УДК 678.8

Д.В. Севастьянов[1], И.В. Сутубалов[1], М.И. Дасковский[1], Е.А. Шеин[1]

ПОЛИМЕРНЫЕ БИОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ СВЯЗУЮЩИХ, АРМИРОВАННЫХ НАТУРАЛЬНЫМИ ВОЛОКНАМИ (обзор)

DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-4-42-50

Рассмотрены биокомпозиты на основе биоразлагаемых полимерных связующих, армированных натуральными волокнами. Представлены методы получения и механические свойства наиболее широко используемых биоразлагаемых полимеров (полилактида, полигидроксиалканоатов). Приведено описание физико-механических свойств натуральных волокон и их преимуществ перед синтетическими волокнами при армировании полимерных композитов. Обсуждены перспективы применения полимерных биокомпозитов в различных отраслях.

Ключевые слова: *полимерные биокомпозиты, биоразлагаемые связующие, натуральные волокна.*

Biocomposites based on biodegradable polymer binders reinforced by natural fibers are reviewed. Mechanical properties and methods for obtaining the most widely used biodegradable polymers (polylactic acid, polyhydroxyalkanoates) are presented in the article. Physico-mechanical characteristics of natural fibers as well as their advantages over synthetic ones when reinforcing polymer composites are described. Prospects for application of polymer biocomposites in various industrial fields are discussed.

Keywords: *polymer biocomposites, biodegradable binders, natural fibers.*

[1]Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

В последние годы усилия исследователей направлены на создание биоразлагаемых материалов, т. е. материалов, способных к биодеградации в окружающей среде. Это связано с ужесточающимися экологическими требованиями, касающимися выброса парниковых газов (главным образом, диоксида углерода), которые призваны замедлить климатические изменения, вызванные деятельностью человека. Особую актуальность эта проблема приобретает для пластиков [1–5]. Согласно ГОСТ Р 54530–2011 [1], биоразлагаемость пластиковых упаковочных материалов определяется в результате испытаний на аэробное биоразложение (продолжительность проведения испытания должна быть не более 6 мес, степень биоразложения должна составлять не менее 90% максимального разложения, соответствующего стандартного (эталонного) вещества) и анаэробное биоразложение (продолжительность проведения испытания должна быть не более 6 мес, степень биоразложения, основанная на производстве биогаза, должна составлять не менее 50% сухой массы от теоретических показателей для испытуемого материала). В общем случае пластики разлагаются в аэробных или анаэробных условиях на диоксид углерода, метан, воду, биомассу и неорганические соединения.

С учетом вышеизложенного при рассмотрении полимерных композиционных материалов (ПКМ) особый интерес представляют так называемые биокомпозиты, состоящие из биополимерного связующего, армированного натуральными волокнами. Термин «биополимер» («биопластик») определяет: биоразлагаемые полимеры, полученные из биологического сырья, и традиционные полимеры, полученные из биологического сырья. При рассмотрении связующих для биокомпозитов имеет смысл сконцентрироваться на биоразлагаемых пластиках, полученных из растительного сырья, поскольку они являются наиболее перспективными с точки зрения соответствия экологическим требованиям. По данным работы [6] такие пластики составляют 80% всего рынка биопластиков.

Биоразлагаемые связующие для биокомпозитов

Биоразлагаемые пластики можно условно разделить на три большие группы:

– полилактид – ПЛА (polylactic acid – PLA) – полимер на основе молочной кислоты, образующейся в результате молочнокислого брожения сахаристых веществ;

– полигидроксиалканоаты – ПГА (polyhydroxyalkanoates – PHA) – продукты переработки растительного сахара микроорганизмами;

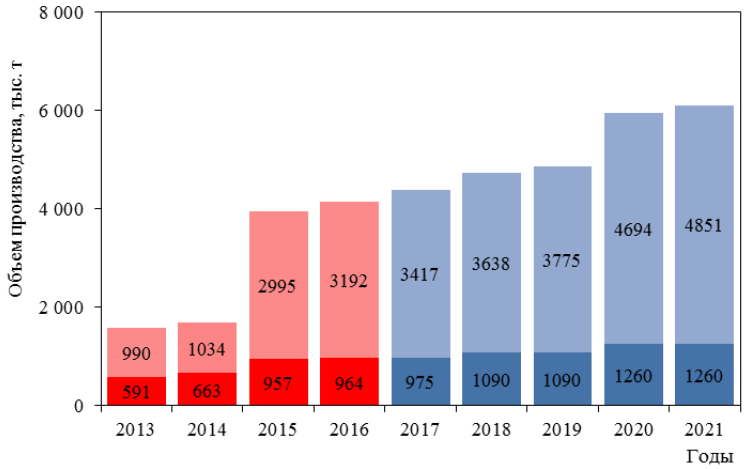


Рис. 1. Мировое производство биопластиков [7] – биоразлагаемых (■; прогноз – ■) и небиоразлагаемых (■; прогноз – ■)

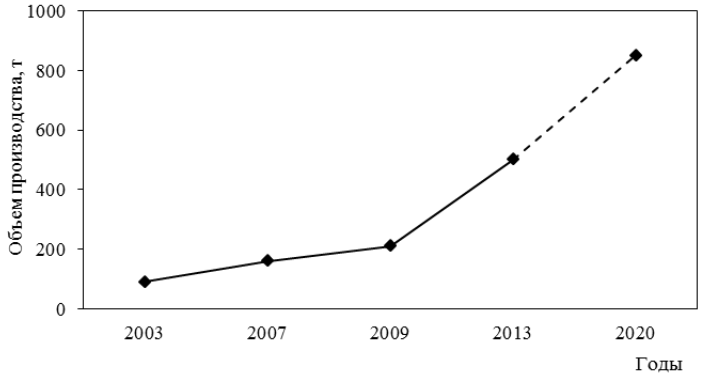


Рис. 2. Мировое производство полилактида (с 2013 года – прогноз) [11]

– материалы на основе крахмала.

Кроме того, существуют материалы, изготовленные на основе поливинилового спирта, поливинилацетата, полигликолевой кислоты (синтетические полимеры), а также лигнина, целлюлозы, капролактона и др. (природные полимеры) [6].

Динамика мирового производства биопластиков приведена на рис. 1 [7]. Основные производители биоразлагаемых пластиков: Metabolix Inc. (США), Procter & Gamble (США), Cargill Inc. (США), NatureWorks LLC (США) (совместное предприятие компании Cargill Inc. (США) и компании PTT Global Chemical Public Company Limited (Таиланд) с долями 50/50), Daicel Corporation (Япония), Toyota (Япония), Hitachi (Япония), DowDuPont (США, образована в результате слияния компаний DuPont и Dow Chemical), Novamont (Италия), Rodenburg Biopolymers (Голландия), Galactic (Бельгия), Zhejiang Hisun Biomaterials Co Ltd (КНР), Corbion (Голландия), Cardia Bioplastics (Австралия) [8–10].

Полилактид

Полилактид представляет собой алифатический полиэфир. При синтезе полилактида используются два типа мономеров: молочная кислота (2-гидроксипропановая кислота) и ее димер (лактид). Оптически активная молекула молочной кислоты существует в виде L- и D-изомеров, которые образуют как оптически активные L- и D-изомеры лактида, так и оптически неактивные мезо-форму и D, L-форму лактида. Систематическое наименование полилактида – поли(3,6-диметил-1,4-диоксан-2,5-дион).

Сырьем для производства полилактида служат возобновляемые природные ресурсы, такие как кукуруза, сахарный тростник и т. д. Благодаря уникальным свойствам и низкому воздействию на окружающую среду, производство полилактида в последние годы непрерывно растет (рис. 2) [11].

Существуют два основных способа получения полилактида: поликонденсация молочной кислоты (в этом случае продукт также называют полимолочной кислотой) и полимеризация димера молочной кислоты (лактида) с раскрытием

цикла (рис. 3). Поликонденсацией молочной кислоты можно получать только низкомолекулярный полилактид, так как в процессе выделяется побочный продукт – вода, отвести которую из реакции сложно, что приводит к разрушению растущей полимерной цепи. Для получения высокомолекулярного полимера получившийся низкомолекулярный полилактид деполимеризуют до лактида, который затем полимеризуют при высокой температуре в присутствии катализатора.

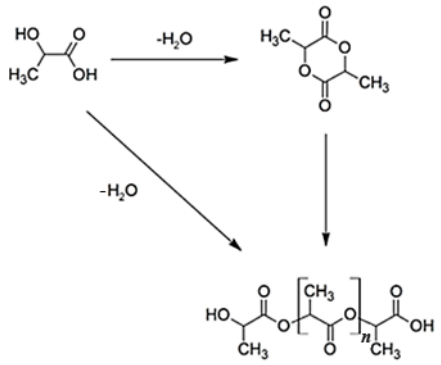


Рис. 3. Способы синтеза полилактида

Молочную кислоту получают посредством ферментативного разложения углеводного сырья (зерно, кукуруза, картофель, сахарная свекла). Схема синтеза полилактида приведена на рис. 4.

Полилактид представляет собой прозрачный термопластичный полимер с регулируемыми физико-химическими свойствами, которые можно задавать заранее посредством использования различных оптических форм мономера (лактида) и/или путем изменения степени полимеризации. В зависимости от вышеизложенного могут быть получены материалы, обладающие различной степенью прочности, водостойкости и биоразлагаемости [12].

Физико-химические и механические свойства полимеров и сополимеров на основе лактида сравнительно близки к таковым для полиэтилена, полипропилена (ПП), полиэтилентерефталата (ПЭТФ) и полистирола (табл. 1). При получении изделий на основе полилактида возможно применение стандартного оборудования, используемого при обработке традиционных синтетических полимеров. Это позволяет рассматривать полилактид в качестве альтернативы традиционным полимерам [12].

Биологическая деградация полилактида характеризуется сложным механизмом, включающим двухстадийный гидролиз. На первом этапе происходит расщепление эфирных связей между структурными единицами полимера с образованием низкомолекулярных продуктов. На втором этапе получившиеся продукты разлагаются микроорганизмами на углекислый газ и воду [14].

Полигидроксиалканоаты

Полигидроксиалканоаты (ПГА) представляют собой биополимеры ациклических гидроксикарбоновых кислот, которые синтезируются многими прокариотическими микроорганизмами в специфических условиях несбалансированного роста, при избытке углеродного и энергетического субстрата в среде и дефиците минеральных элементов (азота, серы, фосфатов и др.), а также кислорода. Среди наиболее перспективных продуктов

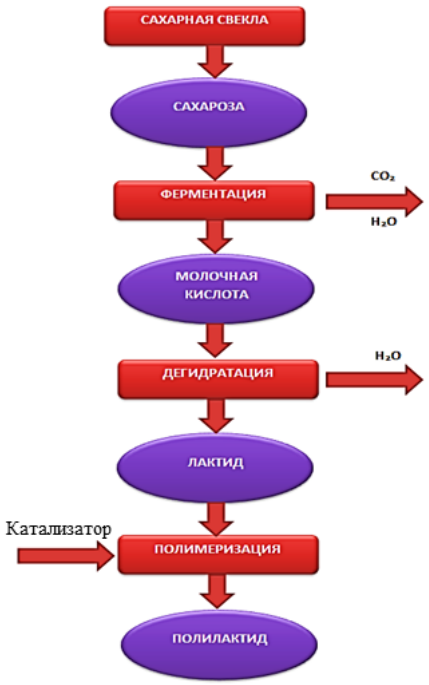


Рис. 4. Схема синтеза полилактида [12, 13]

Таблица 1

Свойства полилактида в сравнении со свойствами традиционных полимеров [14]

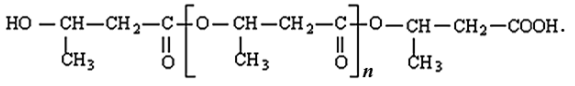
Свойства	Значения свойств для полимеров			
	полилактида	полистирола	полипропилена	ПЭТФ
Плотность, г/см³	1,29* 1,25** 1,248***	1,04–1,06	0,91	1,37
Прозрачность	Прозрачный	Полупрозрачный	Прозрачный	
Механические свойства				
Предел прочности при растяжении, МПа	48–110	34–46	21–37	47
Модуль упругости при растяжении, ГПа	3,5–3,8	2,9–3,5	1,1–1,5	3,1
Относительное удлинение при растяжении, %	2,5–100	3–4	20–800	79
Термические свойства				
Температура стеклования, °С	55–80* 43–53** 40–50***	95	0	75
Температура плавления, °С	173–178* 120–170** 120–150***	–	163	250

* Поли-L-лактид.
** Поли-D, L-лактид.
*** Поли-D-лактид.

ПГА известны виды *Azotobacter*, *Bacillus*, *Methylmonas*, *Pseudomonas* и *Alcaligenes*. В зависимости от субстрата могут быть синтезированы различные мономеры, а следовательно, – различные сополимеры, что позволяет получать материалы с широким диапазоном свойств. Полигидроксиалканоаты являются термопластичными полимерами и могут обрабатываться на стандартном оборудовании.

По данным работы [6], в промышленном масштабе ПГА производят около 8% специализированных компаний. Основными факторами, сдерживающими крупнотоннажное производство ПГА, являются высокая стоимость продукта, низкая термическая стабильность и медленная кристаллизация [15, 16].

Основной и наиболее изученный продукт на основе полигидроксиалканоатов: полигидроксибутират – ПГБ (polyhydroxybutyrate – PHB), который представляет собой стереорегулярный изотактический гомополимер (R)-3-гидроксибутановой кислоты ($C_4H_8O_2$). Молекулярная масса полимера определяется условиями синтеза, спецификой продукта, а также методами экстракции полимера из биомассы. Далее приведена структура полигидроксибутирата [15]:



Помимо полигидроксибутирата, микроорганизмы способны синтезировать гетерополимерные ПГА – сополимеры гидроксибутирата и гидроксивалерата (второй вид ПГА), гидроксибутирата и гидроксигексаноата и другие, а также трех-, четырех- и более компонентные полимеры. Из всех возможных сополимеров в промышленном масштабе производится главным образом полигидроксибутират-валерат (ПГБВ) – сополимер 3-гидроксибутирата и 3-гидроксивалерата.

Синтез ПГБ и других ПГА в принципе возможен с использованием различного сырья: сахаров, спиртов, ацетата, а также водорода и углекислоты. Выбор субстрата определяется в первую очередь экономическими факторами. Лучшими субстратами для производства полимера являются меласса и тростниковый сахар. Полигидроксибутират можно получать с хорошим выходом при выращивании *Azotobacter* на глюкозе и лимитации кислородом, а также *Alcaligenes* при дефиците азота в среде [15].

В табл. 2 представлены физико-химические и механические свойства ПГБ и ПГБВ в сравнении со свойствами синтетических полимеров [15].

Биоразлагаемые полимеры на основе крахмала

Крахмал – недорогое и доступное вещество, получаемое из зерновых культур, картофеля, маиса и др. и разлагающееся в различных условиях окружающей среды.

Крахмал состоит из двух основных компонентов – амилозы и амилопектина – и встречается в природе в виде трех кристаллических модификаций. Процесс получения термопластичного крахмала заключается в разрушении его кристаллической структуры и осуществляется чаще всего путем нагревания выше температуры стеклования

Таблица 2

Свойства полигидроксибутирата (ПГБ) и полигидроксибутират-валерата (ПГБВ) в сравнении с традиционными полимерами [15]

Свойства	Значения свойств для			
	ПГБ	ПГБВ*	ПП	ПЭТФ
Температура плавления, °С	180	145	176	267
Степень кристалличности, %	60–80	50–60	50–70	30–50
Модуль изгиба, ГПа	3,5	1,2	1,7	2,9
Предел прочности на разрыв, МПа	40	32	38	70
Растяжение на разрыв, %	8	50	400	100

* Содержит 20% (мольн.) 3-гидроксивалерата.

Таблица 3

Стоимость биоразлагаемых полимеров в сравнении со стоимостью полипропилена [16]

Полимер	Цена, долл./кг
Термопластичный крахмал	5,5
Полилактид	2,42
Поли-L-лактид	4,5
Полигидроксибутират	4
Полигидроксибутират-валерат	3,5
Полипропилен	1,65

Рис. 5. Натуральные волокна, используемые для технических целей [17]

и плавления в присутствии высококипящего пластификатора (глицерин, этиленгликоль) и деструктурирующего агента (мочевина, оксид натрия). Такая термообработка приводит к нарушению молекулярной структуры крахмала и образованию термопластичного материала, являющегося основой различных биокомпозиций [8].

В табл. 3 приведена стоимость основных представителей биоразлагаемых полимеров в сравнении со стоимостью полипропилена.

Натуральные волокна

Применение натуральных волокон растительного происхождения для технических целей представляет собой одну из наиболее древних областей материальной культуры. Некоторое время назад многие эксперты сходились во мнении, что вскоре технические натуральные волокна будут полностью заменены более совершенными искусственными волокнами. Однако этого не произошло. Напротив, популярность натуральных волокон возрастает, в том числе в производстве композиционных материалов. В частности, это происходит в наиболее технологически развитых отраслях промышленности, например в автомобильной. Такой интерес к натуральным волокнам обусловлен тем, что это дешевый и доступный возобновляемый ресурс, который полностью или частично может быть утилизирован (т. е. является биоразлагаемым).

Существует большое количество видов натуральных волокон растительного происхождения, применяемых для технических целей (рис. 5). Волокна растительного происхождения формируются

в семенах (хлопок, кокос и др.), стеблях (лен, рами, джут, пенька, кенаф и др.), а также в листьях растений (абака, сизаль). Общее название стеблевых и листовых волокон – лубяные волокна.

Химический состав и структура растительных волокон в значительной степени зависят от климатических условий, возраста и метаболизма растения. За исключением хлопка, основными компонентами натуральных волокон являются лигнин, пектин, целлюлоза, гемицеллюлоза, воск и водорастворимые вещества.

Физико-механические свойства натуральных волокон в основном определяются содержанием целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина. При этом свойства отдельных волокон и их структура могут изменяться в широком диапазоне показателей, в зависимости от вида растения, части стебля (ближе к корню/ближе к вершине), возраста, применяемых методов экстракции, содержания влаги и т. д. Механические свойства натуральных волокон зависят от содержания целлюлозы, степени ее полимеризации, а также от угла аксиальной ориентации микрофибрилл (по отношению к оси волокна). Волокна с более высоким содержанием целлюлозы, более высокой степенью полимеризации целлюлозы и с меньшим углом аксиальной ориентации микрофибрилл обладают более высокими модулем упругости и пределом прочности при растяжении.

Механические характеристики некоторых натуральных волокон сопоставимы с аналогичными свойствами синтетических волокон, которые обычно используют в качестве армирующего компонента в ПКМ (табл. 4). При этом растительные волокна обладают значительными экологическими преимуществами и не содержат токсичных веществ.

На рис. 6 приведена стоимость основных натуральных волокон в сравнении со стоимостью стекловолокна и углеродного волокна [19].

Таблица 4

Механические свойства натуральных волокон [18]

Волокно	Плотность, г/см^3	Удлинение, %	Предел прочности при растяжении, МПа	Модуль упругости при растяжении, ГПа
Хлопок	1,5	7,0–8,0	287–597	5,5–12,6
Джут	1,3	1,5–1,8	393–773	26,5
Лен	1,5	2,7–3,5	345–1035	27,6
Конопля	–	1,6	690	–
Рами	–	3,6-3,8	400–938	61,1–128
Сизаль	1,5	4–6	511–635	9,4–22
Кокосовое волокно	1,2	30	175	4,0–6,0
Банановое волокно	1,3	2–4	750	29–32
Ананасовое волокно	1,56	–	172	62
Масличная пальма	1,55	–	100–400	26,5
E-стекло	2,5	2,5	2000–3500	70,0
S-стекло	2,5	2,8	4570	86,0
SiC	3,08	0,8	3440	400
Al_2O_3	3,95	0,4	1900	379
Арамидное волокно	1,4	3,3–3,7	3000–3450	63–67
Углеродное волокно	1,4	1,4–1,8	4000	230–240
Кевлар 49	1,45	2,0	2800	124

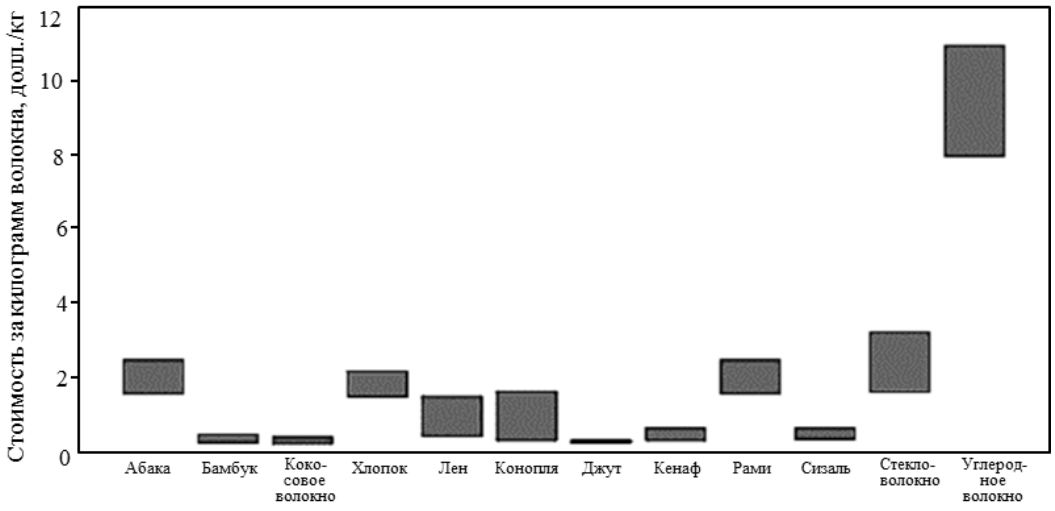


Рис. 6. Сравнительная стоимость волокон [19] – диапазон цен на некоторые волокна

Таблица 5

Механические свойства биокомпозитов на основе полигидроксиалканоата (ПГА), армированных натуральными волокнами [17]

Волокно (% по массе)+связующее*	Предел прочности при растяжении, МПа	Модуль упругости при растяжении, ГПа
Древесная мука (40)+ПГБВ	16,75	2,73
Рециклированное целлюлозное волокно (40)+ПГБВ	~24	3,2
Льняное волокно (40)+ПГБ	40	~8,5
Ананасовое волокно (30)+ПГБВ	~60	2,3
Рисовое волокно (30)+ПГБВ	5,24	1,17
Древесное волокно (40)+ПГБВ	16,75	2,73
Бамбуковое волокно (40)+ПГБВ	16,74	2,8
Бамбуковое волокно (20)+ПГБВ	39	4,6

* ПГБ – полигидроксибутират; ПГБВ – полигидроксибутират-валерат.

Рис. 7. Области применения полимерных биокомпозитов [19]

Полимерные биокомпозиты на основе биоразлагаемых полимеров, армированных натуральными волокнами

Механические свойства биокомпозитов, армированных натуральными волокнами, зависят от таких параметров, как природа связующего, длина волокна, его ориентация, физико-механические характеристики, а также качество адгезии на поверхности раздела «матрица–волокно». Поскольку натуральные волокна гидрофильны по природе и характеризуются высоким содержанием влаги, степень адгезии на поверхности раздела «гидрофобная матрица–волокно» низка. Для того чтобы улучшить адгезию и удалить примеси, поверхность как волокон, так и матрицы обрабатывают соответствующими агентами. В частности, поверхность гидрофобной матрицы модифицируют путем введения полярных групп при обработке смесью: хромовая кислота+уксусная кислота или хромовая кислота+серная кислота. Волокна, в свою очередь, модифицируют посредством щелочной обработки. Полимерные биокомпозиты с модифицированными волокнами характеризуются более высоким пределом прочности при растяжении и более низким водопоглощением [18].

В монографии 2015 г. [17] приведены механические свойства биокомпозитов на основе ПГА, армированных различными натуральными волокнами. Показано, что в общем случае предел прочности и модуль упругости при растяжении увеличиваются с ростом содержания армирующего наполнителя. Некоторые из результатов представлены в табл. 5.

Бесспорно, полимерные биокомпозиты не смогут заменить собой традиционные композиты, армированные углеродными волокнами и стекловолокном. Тем не менее существует множество областей применения армированных материалов, где вполне достаточны более низкие механические свойства. Кроме того, хотя стоимость биоразлагаемых полимеров выше стоимости полипропилена (табл. 3), стоимость натуральных волокон ниже стоимости искусственных (рис. 6).

В общем случае очевидно, что полимерные биокомпозиты могут применяться в производстве потребительских товаров с незначительным сроком службы или товаров одноразового использования. Анализ научно-технических публикаций и патентных данных показал, что основными направлениями внедрения ПКМ, армированных натуральными волокнами, являются автомобилестроение, строительная индустрия (сайдинг, плинтус, декинг, дверные коробки и пр.), спортивный инвентарь, различные потребительские товары (рис. 7).

Далее в качестве примера приведено описание одной из промышленно выпускаемых марок полимерных биокомпозитов – Biotex Flax/PLA компании Composites Evolution Ltd (Великобритания). Биокомпозит представляет собой ткань саржевого переплетения 2/2 на основе смешанной нити из волокон льна и полилактида. Метод получения биокомпозитных ламинатов с содержанием армирующего волокна 40% (объемн.) – горячее прессование ткани. В сравнении с композитами, армированными стекловолокном, указанный композит характеризуется меньшей плотностью (1,33 г/см^3) и более низкой степенью влияния на окружающую среду. Модуль упругости при растяжении составляет 14 ГПа, предел прочности при растяжении 110 МПа. Модуль упругости при изгибе составляет 7,1 ГПа, предел прочности при изгибе 123 МПа. Области применения: спортивная индустрия, товары народного потребления. Веб-сайт: www.compositesevolution.com.

Заключение

Полимерные биокомпозиты на основе биополимерных связующих, армированных натуральными волокнами, представляют собой чрезвычайно актуальный подкласс ПКМ, поскольку удовлетворяют современным экологическим требованиям. В качестве связующих в полимерных биокомпозитах применяются в основном полилактид, полигидроксиалканоаты и крахмал. Другими перспективными связующими являются поливиниловый спирт, поливинилацетат и полигликолевая кислота. Анализ научно-технической литературы показывает, что полимерные биокомпозиты могут применяться в таких отраслях, как спортиндустрия, автоиндустрия, производство товаров народного потребления.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 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») [20].

ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ Р 54530–2011. Ресурсосбережение. Упаковка. Требования, критерии и схема утилизации упаковки посредством компостирования и биологического разложения. М.: Стандартинформ, 2014.
2. Каблов Е.Н. Композиты: сегодня и завтра // Металлы Евразии. 2015. №1. С. 36–39.
3. Дасковский М.И., Дориомедов М.С., Скрипачев С.Ю. Систематизация базисных факторов, препятствующих внедрению полимерных композиционных материалов в России (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2016. №5. Ст. 06. URL: http://www.viam-works.ru (дата обращения: 01.11.2016). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-5-6-6.
4. Дориомедов М.С., Петров А.В., Дасковский М.И., Скрипачев С.Ю. Переработка армирующих наполнителей при утилизации изделий из ПКМ // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2016. №8. Ст. 12. URL: http://www.viam-works.ru (дата обращения: 01.11.2016). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-8-12-12.
5. Петров А.В., Дориомедов М.С., Скрипачев С.Ю. Зарубежный опыт развития производства изделий с использованием вторично переработанных полимерных композиционных материалов (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2015. №12. Ст. 12. URL: http://www.viam-works.ru (дата обращения: 01.11.2016). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-12-12-12.
6. Лешина А. Пластики биологического происхождения // Химия и жизнь – XXI век. 2012. №9. С. 2–5.
7. European Bioplastics e.v. URL: http://www.european-bioplastics.org/market/ (дата обращения: 01.11.2016).
8. Буряк В.П. Биополимеры – настоящее и будущее // Масла и жиры. 2007. №1. С. 2–5.
9. Балов А., Ашпина О. Мировой рынок биополимеров // The Chemical Journal = Химический журнал. 2012. No. 3. P. 48–53.
10. Ашпина О. Био-яблоко раздора // The Chemical Journal = Химический журнал. 2014. No. 9. P. 60–65.

11. Шляхтин А.В. Влияние среды на реакционную способность мономеров в синтезе полилактидов и сополимеров акрилонитрила: автореф. дис. … канд. хим. наук. М.: МГУ, 2014. 22 с.
12. Хлопов Д.С. Разработка получения L-лактида: автореф. дис. … канд. хим. наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2011. 18 с.
13. Яркова А.В., Шкарин А.А., Зиновьев А.Л., Новиков В.Т. Синтез лактида в инертной среде // Вестник Томского государственного университета. Сер.: Химия. 2015. №1. С. 65–71.
14. Chen K. Bio-renewable fibers extracted from lignin/ polylactide (PLA) blend: A thesis submitted to the graduate faculty in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science. Iowa, 2012. 60 p.
15. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. СПб.: Профессионал, 2007. Ч. II. 1142 с.
16. Koronis G., Silva A., Fontul M. Green composites: a review of adequate materials for automotive applications // Composites. Part B. 2013. Vol. 44. P. 120–127.
17. Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering. No. 61 / eds. M. Misra, J.K. Pandey, A.K. Mohanty. Elsevier, 2015. Vol.: Biocomposites: Design and Mechanical Performance. 501 p.
18. Polymer Composites. Wiley-VCH, 2012. Vol. 1: Macro- and Microcomposites / eds. S. Thomas, K. Joseph, S.K. Malhotra, K. Goda, M.S. Sreekala. 829 p.
19. Ahmad F., Choi H.S., Park M.K. Natural fiber composites selection in view of mechanical, light weight, and economic properties: review // Macromolecular Materials and Engineering. 2015. Vol. 300. No. 1. P.10–24.
20. 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.