

УДК 678.8

*С.В. Кондрашов<sup>1</sup>, К.А. Шапкеев<sup>1</sup>, О.В. Попков<sup>1</sup>, Л.В. Соловьянчик<sup>1</sup>***ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ КОНСТРУКЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ НАНОКОМПОЗИТОВ С УНТ (обзор)**

DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-3-7-7

*Представлены различные способы получения конструкционных материалов, обладающих функциональными свойствами, путем введения в матрицу полимерного композиционного материала (ПКМ) углеродных нанотрубок (УНТ). Показано, что на величину проводимости нанокомпозигов с углеродными нанотрубками оказывают влияние не только тип и концентрация УНТ и состав полимерной матрицы, но и технологии получения нанокомпозигов. Так, использование экструдеров, обеспечивающих высокий уровень сдвиговых напряжений, позволяет получать гибридные ПКМ, сочетающие высокую электропроводность и высокие физико-механические свойства.*

*Показано, что использование УНТ в качестве армирующего наполнителя позволяет получать ПКМ с рекордной прочностью 3,8 ГПа, модулем упругости 293 ГПа и величиной электропроводности 1230 См/см.*

*Декорирование УНТ наночастицами металлов позволяет на несколько порядков повысить электропроводность получаемых гибридных ПКМ.*

**Ключевые слова:** углеродные нанотрубки, гибридные ПКМ, электропроводность, наночастицы.

*Various methods for producing structural materials with functional properties by introducing carbon nanotubes (CNTs) into a polymer composite material (PCM) matrix are presented. It is shown that the conductivity of the CNT-filled composites depends not only on CNTs type, concentration and polymer matrix composition, but also on the nanocomposite production method. Thus hybrid PCMs combining high electric conductivity and good physical and mechanical properties can be produced by using extruders ensuring high shear stress.*

*Using CNTs as the reinforcing filler allows producing PCM with the record tensile strength of 3,8 GPa, tensile modulus of 293 GPa and conductivity of 1230 S/cm.*

*Decorating CNTs with metal nanoparticles allows increasing conductivity of the hybrid PCMs by several orders.*

**Keywords:** carbon nanotubes, hybrid composites, electric conductivity, nanoparticles.

---

<sup>1</sup>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**

Одной из приоритетных задач современного материаловедения является придание полимерным композиционным материалам (ПКМ) различных функциональных свойств [1–7]. Большая удельная поверхность, наличие системы сопряженных  $\pi$ -связей, позволяющих электрону практически свободно передвигаться по поверхности нанообъекта, возможность организации разнообразной топологической структуры микромасштаба делают углеродные нанотрубки (УНТ) одними из наиболее

перспективных объектов для придания нанокompозитам электропроводящих, молниезащитных, радиоэкранирующих и радиопоглощающих свойств.

Задача создания композиционных материалов конструкционного назначения с функциональными свойствами имеет свою специфику, так как придание материалам необходимого уровня функциональных свойств не должно приводить к падению их физико-механических и эксплуатационных характеристик [8, 9].

В табл. 1 приведены зависимости функциональных и физико-механических характеристик нанокompозитов на основе полиамида и полиэтилена с УНТ, которые получены путем смешивания в расплаве с использованием двухшнекового экструдера.

Таблица 1

**Зависимость функциональных и физико-механических свойств нанокompозитов от концентрации углеродных нанотрубок (УНТ)**

Полиамид ПА-6 [10]				
Концентрация УНТ, %	Модуль упругости, МПа	Удлинение, %	Ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup>	Электропроводность, См/см
0	1970	105±15	71	<10 <sup>-10</sup>
0,9	2100	70±12	60	<10 <sup>-10</sup>
2,2	2160	60±15	56	0,5·10 <sup>-8</sup>
2,7	2200	54±9	53	1,5·10 <sup>-5</sup>
4,5	2330	49±13	–	0,66·10 <sup>-3</sup>
7,2	2510	44±11	28	0,58·10 <sup>-10</sup>
Полиэтилен [2]				
Концентрация УНТ, %	Модуль упругости, МПа	Удлинение, %	Предел прочности при растяжении, МПа	Поверхностное электро-сопротивление, Ом/□
0	110	118	12,4	>10 <sup>7</sup>
2	136	109	13,7	>10 <sup>7</sup>
5	158	93,8	14,7	10 <sup>5</sup> –10 <sup>6</sup>
8	202	75,6	14,7	10 <sup>3</sup> –10 <sup>4</sup>

Как видно из приведенных в табл. 1 данных, увеличение концентрации УНТ приводит к увеличению электропроводности, однако это сопровождается увеличением модуля упругости и падением деформации удлинения. Если для полиэтилена данный эффект не приводит к падению прочностных характеристик, то в случае полиамида происходит падение ударной вязкости, что существенно ограничивает область использования материала в конструкциях. Аналогичный эффект изменения физико-механических свойств отмечен для поликарбоната [11, 12], полиметилметакрилата [13] и полиимида [14].

Немаловажной является и экономическая эффективность придания конструкционным материалам функциональных свойств с использованием УНТ. Несмотря на увеличение производства нанотрубок, они еще остаются достаточно дорогим продуктом – так, 1 г углеродных нанотрубок марки «Таунит-М» стоит 100 руб. Таким образом, использование УНТ высокой концентрации существенно удорожает конечный продукт.

Эти причины делают крайне актуальной задачу разработки способов изготовления нанокompозитов, которые обладают заданным уровнем функциональных свойств, при минимальной концентрации нанотрубок. Цель данной работы – провести анализ наиболее перспективных технологических схем, которые используются для получения нанокompозитов.

### Различные способы пространственной организации углеродных нанотрубок (УНТ) в полимерной матрице

За прошедшее десятилетие функциональные свойства нанокомпозитов «УНТ/полимерная матрица» (электропроводность, экранирование и поглощение электромагнитных волн радиодиапазона) и возможности их практического использования интенсивно изучались и нашли свое отражение в ряде обзоров зарубежных [8, 15–17] и российских авторов [18, 19].

Анализ результатов фундаментальных исследований показывает, что для решения задачи создания конструкционных материалов с заданным уровнем функциональных свойств могут быть использованы следующие возможности:

- оптимизация распределения УНТ по объему нанокомпозита для формирования проводящей сети при минимальной концентрации электропроводящего наполнителя;
- уменьшение расстояния между углеродными нанотрубками в нанокомпозите;
- уменьшение контактного сопротивления между УНТ путем получения на их поверхности наночастиц металла.

Рассмотрим различные варианты оптимизации распределения УНТ по объему нанокомпозита. Авторы работы [20] изготовили нанокомпозит «поливинилхлорид (ПВХ)/УНТ» способом горячего прессования полимерной крошки ПВХ, на поверхность которой с помощью шаровой мельницы были нанесены УНТ. Технологическая схема процесса приведена на рис. 1.

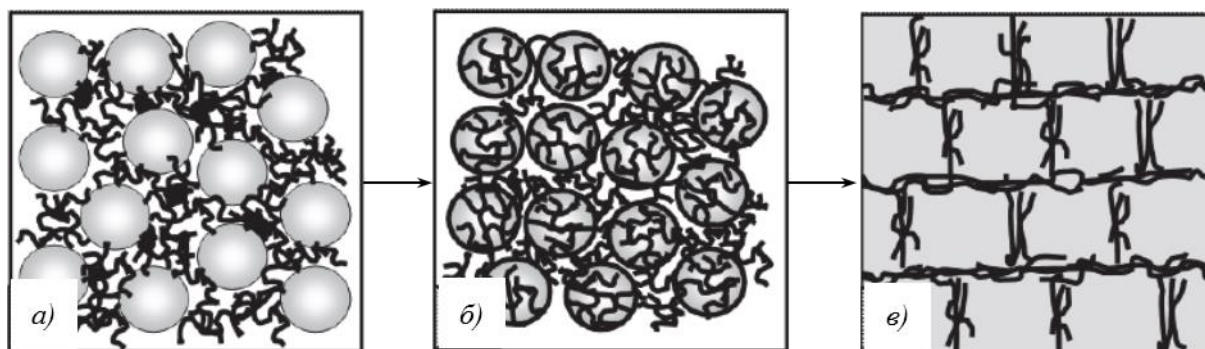


Рис. 1. Схема получения нанокомпозита «поливинилхлорид (ПВХ)/УНТ»

В этом случае УНТ распределены не по всему объему полимерной матрицы, а лишь в слое между частицами полимерной матрицы. Естественно, что концентрация УНТ в проводящих слоях будет существенно выше, а порог перколяции нанокомпозита достигается при существенно более низких концентрациях (в работе [20] – это 0,05% (объемн.)). Электропроводность нанокомпозита составила  $10^{-4}$  См/см при концентрации УНТ: 0,7% (объемн.).

Отметим, что данный прием [20] был применен для распределения частиц металлического никеля по объему полиэтилена с целью получения композитов с функциональными свойствами [21].

Эффективность использования такого подхода для создания электропроводящих полимерных нанокомпозитов продемонстрирована авторами работы [22]. Так, частицы ПВХ, полученные в ходе эмульсионной полимеризации, помещали в водную дисперсию УНТ. После осушения и дегазации полученные гранулы подвергали горячему прессованию. Нанокомпозит характеризовался низким порогом перколяции (<0,04% (объемн.)) и электропроводностью 48 См/см.

В работе [23] исследован нанокомпозит «эмульсионный полистирол/УНТ», полученный аналогичным способом. Установлено, что использование в качестве напол-

нителя дисперсии из УНТ, полученных в виде «леса» из ориентированных нанотрубок, позволяет достигнуть рекордной электропроводности:  $10^5$  См/см при концентрации наполнителя 2%, в то время как использование серийно произведенных нанотрубок позволяет приготовить наноккомпозит с электропроводностью  $(5-7) \cdot 10^2$  См/см.

Вероятно, основная причина достижения столь высокого значения электропроводности заключается не только в том, что выращенные авторами работы [23] нанотрубки имеют бóльшую по сравнению с серийными длину. Как видно из микрофотографий поверхности наноккомпозита (рис. 2), используемая процедура не позволяет диспергировать «лес» до состояния отдельных нанотрубок. Частично сохраняется их ориентированная структура, а оставшиеся зацепления между трубками могут изменять условия формирования контакта между ними.

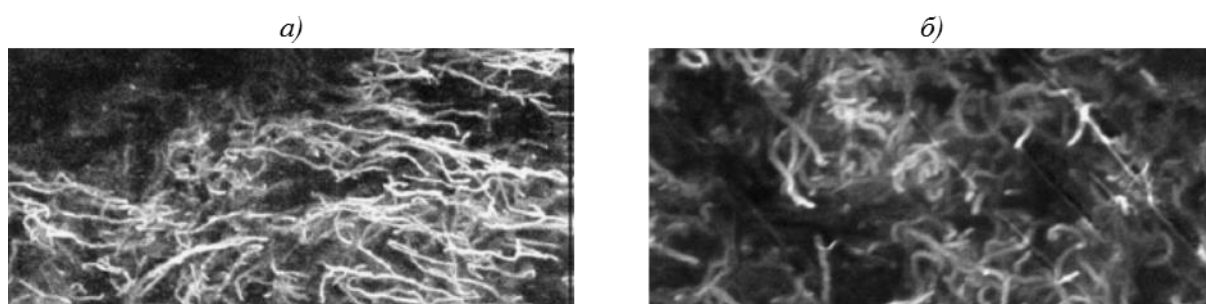


Рис. 2. Микрофотографии поверхности наноккомпозита «полистирол (ПС)/УНТ»: *a* – вертикально ориентированные УНТ («лес»); *б* – серийно производимые УНТ

Другая возможность оптимизации распределения УНТ по объему наноккомпозита – использование двухкомпонентных полимерных матриц.

Как показано в работе [24], если один из компонентов смеси смачивает поверхность углеродных нанотрубок намного лучше, чем второй, то при выборе определенной скорости вращения шнеков, обеспечивающей приблизительно равную вязкость компонентов смеси, возможно получение двухфазных наноккомпозитов, в которых УНТ равномерно распределены по поверхности одной из фаз (рис. 3, *a*).

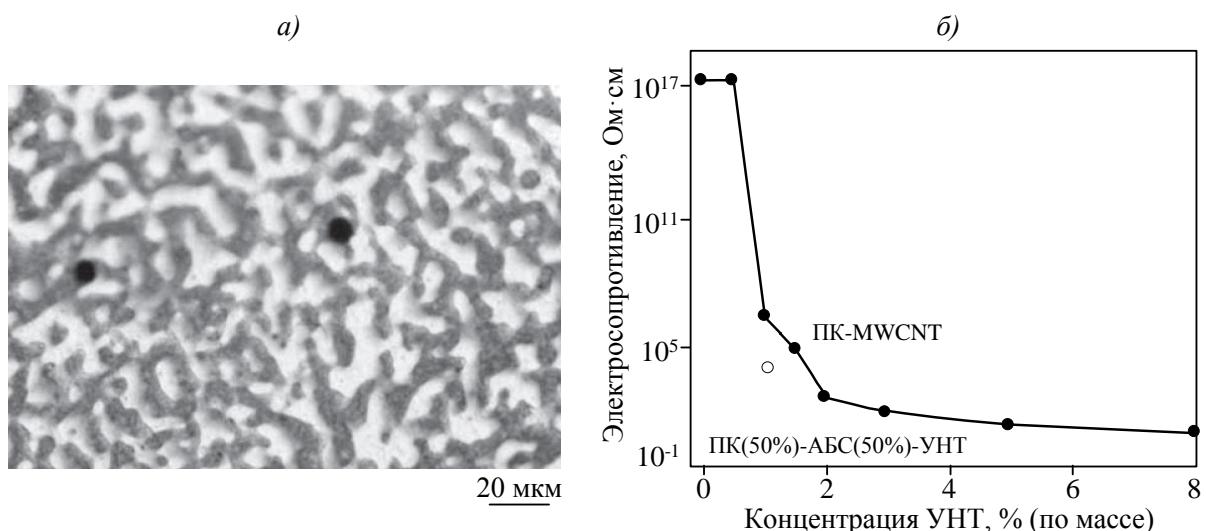


Рис. 3. Микрофотография (*a*) наноккомпозита «ПК(50%)-АБС(50%)-УНТ» (черные точки – первичные конгломераты из нанотрубок); *б* – зависимость объемного электросопротивления от концентрации УНТ (ПК – поликарбонат; MWCNT – многостенные углеродные нанотрубки; АБС – акрилонитрилбутадиенстирол)

Использование данного метода позволило авторам работы [25] в 2 раза снизить концентрацию УНТ, необходимую для достижения антистатических свойств композита.

Перспективным для получения конструкционных электропроводящих нанокompозитов является использование экструдеров, обеспечивающих высокие сдвиговые напряжения «High shear extruder (HSE)» и «Solid-State Shear Pulverization (SSSP)». Первоначально данные экструдеры использовали для стабилизации наноразмерных частиц одной из фаз в полимерных смесях [26–28]. Принципиальное отличие данных экструдеров от экструдеров, которые используются для смешивания в расплаве, состоит в том, что высокие сдвиговые напряжения обеспечивают протекание механохимических процессов деструкции-рекомбинации полимерных цепей в процессе смешивания. Образование химических связей между фазами стабилизирует их размер, предотвращая дальнейшую коалесценцию частиц диспергируемой фазы (рис. 4) [29].

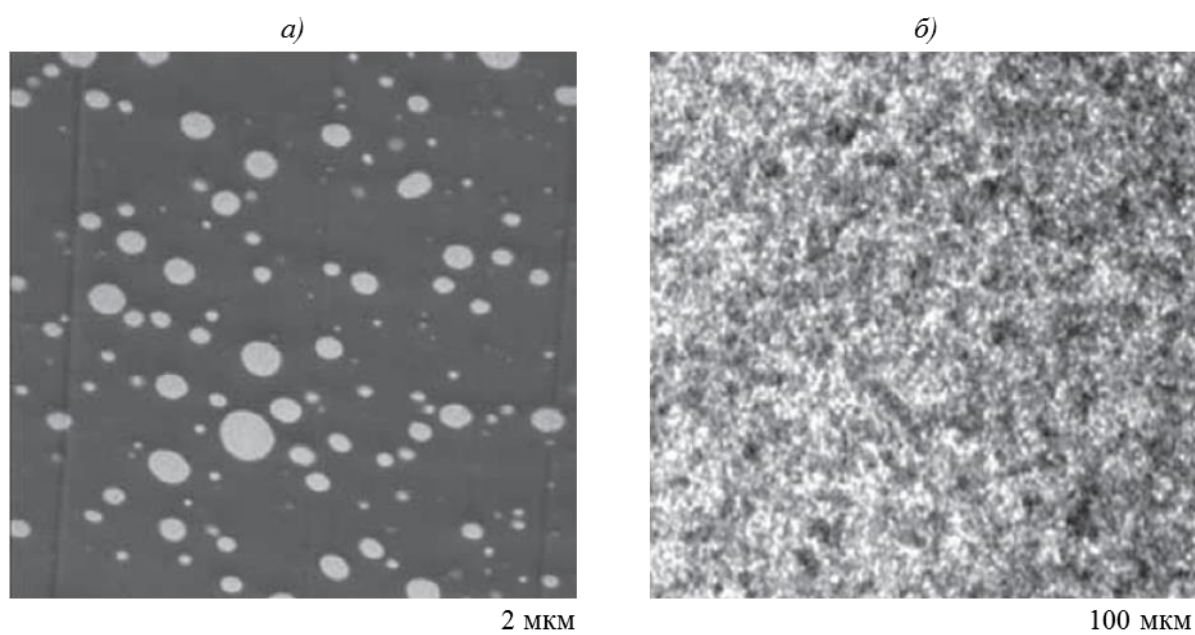


Рис. 4. Микрофотографии полимерной смеси «поликарбонат–полиметилметакрилат» (80/20), полученной на экструдере марки HSE с различными скоростями вращения: 220 (а) и 1650 об/с (б)

В табл. 2 приведены физико-механические характеристики чистого полипропилена и нанокompозитов «полипропилен (ПП)/УНТ», полученных методом смешивания в расплаве (ММ) с помощью SSSP-экструдера и путем последовательного использования SSSP-экструдера и перемешивания в расплаве (ММ).

Таблица 2

**Физико-механические характеристики нанокompозитов на основе полипропилена с введенными углеродными нанотрубками (УНТ)**

Способ приготовления*	Концентрация УНТ, %	Модуль упругости, МПа	Предел прочности при растяжении, МПа	Удлинение, %
Без УНТ		1,03±0,05	31,3±0,8	790±30
ММ	1	1,26±0,02	33,3±0,0	283±28
SSSP	0,93	1,4±0,03	36,2±0,2	841±38
SSSP+ММ	0,93	1,54±0,02	39,3±0,7	663±83

\* ММ – в расплаве; SSSP – в экструдере.

Как видно из приведенных результатов, совмещение УНТ с полимерной матрицей с помощью SSSP-экструдера, в отличие от традиционного метода смешивания в расплаве, позволяет получить нанокompозиты с повышенным уровнем физико-механических свойств, что связано с высоким уровнем взаимодействия УНТ и полимерной матрицы. В условиях приготовления нанокompозита способом смешивания в расплаве аналогичный эффект достигается при использовании функционализированных углеродных нанотрубок [30].

Уровень электропроводности нанокompозитов, приготовленных при смешивании в расплаве, даже в случае использования полукристаллических матриц – например, «поливинилиденфторид+полиамид/УНТ» (ПВДФ+ПА6/УНТ) – составляет 0,1–1 См/см [31].

Эта величина сравнима с электропроводностью нанокompозитов «поликарбонат/УНТ», приготовленных методом смешивания в расплаве [32], которая составила 0,1 См/см, и на 2 порядка превышает уровень электропроводности нанокompозита ПА6/УНТ ( $10^{-3}$  См/см) [33], полученного методом смешивания в расплаве.

Вероятной причиной увеличения электропроводности нанокompозитов, приготовленных с помощью экструдеров, обеспечивающих высокие сдвиговые напряжения, является изменение условий смачивания УНТ матрицей в условиях такого смешивания.

Кроме того, если величина электропроводности нанокompозитов, полученных способом смешивания в расплаве, существенно зависит от температуры [34], что объясняется повышением подвижности полимерных цепей и возможностью перегруппировки УНТ, то у нанокompозита «ПВДФ+ПА6/УНТ» сохраняется постоянной величина электропроводности даже после термообработки при 240°C в течение 2 ч.

#### Углеродные нанотрубки (УНТ) в полимерных композиционных материалах

Рассмотрим возможности придания функциональных свойств гибридным ПКМ, где наряду с армирующим волокном используются углеродные нанотрубки.

Авторы работы [35] использовали для изготовления гибридного ПКМ углеродные нанотрубки, диспергированные в эпоксидной композиции с помощью трехвалкового смесителя. Для изготовления ПКМ использовали метод трансферного формования (RTM). Анализ показал, что использование такой технологии для получения углепластиков позволяет увеличить электропроводность в направлении, перпендикулярном плоскости укладки, в 2 раза по сравнению с исходным – до 200 См/см. В случае стеклопластика электропроводность возрастает с  $7 \cdot 10^{-8}$  до  $5 \cdot 10^{-7}$  См/см. На расстоянии 30 см от входного отверстия электропроводность падала на 50%.

Полученные авторами работы [35] результаты показывают, что данный способ бесперспективен для придания ПКМ функциональных свойств.

Другой подход к данной задаче продемонстрировали авторы работы [36]. В работе УНТ были выращены на ткани из оксида алюминия методом химического осаждения из газовой фазы (CVD), которую затем пропитали эпоксидной композицией с последующим прессованием при комнатной температуре в течение 12 ч и доотверждением при 60°C.

Величина электропроводности полученного ПКМ составила 3–5 См/см в плоскости укладки и 4–3 См/см в перпендикулярном направлении при концентрации УНТ: 1–3% (по массе). Авторы работы [36] также отметили увеличение предела прочности при межслойном сдвиге:

Образец	$\tau_{сдв}$ , МПа
Контрольный . . . . .	20,1±0,9
Гибридный . . . . .	33,8±1,1.

Аналогичный подход применен авторами в работе [37] для ПКМ на основе углеродных волокон – с использованием фетра из углеродных волокон как подложки для роста УНТ. После пропитки фетра эпоксидной композицией методом горячего прессования получен пластик. Использованный способ позволил получить ПКМ с высоким содержанием УНТ – до 18% (по массе). Исследования механических свойств показали, что величина предела прочности при изгибе увеличилась с 85 до 115 МПа, при этом электропроводность возросла с 3 до 18 См/см.

Данный подход требует тщательного выбора параметров технологического процесса CVD, так как использование этого метода выращивания УНТ на поверхности стекло- и углеволокон приводит к падению их предела прочности при растяжении [38].

### Полимерные композиционные материалы на основе углеродных нанотрубок (УНТ)

В последние годы усилия исследователей концентрируются в направлении создания конструкционных ПКМ, в которых в качестве армирующего элемента используются сами углеродные нанотрубки. Естественно, что такие ПКМ должны обладать высоким уровнем электропроводящих свойств.

Так, авторы работы [39] использовали следующий прием. Массив вертикально ориентированных УНТ, выращенных на подложке из оксида алюминия, срезали с подложки и подвергали сжатию в направлении перпендикулярно оси ориентации УНТ, затем пропитывали эпоксидными композициями, которые используются для изготовления ПКМ, и отверждали. Показано, что электропроводность такого нанокompозита в направлении ориентации УНТ составляет 10 См/см при концентрации УНТ: 6%.

Существенно бóльших значений электрофизических и физико-механических характеристик достигли авторы работы [40], которые растянули массив вертикально ориентированных УНТ в направлении, перпендикулярном их росту. Полученные листы пропитали эпоксидной композицией методом вакуумной инфузии. Для ПКМ, полученного из 1750 листов, ориентированных во взаимно перпендикулярном направлении, получены следующие характеристики: предел прочности на растяжение 117 МПа, модуль упругости 7,45 ГПа, электропроводность 2205 См/см при концентрации УНТ на уровне 8%.

Способ получения ПКМ с высоким уровнем функциональных и физико-механических свойств, который может быть в будущем использован для масштабного промышленного производства, продемонстрирован авторами работы [41]. Массив вертикально выращенных УНТ (размером 7–9 нм) подвергали ориентационной вытяжке и пропитке раствором бисмалеинимидной смолы (рис. 5). Комплексную нить собирали путем последовательной укладки нескольких слоев ориентированных и пропитанных УНТ. Из полученных нитей готовили препрег, который затем подвергали прессованию (доля ПКМ составляла 50–55%). Исследованы физико-механические свойства и электропроводность полученного ПКМ.

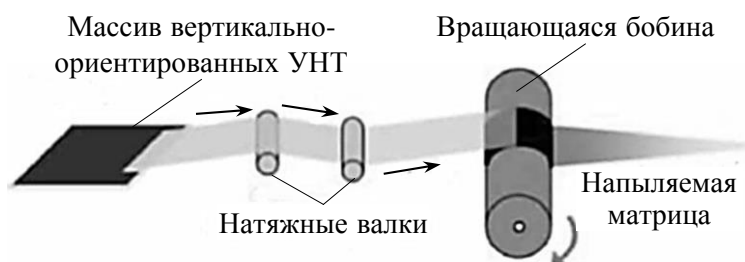


Рис. 5. Схема технологического процесса получения комплексной нити из массива УНТ

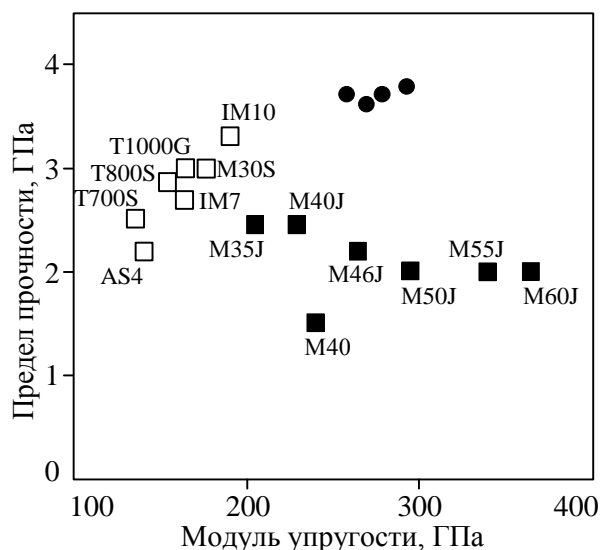


Рис. 6. Сравнительная зависимость предела прочности от величины модуля упругости для материалов, армированных стандартными углеродными волокнами и УНТ:

□ – высокопрочные пластики; ■ – высокомодульные пластики; ● – разработанные пластики

На рис. 6 приведено сравнение зависимости предела прочности ПКМ от его модуля упругости для материалов, армированных стандартными углеродными волокнами и УНТ. Видно, что полученный ПКМ обладает рекордной прочностью (3,8 ГПа) и модулем упругости 293 ГПа. Величина электропроводности составляет 1230 См/см. Этот материал сочетает такие характеристики, как высокая прочность и высокий модуль упругости. С учетом того что плотность композита составляет  $1,25 \text{ г/см}^3$ , данный материал является крайне перспективным для использования в конструкциях авиационной и космической техники. Высокий уровень электропроводности обеспечивает устойчивость материала к воздействию молниевых разрядов.

#### Декорирование углеродных нанотрубок (УНТ) наночастицами металлов

Возможным вариантом увеличения электропроводности полимерных нанокompозитов является модифицирование поверхности контакта УНТ путем получения на их поверхности наночастиц металлов – «декорирование» нанотрубок.

В работе [42] исследовано изменение проводящих свойств УНТ, модифицированных путем электрохимического осаждения палладия на их поверхность. Изменяя продолжительность осаждения, авторам удалось получить ряд образцов с различным содержанием палладия на поверхности УНТ (рис. 7).

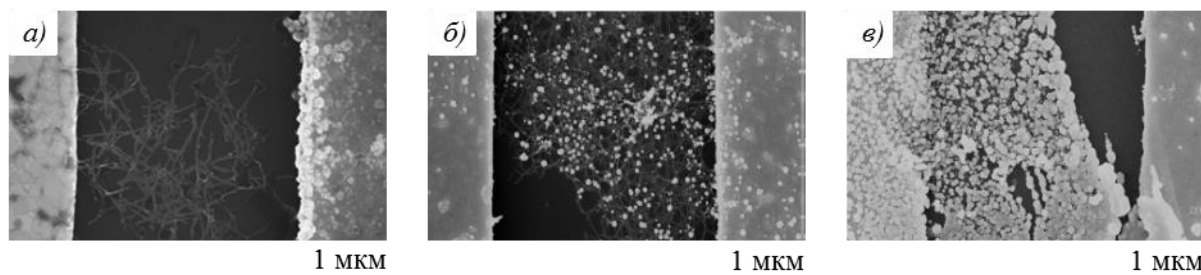


Рис. 7. Вид углеродных нанотрубок (УНТ), модифицированных электрохимическим осаждением палладия (а – исходное состояние), при величине перенесенного заряда 0,05 (б) и 0,1 Кл (в)

Исследования температурной зависимости электропроводности в области низких температур показали, что образцы с малой концентрацией палладия ведут себя как полупроводники – величина энергетического барьера составляет 5 мэВ, что несколько меньше величины энергетического барьера для чистых УНТ: 6,8 мэВ [43]. С увеличением величины перенесенного заряда частицы палладия увеличивались в размерах и образовывали сплошную металлическую пленку. При этом электропроводность модифицированных УНТ (даже при минимальной концентрации металла) увеличивалась по меньшей мере в 5–7 раз.

Декорирование УНТ никелем использовано авторами работы [44] для придания ПКМ на основе углеродного волокна и бисмалеинимидного связующего стойкости к молниевому разряду. Углеродные нанотрубки, на поверхность которых электрохимическим способом нанесены частицы никеля (50% (по массе) УНТ), диспергировали в растворителях с использованием олеиламина (1-амино-9-октадецен), который обеспечивал образование устойчивых дисперсий. Полученные дисперсии наносили на волокна с помощью пульверизатора, а далее ПКМ изготавливали по стандартным методикам.

В табл. 3 приведены значения поверхностного электросопротивления полученного гибридного нанокompозита (SWNT – одностенные нанотрубки) в зависимости от концентрации использованного наполнителя.

Таблица 3

<b>Поверхностное электросопротивление композитов в зависимости от их состава</b>		
Наполнитель	Содержание наполнителя в образце ПКМ, % (по массе)	Поверхностное электросопротивление, Ом/□
Ni+SWNT	1	$10^7-10^{10}$
	2	$10^4-10^8$
	4	$10^4$
SWNT	4	$10^8$

Видно, что использование декорированных углеродных нанотрубок позволяет снизить величину поверхностного электросопротивления на четыре порядка.

### Заключение

На основании представленных данных можно сделать вывод о том, что на величину электропроводности нанокompозитов с углеродными нанотрубками оказывают влияние не только тип нанотрубок и состав полимерной матрицы, но и технологии получения нанокompозита, которые определяют распределение УНТ по объему композита и влияют на величину контактного сопротивления между УНТ.

Для материалов, которые могут быть изготовлены методами литья под давлением, задача создания нанокompозитов, сочетающих высокий уровень функциональных и физико-механических свойств, может быть решена путем использования многофазных полимерных матриц и экструдеров, обеспечивающих высокий уровень сдвиговых напряжений.

Технология получения композиционных материалов из растянутого массива вертикально ориентированных нанотрубок позволяет изготавливать ПКМ с рекордным уровнем электропроводности и физико-механических свойств.

Использование УНТ, декорированных наночастицами металла, является одним из возможных способов придания функциональных свойств традиционным ПКМ на основе армирующих наполнителей.

## ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. Kablov E.N., Kondrashov S.V., Yurkov G.Yu. Prospects of using carbonaceous nanoparticles in binders for polymer composites // *Russian nanotechnologies*. 2013. V. 8. №3–4. P. 163–185.
3. Каблов Е.Н. Конструкционные и функциональные материалы – основа экономического и научно-технического развития России // *Вопросы материаловедения*. 2006. №1. С. 64–67.
4. Кисляков П.П., Хохлов Ю.А., Крынин А.Г., Кондрашов С.В. Получение и применение полимерной пленки с прозрачным электропроводящим покрытием на основе оксида индия, легированного оловом // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн*. 2013. №11. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 17.06.2015).
5. Юрков Г.Ю., Кондрашов С.В., Краев И.Д. Наноккомпозиты на основе полиэтилена высокого давления и наночастиц кобальта: синтез, структура и свойства // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. №S2. С. 29–33.
6. Акатенков Р.В., Аношкин И.В., Беляев А.А., Битт В.В., Богатов В.А., Дьячкова Т.П., Куцевич К.Е., Кондрашов С.В., Романов А.М., Широков В.В., Хоробров Н.В. Влияние структурной организации углеродных нанотрубок на радиоэкранирующие и электропроводящие свойства наноккомпозитов // *Авиационные материалы и технологии*. 2011. №1. С. 35–42.
7. Акатенков Р.В., Кондрашов С.В., Фокин А.С., Мараховский П.С. Особенности формирования полимерных сеток при отверждении эпоксидных олигомеров с функционализированными нанотрубками // *Авиационные материалы и технологии*. 2011. №2. С. 31–37.
8. Fan-Long J., Soo-Jin P. A review of the preparation and properties of carbon nanotubes-reinforced polymer composites // *Carbon Letters*. 2011. V. 12. №2. P. 57–69.
9. Гуняев Г.М., Каблов Е.Н., Алексашин В.М. Модифицирование конструкционных углепластиков углеродными наночастицами // *Российский химический журнал*. 2010. Т. LIV. №1. С. 5–11.
10. Meincke O., Kaempfer D., Weickmann H., Friedrich C., Vathauer M., Warth H. Mechanical properties and electrical conductivity of carbon-nanotube filled polyamide-6 and its blends with acrylonitrile/butadiene/styrene // *Polymer*. 2004. V. 45. P. 739–748.
11. Fornes T.D., Baur J.W., Sabba Y., Thomas E.L. Morphology and properties of melt-spun polycarbonate fibers containing single-and multi-wall carbon nanotubes // *Polymer*. 2006. V. 47. P. 1704–1714.
12. Kim K.H., Jo W.H. A strategy for enhancement of mechanical and electrical properties of polycarbonate/multi-walled carbon nanotube composites // *Carbon*. 2009. V. 47. P. 1126–1134.
13. Jia Z., Wang Z., Xu C., Liang J., Wei B., Wu D., Zhu S. Study on poly(methyl methacrylate)/carbon nanotube composites // *Mater Sci Eng, A*. 1999. V. 271. P. 395–400.
14. Siochi E.J., Working D.C., Park C., Lillehei P.T., Rouse J.H., Topping C.C., Bhattacharyya A.R., Kumar S. Melt processing of SWCNT-polyimide nanocomposite fibers // *Compos Part B: Eng*. 2004. V. 35. P. 439–446.
15. Bauhofer W., Kovacs J.Z. A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites // *Composites Science and Technology*. 2009. V. 69. P. 1486–1498.
16. Polymer-carbon nanotube composites. Preparation, properties and applications. Ed. McNally T., Pötschke P. Woodhead Publishing Limited. 2011. 820 p.
17. Carbon Nanotubes – Polymer Nanocomposites / ed. Yellampalli Siva. Published by InTech, 2011. 396 p.
18. Иржак В.И. Эпоксидные композиционные материалы с углеродными нанотрубками // *Успехи химии*. 2011. №8. С. 821–839.
19. Раков Э.Г. Углеродные нанотрубки в новых материалах // *Успехи химии*. 2013. Т. 82. №1. С. 227–247.
20. Mamunya Ye., Boudenne A., Lebovka N., Ibos L., Candau Y., Lisunova M. Electrical and thermophysical behaviour of PVC-MWCNT nanocomposites // *Compos. Sci. Techn.* 2008. V. 68. P. 1981–1988.
21. Malliaris A., Turner D.T. Influence of particle size on the electrical resistivity of compacted mixtures of polymeric and metallic powders // *J. Appl Phys.* 1971. V. 42. №2. P. 614–618.
22. Grunlan J.C., Mehrabi A.R., Bannon M.V., Bahr J.L. Water-based single-walled nanotube-filled polymer composite with an exceptionally low percolation threshold // *Adv. Mater.* 2004. V. 16. №2. P. 150–153.

23. Grossiord N., Loos J., van Laake L., Maugey M., Zakri C., Koning C.E., Hart A.J. High-Conductivity Polymer Nanocomposites Obtained by Tailoring the Characteristics of Carbon Nanotube Fillers // *Adv. Funct. Mater.* 2008. V. 18. P. 3226–3234.
24. Goldel A., Potschke P. Carbon nanotubes in multiphase polymer blends Polymer–carbon nanotube composites: Preparation, properties and applications. Woodhead Publishing Limited, 2011. P. 587–620.
25. Pötschke P., Pegel S., Claes M., Bonduel D. A novel strategy to incorporate carbon nanotubes into thermoplastic matrices // *Macromolecular Rapid Communications.* 2008. V. 29. P. 244–251.
26. Wu S. Formation of dispersed phase in incompatible polymer blends: interfacial and rheological effects // *Polym. Eng. Sci.* 1987. V. 27. P. 335–343.
27. Shimizu H., Komori K., Inoue T. The phase behavior of polymer blends under high shear flow/high pressure fields // *Trans. of Mater. Res. Soc. Jpn.* 2004. V. 29. P. 263–265.
28. Lebovitz A.H., Khait K., Torkelson J.M. Stabilization of Dispersed Phase to Static Coarsening: Polymer Blend Compatibilization via Solid-State Shear Pulverization // *Macromolecules.* 2002. V. 35. P. 8672–8675.
29. Межиковский С.М., Иржак В.И. Химическая физика отверждения олигомеров. М.: Наука, 2008. 269 с.
30. McIntosh D., Khabashesku V.N., Barrera E.V. Benzoyl Peroxide Initiated In Situ Functionalization, Processing, and Mechanical Properties of Single-Walled Carbon Nanotube-Polypropylene Composite Fibers // *J. Phys. Chem. C.* 2007. V. 111. P. 1592–1600.
31. Li Y., Shimizu H. Conductive PVDF/PA6/CNT nanocomposites fabricated by dual formation of cocontinuous and nanodispersion structures // *Macromolecules.* 2008. V. 41. P. 5339–5344.
32. Kasaliwal G., Goldel A., Potschke P. Influence of processing conditions in smallscale melt mixing and compression molding on the resistivity and morphology of polycarbonate-MWNT composites // *Journal of Applied Polymer Science.* 2009. V. 112. P. 3494–3509.
33. Krause B., Pötschke P., Häußler L. Influence of small scale mixing conditions on electrical resistivity of carbon nanotube-polyamide composites // *Compos Sci Technol.* 2009. V. 69 (10). P. 1505–1515.
34. Logakis E., Pandis C., Peoglos V., Pissis P., Pionteck J., Potschke P., Micuikand M., Omastova M. Electrical/dielectric properties and conduction mechanism in melt processed polyamide/multi-walled carbon nanotubes composites // *Polymer.* 2009. V. 50 (21). P. 5103–5111.
35. Reia da Costa E.F., Skordos A.A., Partridge I.K., Rezai A. RTM processing and electrical performance of carbon nanotube modified epoxy/fiber composites // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing.* 2012. V. 43. №4. P. 593–602.
36. Garcia E.J., Wardle B.L., Hart A.J., Yamamoto N. Fabrication and multifunctional properties of a hybrid laminate with aligned carbon nanotubes grown In Situ // *Composites Science and Technology.* 2008. V. 68. P. 2034–2041.
37. Singh B.P., Bharadwaj P., Choudhary V., Mathur R.B. Enhanced microwave shielding and mechanical properties of multiwall carbon nanotubes anchored carbon fiber felt reinforced epoxy multiscale composites // *Appl Nanosci.* 2014. V. 4. №4. P. 421–428.
38. Lubineau G., Rahaman A. A review of strategies for improving the degradation properties of laminated continuous-fiber/epoxy composites with carbon-based nanoreinforcements // *Carbon.* 2012. V. 50. P. 2377–2395.
39. Garcia E.J., Saito D.S., Megalini L., Hart A.J., Guzman de Villoria R., Wardle B.L. Fabrication and Multifunctional Properties of High Volume Fraction Aligned Carbon Nanotube Thermoset Composites // *Journal of Nano Systems & Technology.* 2009. V. 1. №1. P. 1–11.
40. Cheng Q., Wang J., Jiang K., Li Q., Fan Sh. Fabrication and properties of aligned multiwalled carbon nanotube-reinforced epoxy composites // *J. Mater. Res.* 2008. V. 23. №11. P. 2975–2983.
41. Wang X., Yong Z.Z., Li Q.W., Bradford P.D., Liu W., Tucker D.S., Cai W., Wang H., Yuan F.G., Zhu Y.T. Ultrastrong, Stiff and Multifunctional Carbon Nanotube Composites // *Mater. Res. Lett.* 2013. V. 1. №1. P. 19–25.
42. Mubeen S., Zhang T., Yoo B., Deshusses M.A., Myung N.V. Palladium Nanoparticles Decorated Single-Walled Carbon Nanotube Hydrogen Sensor // *J. Phys. Chem. C.* 2007. V. 111. P. 6321–6327.
43. Bekyarova E., Itkis M.E., Cabrera N., Zhao B., Yu A., Gao J., Haddon R.C. Electronic Properties of Single-Walled Carbon Nanotube Networks // *J. Am. chem. soc.* 2005. V. 127. P. 5990–5995.
44. Chakravarthi D.K., Khabashesku V.N., Vaidyanathan R., Blaine J., Yarlagadda Sh., Roseman D., Zeng Q., Barrera E.V. Carbon Fiber–Bismaleimide Composites Filled with Nickel-Coated Single-Walled Carbon Nanotubes for Lightning-Strike Protection // *Adv. Funct. Mater.* 2011. V. 21. P. 2527–2533.