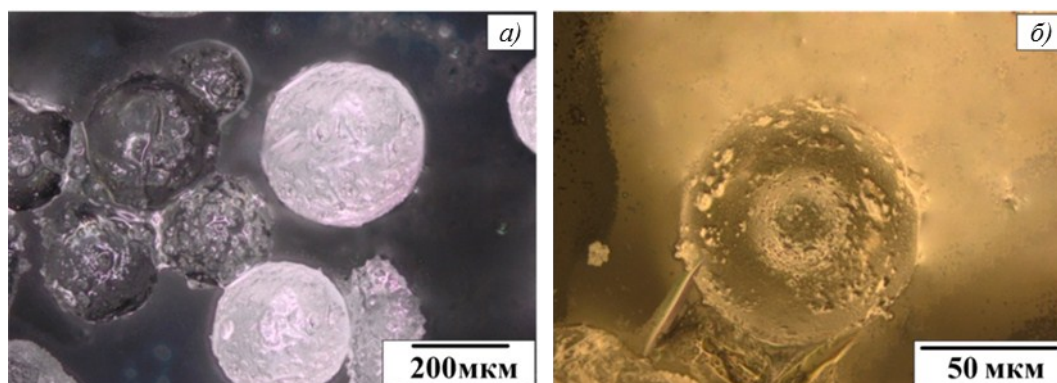
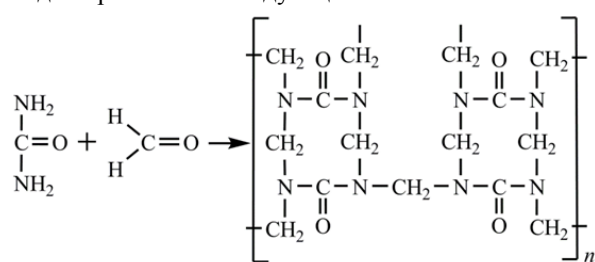


Рис. 1. Фотографии полученных микрокапсул, наполненных эпоксициановой смолой марки DER-330, при скорости вращения мешалки 250 (а) и 400 об/мин (б)

значительная часть полимера выделяется из раствора в виде твердых частиц, от которых почти невозможно избавиться.

В ходе двухстадийного получения микрокапсул, содержащих эпоксидную смолу, выявлено, что на размеры образующихся частиц сильное влияние оказывает скорость вращения мешалки. Так, при скорости вращения 250 об/мин получаются крупные капсулы с диаметром 200–400 мкм (рис. 1, а). Скорость вращения 400 об/мин позволяет получить микрокапсулы меньшего размера – с диаметром до 200 мкм (рис. 1, б), что видно из представленных на рис. 1 фотографий, полученных с помощью оптического микроскопа.

Следующим этапом работы была разработка метода микрокапсулирования, проходящего в одну стадию. Этот метод основан на получении карбамидоформальдегидного олигомера на границе раздела фаз «вода–смола *in situ*». Реакция поликонденсации карбамида и формальдегида происходит при этом по следующей схеме:



Это позволяет избавиться от недостатков метода, описанного ранее. Так, значительно сокращаются временные и энергетические затраты за счет сокращения количества стадий процесса, упрощается регулирование показателя pH в среде «олигомер–смола», а также отсутствуют проблемы, связанные с выпадением полимера в отдельную фазу из раствора олигомера при длительном его хранении.

Механизм данного синтеза схож с описанным ранее. В данном методе на качество продукта реакции, помимо температуры, показателя pH среды

и скорости перемешивания, оказывают значительное влияние стабилизаторы эмульсии. В качестве основного стабилизатора использовали различные марки поливинилового спирта, который формирует поверхностный слой на границе раздела фаз «смола–вода». Помимо ПВС в систему добавляли незначительные количества резорцина, который также участвует в процессе пленкообразования, и хлорида натрия, выступающего в качестве высаливающего агента.

В ходе исследований обнаружено, что молекулярная масса и количество ацетатных групп в ПВС оказывают значительное влияние на протекание процесса. Так, при использовании ПВС с $M_n=9450$ и 13,9% негидролизованых ацетатных групп при скорости вращения мешалки 700 об/мин в ходе синтеза оболочки микрокапсул значительное количество карбамидоформальдегидного полимера выпадает в отдельную фазу (рис. 2, а, б).

Использование ПВС с меньшим количеством негидролизованых ацетатных групп (~0,88%) и $M_n=23555$ позволяет благодаря лучшей стабилизации эмульсии уменьшить количество выпадающего из раствора карбамидоформальдегидного полимера (рис. 2, в, г) и получить более чистые капсулы.

При этом при одинаковой скорости вращения мешалки получаются сравнительно одинаковые по размерам частицы, что видно из сравнения средних диаметров Фере частиц (рис. 3).

Увеличение скорости оборотов мешалки приводит к уменьшению частиц и, следовательно, к увеличению их поверхностной площади. При использовании тех же концентраций исходных веществ это сказывается на прочности образуемой оболочки. Так, при скорости вращения мешалки 900 об/мин образуются мягкие и непрочные капсулы (рис. 4), часть из которых разрушается при выделении и перемешивании реакционной среды.

При использовании зарубежных марок ПВС количество выпавшего полимера уменьшается, что, возможно, связано с лучшей очисткой данных марок ПВС. По-видимому, примеси в

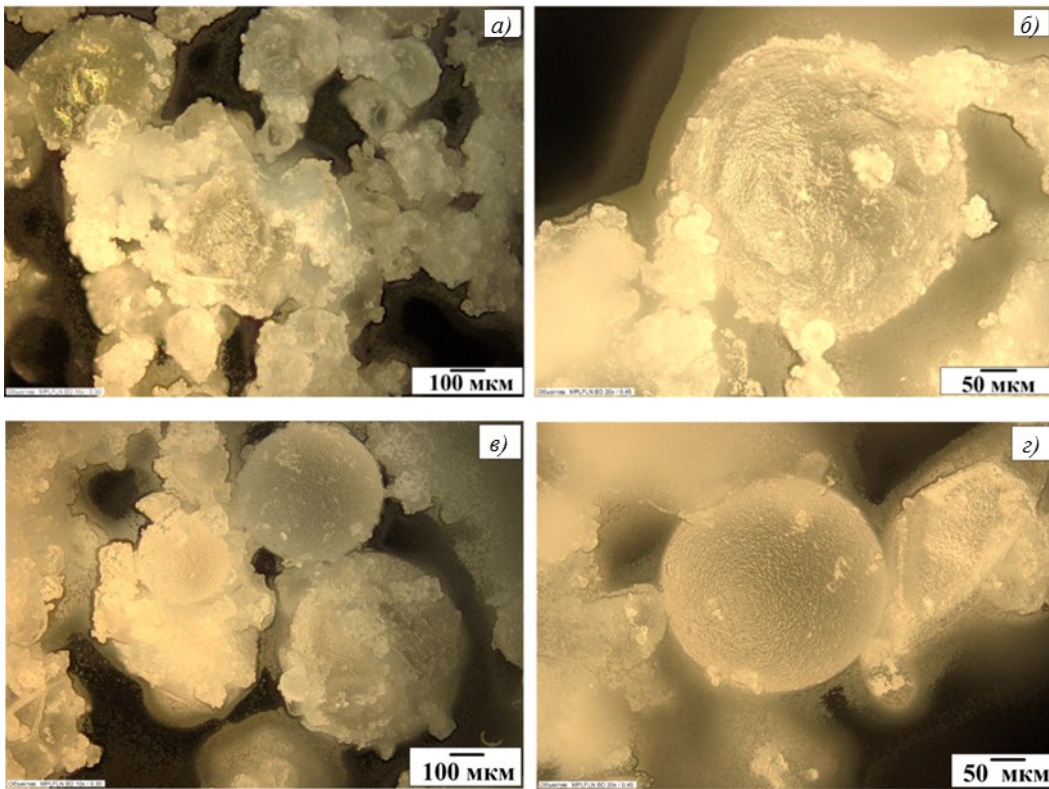


Рис. 2. Микроструктура (а, в – $\times 100$; б, г – $\times 200$) микрокапсул, полученных при скорости вращения мешалки 700 об/мин, с поливиниловым спиртом в качестве стабилизатора с молекулярной массой 9450 (а, б) и 23555 (в, г)

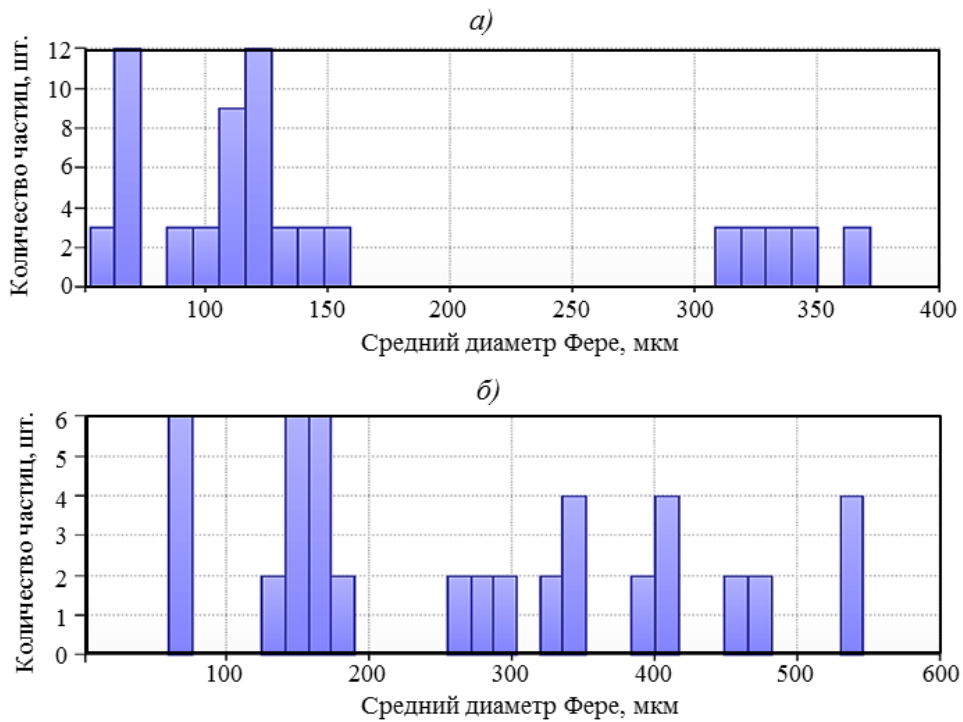


Рис. 3. Распределение по диаметру Фере микрокапсул, полученных при скорости вращения мешалки 700 об/мин, с поливиниловым спиртом в качестве стабилизатора с молекулярной массой 9450 (а) и 23555 (б)

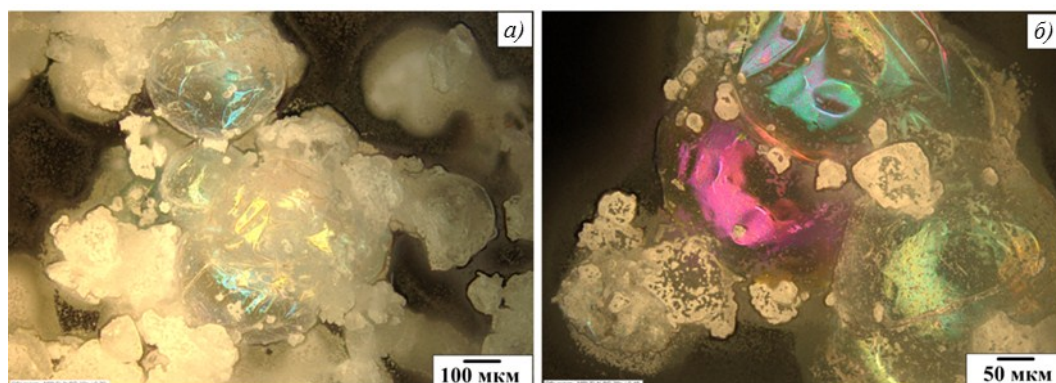


Рис. 4. Микроструктура (*a* – $\times 100$; *б* – $\times 200$) микрокапсул, полученных при скорости вращения мешалки 900 об/мин, с поливиниловым спиртом в качестве стабилизатора с молекулярной массой 23555

ПВС могут вызывать выпадение образующегося в ходе реакции получения оболочки микрокапсул полимера. Так, при использовании ПВС марки ВС-05, имеющего степень гидролиза 72–76%, степень полимеризации 600–700 и молекулярную массу 33000–38000, можно получить довольно чистые капсулы, однако некоторые получаемые капсулы являются мягкими.

При использовании ПВС марки ВР-05, имеющего степень гидролиза 86–89%, степень полимеризации 550–650 и молекулярную массу 27000–32000, получаются целые, рассыпчатые и чистые микрокапсулы (рис. 5). Полученные данные подтверждают теорию о влиянии степени гидролиза ПВС на стабилизацию эмульсии эпоксидной смолы, а также целостность и качество образующихся капсул. Близкие значения молекулярной массы данных марок ПВС свидетельствуют о большем влиянии степени гидролиза на процесс, нежели значение молекулярной массы.

Для изучения способности микрокапсул придавать эпоксидным связующим свойства самовосстанавливающихся материалов использовали двухкомпонентное эпоксидное связующее марки ВСЭ-30, представляющее собой смесь эпоксидных смол и различных аминов. Образец такого

связующего был наполнен эпоксидсодержащими микрокапсулами, полученными с использованием ПВС марки ВР-05. Низкотемпературный скол полученного отвержденного образца наполненного связующего исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (рис. 6 и 7).

Как видно из представленных микрофотографий, при получении скола происходит разрушение части микрокапсул с последующим высвобождением закапсулированной эпоксидной смолы. Анализ микроструктуры, полученной при увеличении до $\times 12000$ (рис. 7), показал, что образовавшиеся в процессе разрушения трещины заполнены высвободившимся из микрокапсул «лечащим» агентом. Вокруг поврежденных микрокапсул также образуется пленка эпоксидной смолы (рис. 7, *в*, *г*). Микроструктура образовавшейся пленки аналогична микроструктуре отвержденного связующего, что свидетельствует о частичном отверждении эпоксидной смолы оставшимися функциональными группами отвердителя и о возможности заполнения образующихся в процессе эксплуатации материала микротрещин «лечащим» агентом с последующим его отверждением и восстановлением механических свойств.

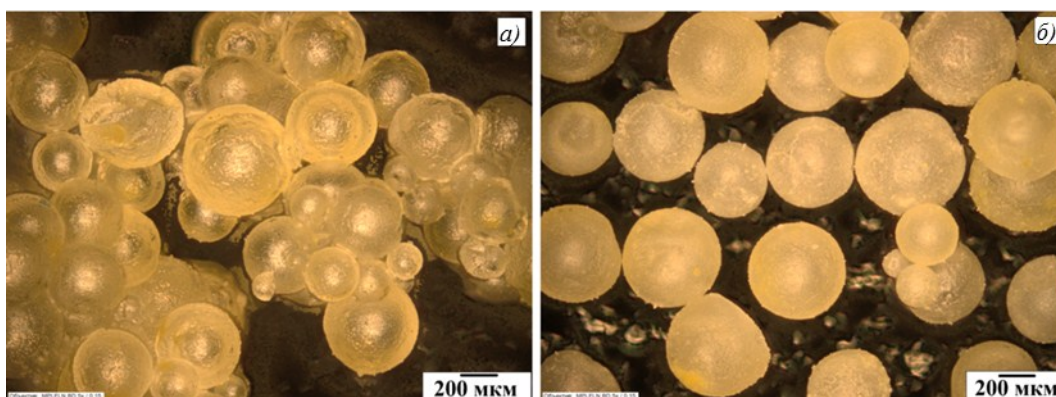


Рис. 5. Микроструктура микрокапсул, полученных с использованием поливинилового спирта марки ВР-05, промытых ацетоном (*a*) и перемешанных в ацетоне в течение 1 ч (*б*)

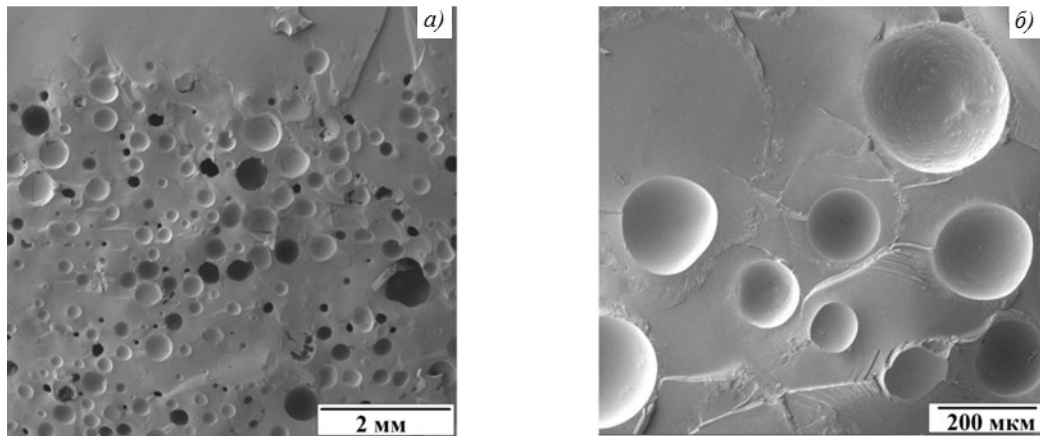


Рис. 6. Микроструктура (*a* – $\times 10$; *b* – $\times 100$) низкотемпературного смола связующего ВСЭ-30, наполненного микрокапсулами, содержащими эпоксидиановую смолу марки DER-330

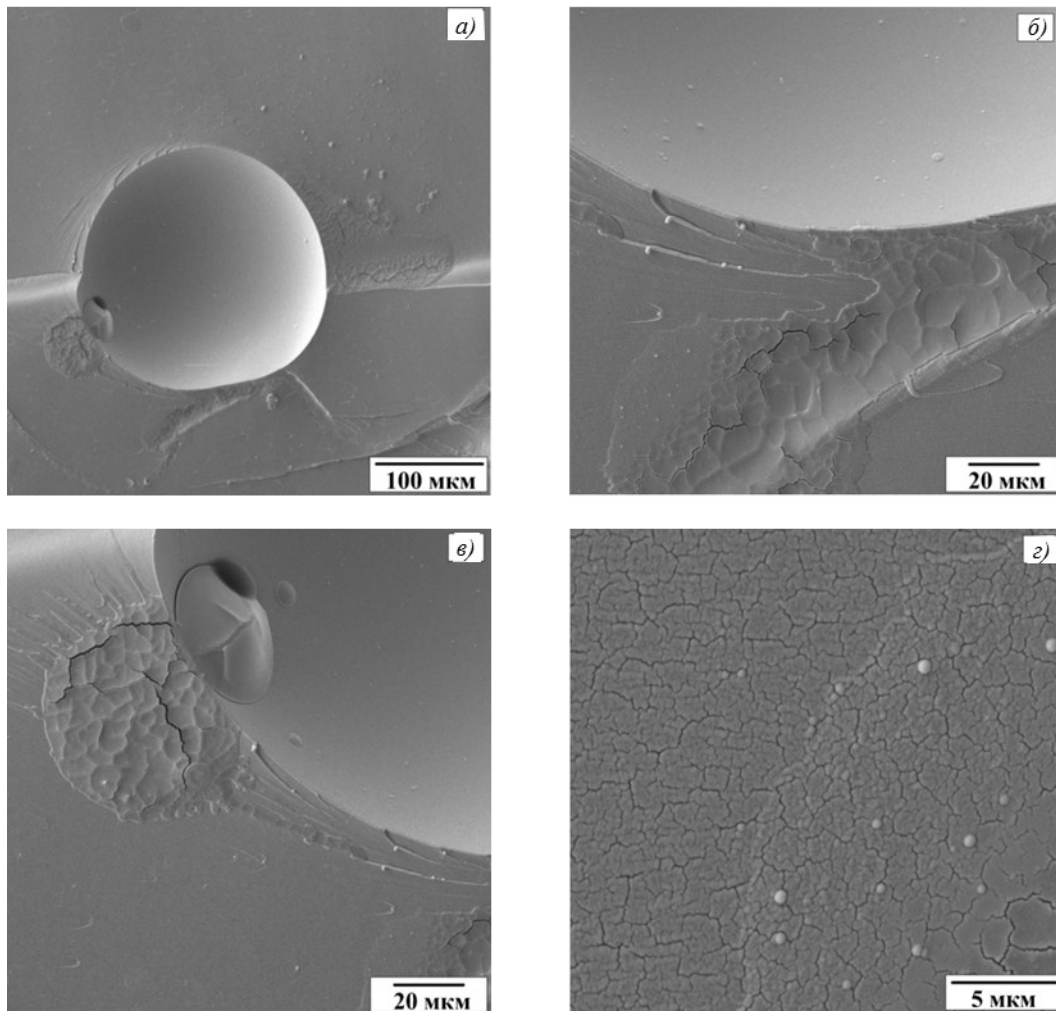


Рис. 7. Микроструктура смола отвержденного связующего ВСЭ-30, наполненного микрокапсулами (*a*, *b*), и участков с высвободившейся эпоксидной смолой (*c*, *d*)

Таким образом, в данной работе исследованы два основных способа получения карбаминоформальдегидной оболочки на поверхности эпокси-

содержащих микрокапсул, а также проверена возможность получения на их основе самовосстанавливающихся материалов.

Заключения

1. Обнаружено, что двухстадийный метод получения микрокапсул не имеет явных преимуществ, при этом обладает рядом существенных недостатков – в частности, сложность и трудоемкость многостадийного процесса.

2. Изучена одностадийная методика получения эпоксисодержащих микрокапсул. Определено влияние скорости перемешивания и характеристик используемого для стабилизации системы поливинилового спирта на качество образующегося продукта. Наиболее оптимальными оказа-

лись марки поливинилового спирта с наибольшей степенью гидролиза, а оптимальной скоростью перемешивания 600–700 об/мин.

3. Проверена возможность изготовления на основе полученных капсул самовосстанавливающихся композиций. Получены наполненные микрокапсулами композиции, проведены микроструктурные исследования данных композиций, показывающие возможность заполнения микротрещин в матрице эпоксидной смолой из микрокапсул с ее последующим отверждением остаточным отвердителем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Rule J.D., Brown E.N., Sottos N.R. et al. Wax-protected catalyst microspheres for efficient self-healing materials // *Advanced Materials*. 2005. Vol. 72. P. 205–208.
2. Меньшутина Н.В. Технологии инкапсуляции // *Фармацевтические технологии и упаковка*. 2014. №5. С. 30–33.
3. Giannakopoulos G., Masania K., Taylor A.C. Toughening of epoxy using core-shell particles // *Journal of Materials Science*. 2011. Vol. 46. P. 327–338.
4. Liao L.P., Zhang W., Xin Y. et al. Preparation and characterization of microcapsule containing epoxy resin and its self-healing performance of anticorrosion covering material // *Chinese Science Bull*. 2011. Vol. 56. P. 439–443.
5. Chowdhury R.A., Hosur M.V., Nuruddin M. Self-healing epoxy composites: preparation, characterization and healing performance // *Journal of Materials Research and Technology*. 2015. Vol. 4. P. 33–43.
6. Caruso M.M., Delafuente D.A., Ho V. Solvent-promoted self-healing materials // *Macromolecules*. 2007. Vol. 40. P. 8830–8832.
7. Rule J.D. The chemistry of self-healing polymers // *Education in Chemistry*. 2005. Vol. 42 (5). P. 130–132.
8. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // *Интеллект & Технологии*. 2016. №2. С. 41–46.
9. Кузнецова В.А., Деев И.С., Железняк В.Г., Силаева А.А. Износостойкое лакокрасочное покрытие с квазикристаллическим наполнителем // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн*. 2018. №3. Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 13.06.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-3-8-8.
10. Каблов Е.Н. Материалы и химические технологии для авиационной техники // *Вестник Российской академии наук*. 2012. Т. 82. №6. С. 520–530.
11. Раскутин А.Е., Хрульков А.В., Язвенко Л.Н. Полимерное пленочное покрытие для конструкций из ПКМ (обзор) // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн*. 2017. №2 (50). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 13.06.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-2-5-5.
12. Каблов Е.Н. Авиакосмическое материаловедение // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2008. №3. С. 2–14.
13. Соловьянчик Л.В., Кондрашов С.В., Пашкеев К.А., Мараховский П.С., Солдатов М.А. Новый подход для придания ПКМ функциональных свойств // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн*. 2017. №4 (52). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 13.06.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-4-5-5.
14. Гребенева Т.А., Терехов И.В., Чурсова Л.В., Шлёнский В.А. и др. Микрокапсулирование в самовосстанавливающихся композиционных материалах // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2016. №10. С. 40–45.
15. Liu X., Sheng X., Lee J.K., Kessler M.R. Synthesis and Characterization of Melamine-Urea-Formaldehyde Microcapsules Containing ENB-Based Self-Healing Agents // *Macromolecular Materials Engineering*. 2009. Vol. 294. P. 389–395.
16. Гребенева Т.А., Терехов И.В., Чурсова Л.В., Шлёнский В.А. и др. Микрокапсулирование в самовосстанавливающихся композиционных материалах // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2016. №11. С. 39–46.
17. Yin T., Rong M.Z., Zhang M.Q., Yang G.C. Self-healing epoxy composites – Preparation and effect of the healant consisting of microencapsulated epoxy and latent curing agent // *Composites Science and Technology*. 2007. Vol. 67. P. 201–212.
18. Wang R., Li H., Hu H. et al. Preparation and characterization of self-healing microcapsules with poly(urea-formaldehyde) grafted epoxy functional group shell // *Journal of Applied Polymer Science*. 2009. Vol. 113. P. 1501–1506.
19. 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.