

УДК 544.723:678

М.А. Хасков¹

СОРБЦИЯ ВОДЫ НАНОКОМПОЗИТАМИ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ВЫШЕ И НИЖЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ

DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-6-7-7

Изучена сорбция воды нанокompозитами на основе эпоксидной смолы с углеродными нанотрубками выше и ниже температуры стеклования (T_g) полимерной матрицы. Показано, что при сорбции воды ниже T_g добавки углеродных нанотрубок приводят к уменьшению, как усредненного коэффициента диффузии, так и количества сорбированной влаги. При термовлажностном старении выше T_g наблюдается обратная зависимость.

Высказано предположение, что пониженная сорбция воды ниже T_g обусловлена, в том числе, пониженной степенью отверждения полимерной матрицы и повышенной скоростью структурной релаксации наномодифицированного полимера, что приводит к уменьшению подвижности полимерного скелета и, как следствие, к понижению коэффициента диффузии молекул воды в полимерной матрице. Повышенное количество сорбированной воды в УНТ-модифицированном нанокompозите выше T_g предположительно связано с большим количеством свободного объема в полимерной матрице.

Работа выполнена в рамках реализации комплексных научных направлений 13.1. «Связующие для полимерных и композиционных материалов конструкционного и специального назначения», 13.2. «Конструкционные ПКМ» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

Ключевые слова: высокомолекулярные соединения, нанокompозиты, углеродные нанотрубки, температура стеклования, сорбция влаги, термовлажностное старение.

The sorption of water by epoxy-based nanocomposites with carbon nanotubes in glassy and rubber states of polymer matrix was studied. It was shown, that at sorption of water by polymer matrix in glassy state the addition of carbon nanotubes causes decreasing of both the average diffusion coefficient and water uptake. The hydrothermal aging above the glass transition temperature (T_g) of polymer matrix results in inverse correlation.

It is suggested, that the lower water sorption below T_g originates from reduced cure degree of polymer matrix and enhanced rate of structural relaxation of nano-modified polymer causing «mobility freezing» of polymer chains and, as a result, decreasing of water diffusion coefficient in polymer matrix. Enhanced water sorption by nano-modified composite above T_g , originates, probably, from a bigger fraction of free volume in polymer matrix.

Work is executed within implementation of the complex scientific directions 13.1. «Binding for polymeric and composite materials of structural and special purposes», 13.2. «Structural PCM» («The strategic directions of development of materials and technologies of their processing for the period till 2030») [1].

Keywords: polymers, nanocomposites, carbon nanotubes, glass transition temperature, water sorption, hydrothermal aging.

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

Введение

Наблюдаемая тенденция увеличения использования полимерных композиционных материалов (ПКМ) в различных отраслях промышленности и техники предъявляет к ним все более жесткие требования, что стимулирует создание помимо «классических» ПКМ, состоящих из связующего и волокнистого или тканевого макронаполнителя, также наномодифицированных ПКМ [2–4]. При добавлении наночастиц в ПКМ достаточно часто наблюдается синергический эффект [5], что позволяет улучшить как свойства самого связующего, так и межфазный контакт на границе «наполнитель–связующее» [6], что в свою очередь может приводить к улучшению физико-химических и физико-механических свойств конечных ПКМ [7, 8].

Например, добавка наноглин повышает температуру стеклования (T_c) отвержденного связующего на основе эпоксицированных масел природного происхождения, что позволяет разрабатывать связующие с меньшим экологическим воздействием на окружающую среду [9]. Фуллерены позволяют улучшить оптические, электрофизические, теплофизические и другие свойства полимерной матрицы [10].

Добавки углеродных нанотрубок (УНТ) в полимерные матрицы помимо улучшения многих физико-химических и физико-механических свойств [11, 12] представляют интерес как возможное решение проблемы уменьшения влагонасыщения ПКМ на основе эпоксидной смолы вследствие термовлажностного старения [13], поскольку сорбция воды полимерной матрицей может существенно снизить температуру эксплуатации ПКМ [14–16]. Так, влагонасыщение ПКМ может приводить к уменьшению температуры T_c [16], к изменению ряда физико-химических [18–20], электрофизических [21] и физико-механических свойств [22], причем сорбция влаги характерна как для термопластичных, так и для терморезистивных полимеров, при этом для последних она выражена сильнее [23].

Добавки наночастиц, например углеродных нанотрубок, позволяют уменьшить сорбцию воды, а также необратимые разрушения полимерной матрицы вследствие ее взаимодействия с молекулами воды и, как следствие, сохранять эксплуатационные свойства ПКМ в процессе климатического старения полимера [24]. Стоит отметить, что некоторые другие наночастицы также уменьшают количество сорбированной воды. Так, согласно работе [25] добавка эпоксицированных частиц Т8-силсесквиоксана (POSS) также приводит к уменьшению количества сорбированной воды после термовлажностного старения.

Существуют литературные данные, которые указывают на увеличение сорбции воды нанокompозитами на основе полимерных матриц с углеродными нанотрубками. Например, согласно работе [26] стеклопластики на основе эпоксидной смолы, модифицированной многостенными углеродными нанотрубками, сорбируют больше воды по сравнению с немодифицированным связующим из-за увеличения коэффициента диффузии и уменьшения энергии активации процесса диффузии воды в образце. Отметим, что авторы работы [26] добавляли углеродные нанотрубки в уже готовую смесь смолы с отвердителем, которая должна обладать существенной вязкостью, и диспергировали сначала ультразвуком, а затем механически. В работе [27] диспергируя углеродные нанотрубки в эпоксидной смоле с помощью бисерной мельницы, авторы также получили увеличение количества сорбированной воды УНТ-модифицированным отвержденным композитом по сравнению с немодифицированной полимерной матрицей. В работе [28] авторы, диспергируя нанотрубки в ангидридном отвердителе в ультразвуковой ванне (для очистки материалов), также отмечают повышение сорбции воды пленками на основе отвержденной эпоксидной смолы с добавками многостенных углеродных нанотрубок.

Согласно работе [29] ключевым фактором для улучшения свойств наномодифицированных полимерных композитов является полнота диспергирования наночастиц и отсутствие их агрегатов, а использование ультразвуковых ванн [28] или добавление углеродных нанотрубок к уже готовой смеси эпоксидной смолы с отвердителем [26], возможно, не приводит к гомогенному диспергированию и отсутствию агрегатов.

В работе [24] упоминается о механизме уменьшения сорбции воды вследствие добавок наночастиц. Высказано предположение, что снижение молекулярной подвижности полимерных цепей вблизи нанометрового наполнителя уменьшает диффузию маленьких молекул (воды) внутри нанокompозита. Исходя из данной гипотезы, можно предположить, что добавка нанотрубок в полимерную матрицу, при которой не происходит снижения молекулярной подвижности полимерных цепей не должна приводить к уменьшению ни количества сорбированной воды, ни скорости диффузии. В этой связи цель данной работы – сравнение сорбции воды нанокompозитом и исходной полимерной матрицей при температуре ниже температуры стеклования полимера, при которой введенные нанотрубки должны снижать молекулярную подвижность полимерного скелета вследствие эффекта структурной релаксации и физического старения [30], а также при температуре выше T_c , где при одинаковой степени сшивки в случае матрицы на основе термореактивного полимера подвижность молекулярного скелета не должна зависеть от присутствия нанонаполнителя.

Материалы и методы

Приготовление образцов описано ранее в работе [30]. В качестве исходной эпоксидной смолы использовали смолу марки DER330 и отвердитель Джеффамин Т-403, а в качестве наполнителя – нанотрубки ТАУНИТ-М. Дисперсию углеродных нанотрубок в отвердителе получали с помощью метода микрофлюидной дисперсии в течение 10 ч. Конечный композиционный материал содержал 1% (по массе) УНТ. Материал отверждали при температуре $23 \pm 0,5^\circ\text{C}$ в течение недели, с последующим доотверждением при 120°C в течение 4 ч. Температура стеклования отвержденных образцов составляла соответственно 85 ± 2 и $80 \pm 2^\circ\text{C}$ для исходной полимерной матрицы и нанокompозита [30].

Масса образцов при испытании на сорбцию составляла от 600 до 300 мг, причем для небольших степеней влагонасыщения использовали образцы с наибольшей массой. При одинаковых условиях влагонасыщения использовали образцы с приблизительно одинаковой массой и размерами (поверхностью образца).

Перед влагонасыщением образцы высушивали в сушильном шкафу при температуре 50°C в течение 24 ч и взвешивали с точностью 0,05 мг. Влагонасыщение ниже температуры T_c полимерной матрицы проводили при температуре $23 \pm 1^\circ\text{C}$, а выше T_c – при кипячении образцов в дистиллированной воде в течение заданного промежутка времени. После влагонасыщения образцы извлекали из воды, с помощью ватных тампонов удаляли избыток поверхностной воды, а при влагонасыщении выше температуры T_c – охлаждали до комнатной температуры в герметичном боксе для того, чтобы избежать частичной десорбции воды.

Результаты

В табл. 1 приведены результаты измерений по привесу влагонасыщенных образцов. Видно, что при влагонасыщении при $23 \pm 1^\circ\text{C}$ на начальном этапе скорость влагопоглощения для УНТ-модифицированной и немодифицированной композиций одинакова (в пределах ошибки), однако после 12 дней выдержки количество сорбированной воды становится больше для немодифицированной матрицы. При температуре выше температуры 100°C сорбция влаги УНТ-модифицированной композицией больше для всех значений продолжительности влагонасыщения.

Таблица 1

Результаты влагонасыщения образцов при температурах выше и ниже температуры стеклования (T_c) полимерной матрицы

Продолжительность влагонасыщения	Привес, %, полимерной матрицы	
	немодифицированной	УНТ-модифицированной
Дни	При влагонасыщении ниже температуры T_c – при $23 \pm 1^\circ\text{C}$	
1	0,25±0,03	0,28±0,04
4	0,57±0,07	0,58±0,04
12	0,93±0,07	0,94±0,02
25	1,42±0,04	1,29±0,07
105	1,84±0,06	1,72±0,01
Минуты	При влагонасыщении выше температуры T_c – при 100°C	
30	0,57±0,06	0,94±0,02
60	0,92±0,05	1,11±0,06
120	1,29±0,04	1,44±0,04
240	1,82±0,03	1,96±0,03
480	2,27±0,04	2,48±0,02
960	2,61±0,06	3,07±0,02

Полученные результаты увеличения массы образца во время влагонасыщения аппроксимированы в приближениях диффузии воды по закону Фика и отсутствия необратимых реакций, протекающих с изменением массы при взаимодействии воды с полимерной матрицей.

Согласно работе [31] коэффициент диффузии в полимерах зависит от концентрации диффундирующего вещества, т. е. математическое описание процесса диффузии отличается от описания по теории Фика, поэтому для более точного описания влагонасыщения в полимерах используют, например, диффузию по Ленгмюру или коэффициент диффузии, зависящий от продолжительности экспозиции [32]. Для нанокompозитов описание диффузии еще более усложняется и может включать дополнительные факторы, учитывающие анизотропию композита, барьерные свойства наночастиц и др. [32]. Отличие диффузии влаги от модели Фика также наблюдается в ПКМ с макронаполнителем – углеродные волокна, стекловолокна и т. д. [33, 34]. Более того, принято различать модели диффузии для полимера в стеклообразном (при $T < T_c$) и вязкоэластическом состояниях (при $T > T_c$) [35], но тем не менее приближение описания диффузии законом Фика достаточно часто используют при описании диффузии влаги в полимерных образцах [24, 36].

Согласно работе [36] коэффициент диффузии в пластиках в приближении описания процесса диффузии законом Фика можно вычислить по формуле:

$$D = \pi \left(\frac{h}{4M_m} \right)^2 \left(\frac{M_2 - M_1}{\sqrt{t_2} - \sqrt{t_1}} \right)^2, \quad (1)$$

где h – толщина образца; M_m – привес при равновесном влагонасыщении; M_1 и M_2 – привесы при времени t_1 и t_2 соответственно.

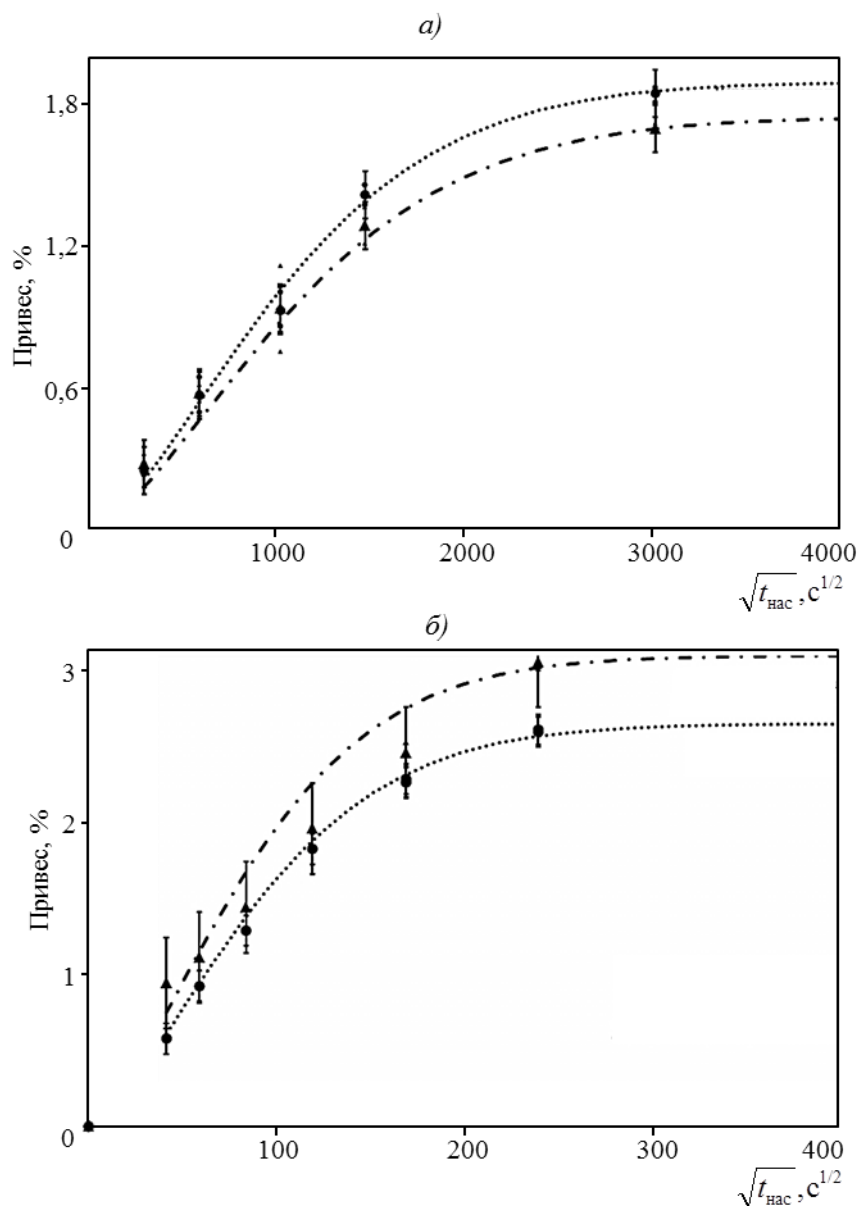
По экспериментальным значениям привеса рассчитывали коэффициенты диффузии, полученные результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Значения коэффициентов диффузии в приближении выполнения закона Фика

Температура влагонасыщения	Значения коэффициента диффузии D , мм ² /с, для полимерной матрицы	
	немодифицированной	УНТ-модифицированной
При $23 \pm 1^\circ\text{C}$ ($< T_c$)	$(1,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-7}$	$(1,7 \pm 0,1) \cdot 10^{-7}$
При 100°C ($> T_c$)	$(2,6 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	$(2,8 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$

На рисунке представлены экспериментальные данные, аппроксимированные в приближении выполнения закона Фика и отсутствия необратимых реакций, протекающих с изменением массы при взаимодействии воды с полимерной матрицей.



Зависимости значений привеса образцов от продолжительности насыщения ($\sqrt{t_{\text{нас}}}$), аппроксимированные в приближении выполнения закона Фика (....., - · - экстраполяционные кривые) для влагонасыщения при температурах $23 \pm 1^\circ\text{C}$ (а) и 100°C (б) немодифицированного (●) и УНТ-модифицированного связующих (▲)

Из данных, представленных в табл. 2 и на рисунке видно, что усредненный коэффициент диффузии для исходной матрицы в стеклообразном состоянии (сорбция при $23 \pm 1^\circ\text{C}$) выше коэффициента диффузии воды для УНТ-модифицированного композита. В вязкоэластическом состоянии (сорбция при 100°C) наблюдается обратная зависимость, т. е. усредненный коэффициент диффузии УНТ-модифицированного композита выше коэффициента диффузии исходной полимерной матрицы. Однако видно (табл. 2), что коэффициенты диффузии как УНТ-модифицированной, так и исходной матрицы приблизительно равны в пределах ошибки. Более того, согласно работе [24] коэффициент диффузии воды в эпоксидном связующем не изменяется при добавлении наноча-

стиц – углеродных нанотрубок или восстановленного оксида графита. С другой стороны, согласно работе [37], методом классической молекулярной динамики показано, что коэффициент диффузии и температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) при температуре выше T_c увеличиваются в УНТ-модифицированном композите на основе полиэтилена и углеродных нанотрубок по сравнению с чистым полиэтиленом.

Обсуждение и заключения

Как известно [24], сорбция воды полимерами зависит от многих факторов, таких как количество свободного объема в полимерной матрице, степень межмолекулярной сшивки, морфология, химическое сродство молекул воды и полимерной матрицы, наполнитель в случае композитов и др.

В табл. 3 представлены значения ТКЛР и молекулярной массы эффективной эластичной цепи между сшивками (M_c), значения которой обратно пропорциональны степени сшивки полимерной матрицы – немодифицированной и УНТ-модифицированной композиций [30].

Таблица 3

Свойства немодифицированной и УНТ-модифицированной композиций [29]

Свойства	Значения свойств для полимерной композиции	
	немодифицированной	УНТ-модифицированной
Молекулярная масса (M_c) эффективной эластичной цепи между сшивками, г/моль	156	184
Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР), K^{-1} , при температуре:	$<T_c$	$8,4 \cdot 10^{-5}$
	$>T_c$	$20,5 \cdot 10^{-5}$
Разница значений ТКЛР в интервале температур ($<T_c$)-($>T_c$)	$10,2 \cdot 10^{-5}$	$13,5 \cdot 10^{-5}$

Видно (табл. 3), что степень сшивки матрицы (обратно пропорциональна M_c) для немодифицированной композиции выше, чем для УНТ-модифицированного композита.

Можно предположить, что при термодинамическом равновесии количество свободного объема в полимерной матрице будет обратно пропорционально степени сшивки [38]. Как известно [39], аморфные полимеры находятся в термодинамическом равновесии в вязкоэластическом состоянии (при температуре $>T_c$), тогда как в стеклообразном состоянии (при температуре $<T_c$) они не могут находиться в термодинамическом равновесии, стремясь к структурному равновесию посредством явления структурной релаксации. В этой связи можно предположить, что количество свободного объема в УНТ-модифицированной композиции при температуре $>T_c$ должно быть больше по сравнению с немодифицированной полимерной матрицей. Данное предположение согласуется с экспериментальными значениями ТКЛР, что имеет большее значение для УНТ-модифицированной композиции при температуре $>T_c$ и меньшее – при температуре $<T_c$. В соответствии с «классической моделью термического расширения полимеров» доля свободного объема полимерной матрицы при температуре T пропорциональна разнице значений ТКЛР при температурах выше и ниже температуры T_c , что согласуется с формулой, предложенной в работе [39]:

$$f_T = f_c + \alpha(T - T_c), \quad (2)$$

где f_T – доля свободного объема; f_c – доля свободного объема «замороженного» при застекловывании полимерной матрицы при достижении структурного равновесия; $\alpha = \alpha_{B_0} - \alpha_{ct}$ – разница значений ТКЛР в вязкоэластическом и стеклообразном состояниях полимера; T_c – температура стеклования; T – температура.

С учетом того, что величина f_c уменьшается с повышением степени сшивки [39], разница в величинах свободного объема выше температуры стеклования при одном и том же значении множителя $(T - T_c)$ должна быть выше на более чем 30% для УНТ-модифицированной композиции по сравнению с немодифицированным полимером.

Для описания коэффициента диффузии в полимерах при температурах $> T_c$ достаточно часто используют теорию свободного объема [35], согласно которой термодинамический коэффициент диффузии, не зависящий от концентрации и активности диффундирующего вещества, равен:

$$D_T = RT \cdot A_d \cdot \exp\left(-\frac{B_d}{f}\right), \quad (3)$$

где D_T – термодинамический коэффициент диффузии при температуре T ; R – универсальная газовая постоянная; A_d – параметр, зависящий от размера и формы диффундирующего вещества; B_d – характеристический параметр свободного объема; f – доля свободного объема.

Таким образом, при условии равенства параметра B_d при одной и той же температуре, коэффициент диффузии (вследствие наличия большего свободного объема) будет больше для УНТ-модифицированной композиции.

Отметим однако, что – вследствие различия температуры стеклования немодифицированной ($85 \pm 2^\circ\text{C}$) и УНТ-модифицированной ($80 \pm 2^\circ\text{C}$) композиций на 5°C – величина свободного объема и, соответственно, коэффициент диффузии (при прочих равных условиях) и влагонасыщение при 100°C согласно формулам (2) и (3) должны быть больше для УНТ-модифицированной композиции.

Количество сорбированной воды полимерной матрицей будет определяться в первую очередь полярностью групп, находящихся в полимере [39]. Так, согласно работе [20], степень отверждения полимерной матрицы влияет на количество сорбированной воды, что, как можно предположить, является следствием, в том числе, и изменения полярности полимера за счет изменения содержания функциональных групп (эпокси- и гидроксильных групп; первичных, вторичных и третичных аминов). Например, полностью отвержденная эпоксидная композиция сорбирует на 5% больше воды, чем неотвержденная с температурой стеклования на 10°C ниже [20]. Но поскольку УНТ-модифицированная композиция характеризуется температурой стеклования на 5°C ниже, чем исходная полимерная матрица, то можно предположить, что нанокомпозит обладает меньшей степенью отверждения, возможно, вследствие стерических затруднений, вызванных присутствием углеродных нанотрубок с высоким аспектным соотношением. Это, согласно работе [20], должно приводить к сорбции меньшего количества воды. Однако при температуре сорбции $> T_c$ количество сорбированной воды УНТ-модифицированной композицией больше, чем исходной полимерной матрицей (см. табл. 1).

Используемые в работе нанотрубки, согласно информации производителя, содержат $1,5$ ммоль/г карбоксильных групп, что в пересчете на нанокомпозит приводит к содержанию $0,015$ ммоль/г дополнительных COOH -групп. Допуская, что карбоксильные группы не участвуют в химических реакциях с компонентами системы и на каждую карбоксильную группу сорбируется одна молекула воды, это может привести к дополнительной сорбции воды на $0,027\%$ (по массе) вследствие изменения полярности

полимерной матрицы. С помощью полученных значений можно объяснить повышение сорбции воды при 100°C на 0,4% (по массе) (см. табл. 1 – при продолжительности влагонасыщения 960 мин) при условии сорбции на одну карбоксильную группу ~15 молекул воды (0,4/0,027≈14,8), что является маловероятным, поскольку, согласно работе [40], карбоксильные группы на поверхности углеродной матрицы могут образовывать только две водородные связи с молекулами воды.

Таким образом, можно предположить, что основной причиной увеличения сорбции воды УНТ-модифицированным композитом в вязкоэластическом состоянии является повышенное количество свободного объема, которое обусловлено как пониженной степенью сшивки, так и большей разницей температуры влагонасыщения и температуры стеклования полимерной матрицы.

В стеклообразном состоянии пониженные усредненный коэффициент диффузии и количество сорбированной воды при высоких степенях влагонасыщения (более 12 дней) могут быть связаны как с меньшей степенью отверждения полимерной матрицы [20] в случае нанокompозита, так и повышенной скоростью структурной релаксации полимерной матрицы в присутствии углеродных нанотрубок. Так, согласно работе [41] скорость отверждения полимерной матрицы в присутствии углеродных нанотрубок после витрификации связующего (при отверждении ниже температуры стеклования полимерной матрицы) замедляется за счет повышенной скорости физического старения (структурной релаксации) и увеличения индекса фрагильности полимера. Повышенная скорость структурной релаксации наномодифицированного полимера, приводящая к уменьшению подвижности полимерного скелета [39], возможно, приводит к понижению как коэффициента диффузии молекул воды в полимерной матрице [30], так и количества сорбированной воды. Стоит отметить, что другой возможной причиной уменьшения количества сорбированной воды УНТ-модифицированной композицией может быть образование сильной связи «нанотрубки–полимерная матрица». Так, согласно работе [24], в случае, когда образуется сильная связь «нанонаполнитель–полимерная матрица», наночастицы снижают молекулярную подвижность близлежащих полимерных цепей, что приводит к уменьшению сорбции молекул воды. Можно предположить, что карбоксильные группы на поверхности углеродных нанотрубок в присутствии основания Льюиса как катализатора (аминный отвердитель) могут вступать в реакцию с эпоксидными группами [42], или имеет место реакция образования амидной связи при взаимодействии карбоксильной группы с аминным отвердителем, что должно приводить к образованию дополнительных химических связей полимерной матрицы с нанонаполнителем. Однако использование избытка высокорекреационноспособного алифатического аминного отвердителя [30], у которого группы $-NH_2$ и $-NH-$ обладают практически одинаковой реакционной способностью [39], позволяет предположить о незначительной доле химических реакций взаимодействия карбоксильных групп с аминными и эпокси-группами в исследуемой системе.

Таким образом, в работе изучена сорбция воды нанокompозитами на основе эпоксидной смолы с углеродными нанотрубками в стеклообразном (при температуре $<T_c$) и вязкоэластическом (при температуре $>T_c$) состоянии полимерной матрицы. Показано, что, при сорбции воды полимерной матрицей в стеклообразном состоянии, добавка углеродных нанотрубок приводит к уменьшению как усредненного коэффициента диффузии, так и количества сорбированной влаги. При термовлажностном старении полимерной матрицы в вязкоэластическом состоянии наблюдается обратная зависимость.

Предполагается, что снижение сорбции воды ниже температуры T_c обусловлено, в том числе, меньшей степенью отверждения, возможно характеризуемой меньшей полярностью полимерной матрицы, и повышенной скоростью структурной релаксации

наномодифицированного полимера, приводящей к уменьшению подвижности полимерного скелета и, как следствие, к понижению коэффициента диффузии молекул воды в полимерной матрице. Можно также предположить, что повышенное количество сорбированной воды в УНТ-модифицированном нанокompозите при температуре $>T_c$, связано с большим количеством свободного объема в полимерной матрице.

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. Каблов Е.Н., Кондрашов С.В., Юрков Г.Ю. Перспективы использования углеродсодержащих наночастиц в связующих для полимерных композиционных материалов // *Российские нанотехнологии*. 2013. Т. 8. №3–4. С. 24–42.
3. Чурсова Л.В., Ким М.А., Панина Н.Н., Швецов Е.П. Наномодифицированное эпоксидное связующее для строительной индустрии // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. №1. С. 40–47.
4. Гуняев Г.М., Каблов Е.Н., Алексагин В.М. Модифицирование конструкционных углепластиков углеродными наночастицами // *Российский химический журнал*. 2010. Т. LIV. №1. С. 5–11.
5. Corcione C.E., Frigione M. Characterization of Nanocomposites by Thermal Analysis // *Materials*. 2012. V. 5. P. 2960–2980.
6. Урванов С.А., Хасков М.А., Альшевский Ю.Л., Караева А.Р., Мордкович В.З., Бейлина Н.Ю. Углеродные нити, комбинированные фуллеренами и длинномерными нанотрубками // *Известия высших учебных заведений. Сер.: Химия и химическая технология*. 2013. Т. 56. №7. С. 116–119.
7. Kumar M.S.S., Raju N.M.S., Sampath P.S., Jayakumari L.S. Effects of nanomaterials on polymer composites – an expatiate view // *Reviews on Advanced Materials Science*. 2014. V. 38. P. 40–54.
8. Njuguna J., Pielichowski K., Alcock J.R. Epoxy-Based Fibre Reinforced Nanocomposites: Current Status // *Advanced Engineering Materials*. 2007. V. 9. №10. P. 835–847.
9. Karak N. *Vegetable Oil-Based Polymers: Properties, Processing and Applications*. Cambridge: Woodhead Publishing Limited. 2012. 612 p.
10. Хасков М.А., Ахмадиева К.Р., Кудрявцева А.Н., Гребенева Т.А. Влияние фуллерена C_{60} на кинетику отверждения терморезактивных связующих на основе эпоксидных смол // *Композиты и наноструктуры (в печати)*.
11. Harris P.J.F. Carbon nanotube composites // *International Materials Reviews*. 2004. V. 49. №1. P. 31–43.
12. Большаков В.А., Кондрашов С.В., Меркулова Ю.И., Дьячкова Т.П., Юрков Г.Ю., Ильичев А.В. Исследование свойств наномодифицированных углекомпозитов до и после термовлажностного старения // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №2 (35). С. 61–66.
13. Хасков М.А. О специфике определения температуры стеклования влагонасыщенных полимерных композиционных материалов методом динамического механического анализа // *Заводская лаборатория (в печати)*.
14. Ефимов В.А., Шведкова А.К., Коренькова Т.Г., Кириллов В.Н. Исследование полимерных конструкционных материалов при воздействии климатических факторов и нагрузок в лабораторных и натуральных условиях // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2013. №1. Ст. 05. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 22.12.2015).
15. Каблов Е.Н., Старцев О.В. Фундаментальные и прикладные исследования коррозии и старения материалов в климатических условиях (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №4 (37). С. 38–52. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-4-38-52.
16. Каблов Е.Н., Кириллов В.Н., Жирнов А.Д., Старцев О.В., Вапиров Ю.М. Центры для климатических испытаний авиационных ПКМ // *Авиационная промышленность*. 2009. №4. С. 36–46.

17. Komorowski J.P. Hydrothermal effects in continuous fibre reinforced composites. Part II: Physical properties // *Aeronautical note NEA-AN-10*. 1983. V. 22700. P. 1–56.
18. Walter H., Shirangi H., Dermitzaki E., Wunderle B., Michel B. Study on the Effect of Moisture and Elevated Temperature on the Fracture Properties of Visco Elastic Polymers // *Proceedings of the 12-th International Conference on Fracture*. Ottawa. 2009. P. 1775–1783.
19. Lee S.G., Choi J.I., Koh W., Jang S.S., Kim J., Kim G. Effect of Temperature on Water Molecules in a Model Epoxy Molding Compound: Molecular Dynamics Simulation Approach // *IEEE Transactions On Components, Packaging And Manufacturing Technology*. 2011. V. 1. №10. P. 1533–1542.
20. Enns J.B., Gillham J.K. Effect of the extent of cure on the modulus, glass transition, water absorption, and density of an amine-cured epoxy // *Journal of Applied Polymer Science*. 1983. V. 28. №9. P. 2831–2846.
21. Li L., Yu Y., Su H., Zhan G., Li S., Wu P. The Diffusion Mechanism of Water Transport in Amine-Cured Epoxy Networks // *Applied Spectroscopy*. 2010. V. 64. № 4. P. 458–465.
22. Ефимов В.А., Шведкова А.К., Коренькова Т.Г., Кириллов В.Н. Исследование полимерных конструкционных материалов при воздействии климатических факторов и нагрузок в лабораторных и натуральных условиях // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. №S2. С. 68–73.
23. Lucas J.P., Zhou J. Moisture Interaction Characteristics and Fracture in Polymer Composites // *Proceedings of the Tenth International Conference on Composite Materials (ICCM-10)*. Canada. 1995. P. VI-247–VI-255.
24. Starkova O., Chandrasekaran S., Prado L.A.S.A., Tölle F., Mülhaupt R., Schulte K. Hydrothermally resistant thermally reduced graphene oxide and multi-wall carbon nanotube based epoxy nanocomposites // *Polymer Degradation and Stability*. 2013. V. 98. P. 519–526.
25. Pan M., Zhang C., Liu B., Mu J. Dielectric and Thermal Properties of Epoxy Resin Nanocomposites Containing Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane // *Journal of Materials Science Research*. 2013. V. 2. №1. P. 153–162.
26. Zulfli N.H.M., Bakar A.A., Chow W.S. Mechanical and water absorption behaviors of carbon nanotube reinforced epoxy/glass fiber laminates // *Journal of Reinforced Plastics and Composites* November. 2013. V. 32. №22. P. 1715–1721.
27. Barkoula N.M., Paipetis A., Matikas T., Vavouliotis A., Karapappas P., Kostopoulos V. Environmental degradation of carbon nanotube-modified composite laminates: a study of electrical resistivity // *Mechanics of Composite Materials*. 2009. V. 45. №1. P. 21–32.
28. Mir I.A., Kumar D. Carbon nanotube-filled conductive adhesives for electronic applications // *Nanoscience Methods*. 2012. V. 1. P. 183–193.
29. Ma P.-C., Siddiqui N.A., Marom G., Kim J.-K. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2010. V. 41. №10. P. 1345–1367.
30. Хасков М.А., Гребенева Т.А., Бабин А.Н. Влияние добавок углеродных нанотрубок на кинетику отверждения эпоксидных смол до и после застекловывания // *Композиты и наноструктуры*. 2014. Т. 6. №1. С. 49–64.
31. Crank J. *The mathematics of diffusion*. Oxford: Clarendon Press, 1975. 414 p.
32. Liu W., Hoa S.V., Pugh M. Water uptake of epoxy–clay nanocomposites: Experiments and model validation // *Composites Science and Technology*. 2008. V. 68. №9. P. 2066–2072.
33. Панин С.В., Старцев О.В., Кротов А.С. Диагностика начальной стадии климатического старения ПКМ по изменению коэффициента диффузии влаги // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн*. 2014. №7. Ст. 09. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 22.12.2015). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-7-9-9.
34. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Панин С.В. Влагоперенос в углепластике с деструктурированной поверхностью // *Доклады академии наук*. 2015. Т. 461. №2. С. 433–436.
35. Klopffer M.H., Flaconnèche B. Transport Properties of Gases in Polymers: Bibliographic Review // *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP*. 2011. V. 56. №3. P. 223–244.
36. Shen C.-H., Springer G.S. Moisture Absorption and Desorption of Composite Materials // *Journal of composite materials*. 1976. V. 10. P. 2–20.

-
37. Wei C., Srivastava D., Cho K. Thermal Expansion and Diffusion Coefficients of Carbon Nano-tube-Polymer Composites // Nano Letters. 2002. V. 2. №6. P. 647–650.
 38. Fox T. G., Loshaek S. J. Influence of Molecular Weight and Degree of Crosslinking of the Specific Volume and Glass Temperature of Polymers // Journal of Polymer Science. 1955. V. 15. №80. P. 371–390.
 39. Pascault J.P., Sautereau H., Verdu J. et al. Thermosetting polymers. N-Y.: Marcel Dekker AG, 2002. 477 p.
 40. McCallum C.L., Bandosz T.J., McGrother S.C., Müller E. A., Gubbins K.E. A Molecular Model for Adsorption of Water on Activated Carbon: Comparison of Simulation and Experiment // Langmuir. 1999. V. 15. P. 533–544.
 41. Хасков М.А., Большаков В.А., Меркулова Ю.И., Гребенева Т.А. Влияние углеродных нанотрубок на кинетические аспекты отверждения термореактивных связующих на примере эпоксидных смол // Известия высших учебных заведений. Сер.: Химия и химическая технология. 2015. Т. 58. №7. С. 58–62.
 42. Blank W.J., He Z.A., Picci M. Catalysis of the epoxy-carboxyl reaction // Journal of Coatings Technology. 2002. V. 74. №926. P. 33–41.