

УДК 678.8

Л.В. Соловьянчик¹, С.В. Кондрашов¹, К.А. Шашкеев¹,
П.С. Мараховский¹, М.А. Солдатов²

НОВЫЙ ПОДХОД ДЛЯ ПРИДАНИЯ ПКМ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ

DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-4-5-5

Предложен новый подход к получению высоконаполненных гибридных полимерных композиционных материалов (ПКМ). Нанесение модифицированного углеродными нанотрубками (УНТ) связующего производят из дисперсии, в которой в качестве дисперсионной среды используется легколетучий растворитель (ацетон). Частицы дисперсной фазы содержат нативные УНТ или УНТ, модифицированные функциональными группами, эпоксидную смолу, отвердитель. В случае использования нефункционализированных УНТ в состав дисперсии входит модификатор. В качестве модификатора используются полимеры, обеспечивающие нековалентную функционализацию нанотрубок и регулирующие взаимодействие в системах УНТ/УНТ и УНТ/матрица.

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

In this paper we propose a new approach to the preparation of the highly filled hybrid polymer composites, application of the modified carbon nanotubes are produced from the binder dispersion, wherein the dispersion used volatile solvent (acetone). The particles of the dispersed phase contains native CNTs, or CNTs modified functional groups, oxide resin, hardener. Cases of unauthorized use of CNTs in the dispersion includes a modifier. As the modifier used polymers ensure the covalent functionalization of nanotubes and regulatory interactions in the system CNTs/CNTs and CNTs/matrix.

Keywords: carbon nanotubes, nanoparticles, hybrid polymer composites, electric conductivity, hydrophoby.

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

²Государственный научный центр Российской Федерации «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений» [State Research Center of the Russian Federation «State scientific research institute of chemistry and technology of organo-element compounds»]; e-mail: info@eos.su

Введение

Одна из характерных тенденций XXI века – широкое использование композиционных материалов во всех областях хозяйственной деятельности человека. Особенно наглядно эта тенденция прослеживается в авиастроении: если в конструкции Boeing 747 (1969 г.) доля композиционных материалов составляла ~1% от массы конструкции, то в конструкции Boeing 787 (2009 г.) эта доля выросла до 50%.

В авиации изделиям из полимерных композиционных материалов (ПКМ) зачастую необходимо придание гидрофобных свойств, так как вода не только снижает эксплуатационные характеристики материала, но и может его разрушать, кроме того, гидрофобность улучшает и антиобледенительные показатели, существенно сокращает затраты на противообледенительный подогрев [1].

Для многих ПКМ характерно накопление статического электричества, что может приводить к возникновению очагов пожара и повышению вероятности попадания молниевых разрядов в конструкции летательных аппаратов [2, 3]. С другой стороны, для обеспечения бесперебойной работы бортового радиоэлектронного оборудования в условиях воздействия мощного электромагнитного импульса естественного [4] или искусственного происхождения [5] необходимо придание ПКМ радиоэкранирующих свойств. Поэтому современная техника зачастую требует сочетания в одном ПКМ как функциональных, так и конструкционных свойств [6].

Таким образом, задача придания функциональных свойств конструкционным материалам является крайне актуальной, в первую очередь это важно для придания специальных функциональных свойств конструкционным ПКМ, уже нашедшим применение в различных отраслях [7, 8].

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 15. «Наноструктурированные, аморфные материалы и покрытия» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [7].

Возможный вариант решения данной задачи – разработка гибридных полимерных композиционных материалов (ГПКМ), в которых наряду с традиционными армирующими наполнителями (стекло- или углеволокно) используют различные функциональные наполнители: углеродные нанотрубки (УНТ) [9–12]; УНТ, покрытые никелем [13]; углеродсодержащие наночастицы [15]; металлуглеродные нанокompозиты [14] и металлсодержащие наночастицы [15–17].

Авторы работы [18] для придания электропроводящих свойств ГПКМ использовали углеродные нанотрубки, диспергированные в эпоксидной композиции с помощью трехвалкового смесителя. Для изготовления композита использовали метод RTM. Анализ электропроводности показал, что использование такой технологии для получения углепластиков позволяет увеличить проводимость в направлении, перпендикулярном плоскости укладки, в 2 раза по сравнению с исходным – до 200 См/см. Однако в случае использования стеклоткани проводимость возросла – с $7 \cdot 10^{-8}$ до $5 \cdot 10^{-7}$ См/см. На расстоянии 30 см от входного инлета проводимость снизилась на 50%. Полученные авторами результаты показывают, что использованный способ не позволяет достичь высокого уровня проводимости, который необходим для большинства практических применений.

Другой подход к решению данной задачи продемонстрировали авторы работы [19], в которой УНТ «выращены» на ткани из оксида алюминия методом CVD, а затем ткань пропитана эпоксидной композицией с последующим прессованием при комнатной температуре. Величина проводимости 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) в эпоксидной композиции. Авторы также отмечают увеличение прочности при межслойном сдвиге: $20,1 \pm 0,9$ МПа – у контрольного образца и $33,8 \pm 1,1$ МПа – у ГПКМ.

Аналогичный подход применен авторами работы [20] для ПКМ на основе углеродных волокон – с использованием фетра из углеродных волокон как подложки для роста УНТ. После пропитки эпоксидной композицией пластик получали методом горячего прессования. Использованный способ позволил получить ГПКМ с высоким содержанием УНТ – до 18%. Исследования механических свойств показали, что величина предела прочности при изгибе увеличилась с 85 до 115 МПа, при этом проводимость возросла с 3 до 18 См/см.

Данный подход требует тщательного выбора параметров технологического процесса CVD, так как использование CVD метода «выращивания» УНТ на поверхности стекло- и углеволокон приводит к падению их прочности при растяжении [9]. Для решения данной проблемы авторы работы [21] наносили УНТ на поверхность стекловолокна методом электрофореза.

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

Так, авторы работы [22] использовали следующий прием: массив вертикально ориентированных УНТ, «выращенных» на подложке из оксида алюминия, срезали с подложки и подвергали сжатию перпендикулярно оси ориентации УНТ, затем пропитывали эпоксидными композициями, которые используются для изготовления ПКМ, и отверждали. Показано, что проводимость такого нанокompозита в направлении ориентации УНТ составляет 10 См/см при концентрации УНТ: 6%.

Более высоких электрофизических и физико-механических характеристик достигли авторы работы [23], которые растянули массив вертикально ориентированных УНТ в направлении, перпендикулярном их росту. Полученные листы пропитывали эпоксидной композицией методом вакуумной инфузии. Для ПКМ, сформированного из 1750 листов, ориентированных во взаимно перпендикулярном направлении, получены следующие характеристики: предел прочности при растяжении 117 МПа, модуль упругости при растяжении 7,45 ГПа, проводимость 2205 С/см при концентрации УНТ на уровне 8%.

Способ получения ПКМ с высоким уровнем функциональных и физико-механических свойств, который в будущем может быть использован для выпуска ПКМ в промышленном масштабе, продемонстрирован авторами работы [24]. Массив вертикально выращенных УНТ (размером 7–9 нм) подвергали ориентационной вытяжке и пропитке раствором бисмалеинимидной смолы. Комплексную нить собирали путем последовательной укладки нескольких слоев ориентированных и пропитанных УНТ. Из полученных нитей готовили препрег, который затем подвергали прессованию. Доля УНТ составляла 50–55%. Полученный ПКМ обладает рекордной прочностью 3,8 ГПа и модулем упругости 293 ГПа. Величина проводимости составляет 1230 См/с. Этот материал сочетает в себе как высокую прочность, так и высокий модуль упругости. С учетом того, что плотность композита составляет 1,25 г/см³, данный материал является крайне перспективным для использования в конструкциях авиационной и космической техники.

Описанные способы получения композитов с УНТ обеспечивают получение ГПКМ с широким спектром физико-механических и электрофизических характеристик, однако для их практической реализации необходимо специализированное оборудование, что увеличивает себестоимость готовой продукции.

Методы исследования

Температуру стеклования и степень отверждения ГПКМ контролировали с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе DSC 204F1 фирмы Netzsch при скорости прогрева 10°С/мин. Термогравиметрический анализ ПКМ проводили на приборе синхронного термического анализа STA 449 F1 фирмы Netzsch при скорости прогрева 10°С/мин.

Термогравиметрический анализ ГПКМ с армирующим наполнителем на основе стеклоткани проводили с использованием прибора синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter фирмы Netzsch (атмосфера – воздух) при скорости нагрева 10°С/мин.

Определение ударной вязкости разрушения ГПКМ по методу Шарпи проводили по ГОСТ 4647 с использованием маятникового копра по ГОСТ 10708.

При исследовании модуля упругости при изгибе использовали метод трехточечного изгиба по ГОСТ 25.604.

Микроскопические исследования структуры образца выполняли с использованием сканирующего микроскопа марки Verios 460.

Краевой угол смачивания поверхностей препрега и ГПКМ определяли на приборе «ОСА 20».

Измерение электропроводности при постоянном токе в поперечном направлении проводили по двухэлектродной схеме на образцах с наклеенными электропроводящим клеем дисковыми электродами $\varnothing 20$ мм из алюминиевой фольги. Измерение электропроводности в продольном направлении проводили по четырехэлектродной схеме на боковой поверхности образца (параллельно укладке волокон) с использованием источника питания Б5-50 и мультиметра Agilent 34401A [9].

Применяемые материалы

Для приготовления ГПКМ использовали: армирующий наполнитель – стеклоткань Т-64(ВМП)-270; композицию эпоксидного олигомера ЭД-20 с отвердителем 4,4-диамнодифенлсульфон, взятых в стехиометрическом соотношении (связующее).

В качестве исходных УНТ в данной работе использовали «Таунит-М», полученный методом CVD пиролиза, который состоит преимущественно из цилиндрических нанотрубок, состоящих из 6–10 слоев углеродных атомов со средним внешним диаметром 8–15 нм, диаметром внутреннего канала 4–8 нм и длиной ~ 2 мкм. Удельная поверхность $300 \text{ м}^2/\text{г}$, кажущаяся объемная плотность порошка 15–30 г/дм³.

Для функционализации УНТ использовали ряд модификаторов: фторкремнийорганические блоксополимеры, синтезированные в ИСПМ РАН [25], а также поливинилэтилен, синтезированный во ФГУП «НИИ полимеров».

Экспериментальные результаты

На первом этапе приготовления модификатор марки МС-51 и УНТ диспергировали в ацетоне с использованием УЗ ванны в течение 45 мин. На втором этапе в дисперсию добавляли необходимое количество эпоксидной композиции и дополнительно диспергировали в течение 15 мин. Предварительно эпоксидную композицию прогревали в течение 120 мин при температуре 100°C.

На рис. 1 приведены микрофотографии каплей дисперсии после первого (совместное диспергирование УНТ и МС-51) и второго этапов приготовления дисперсии.

Как видно из представленных фотографий, после первого этапа приготовления УНТ распределяются по поверхности модификатора. Совместное диспергирование с эпоксидным связующим приводит к тому, что углеродные нанотрубки индивидуализируются и покрываются слоем связующего.

На рис. 2 представлены фотографии полученных дисперсий с различным соотношением модификатора МС-51 и УНТ через 1 и 24 ч после их приготовления.

В верхней части образцов 1 и 3 (рис. 2) отчетливо видно, что дисперсионная среда прозрачна и не содержит нанотрубок. Большая доля объема, которую занимает дисперсная фаза, позволяет сделать предположение о ее сложной, вероятно, мезоскопической структуре [26]. Сравнение приведенных фотографий позволяет сделать вывод, что приготовленные дисперсии достаточно устойчивы в процессе хранения.

Дисперсная фаза легко наносится на армирующий наполнитель из шприца (рис. 3) или способом аэрозольного напыления, образуя однородное покрытие.

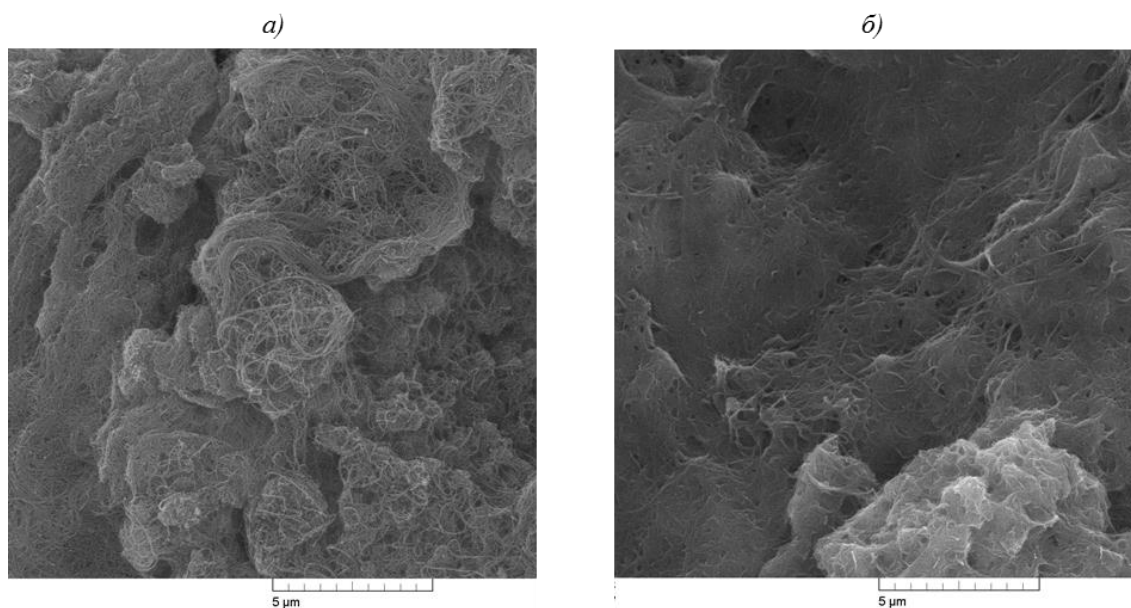


Рис. 1. Микрофотографии высохших капель дисперсии после первого (а – совместное диспергирование УНТ и модификатора МС-51) и второго (б) этапов приготовления

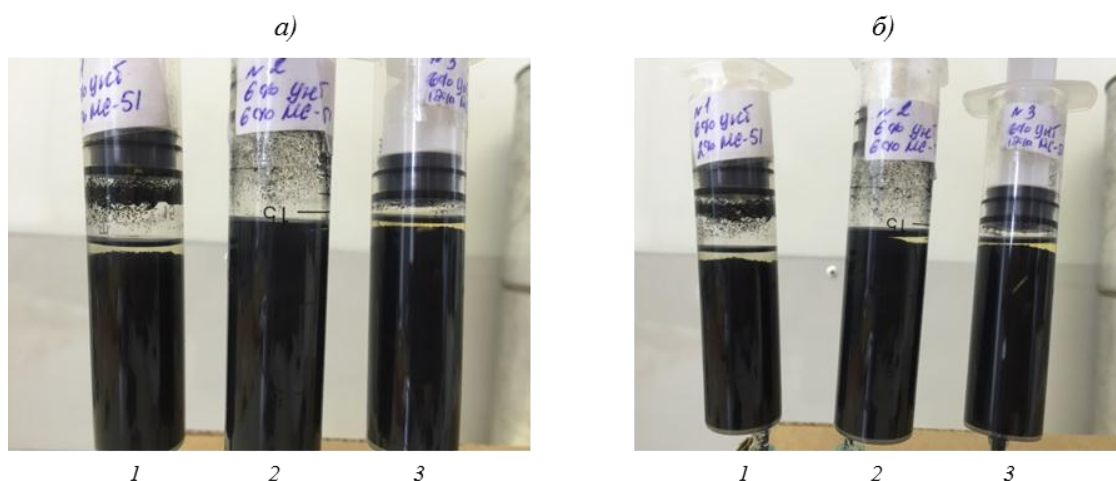


Рис. 2. Фотографии полученных дисперсий (1–3) с различным соотношением модификатора МС-51 и УНТ через 1 (а) и 24 ч (б) после их приготовления

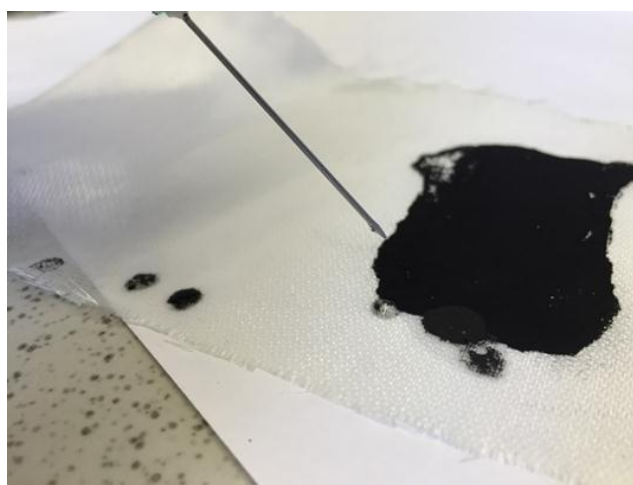


Рис. 3. Нанесение дисперсии на стеклоткань из шприца

В данной работе разработан новый подход нанесения модифицированного УНТ связующего из дисперсии, где в качестве дисперсионной среды используется легколетучий растворитель (ацетон), а частицы дисперсной фазы содержат нативные УНТ (или модифицированные УНТ с функциональными группами) и эпоксидное связующее. В случае использования нефункционализированных УНТ в состав дисперсии входит модификатор. При этом в качестве модификатора используются полимеры, обеспечивающие нековалентную функционализацию нанотрубок и регулирующие взаимодействие в подсистемах УНТ/УНТ и УНТ/матрица.

По сравнению с ковалентной модификацией нанотрубок, данный подход имеет ряд преимуществ:

- хотя взаимодействие между каждым звеном блока и поверхностью УНТ является более слабым, чем ковалентное взаимодействие между функциональной группой и УНТ, большое количество блоков, входящих в состав сополимера, обеспечивает более прочное его закрепление на поверхности нанотрубки;

- нековалентная функционализация за счет изменения соотношения между блоками, входящими в состав сополимера, и строения блока функциональных связей позволяет точно регулировать энергию взаимодействия с полимерной матрицей. Использование ряда сополимеров с известным соотношением блоков и их строением позволяет исследовать фундаментальные закономерности влияния энергии взаимодействия УНТ/матрица на функциональные и конструкционные свойства нанокompозита;

- позволяет контролируемым образом изменять степень агрегации УНТ и архитектуру образующихся наноструктур. Если для получения нанокompозита с высоким уровнем механических свойств требуется равномерное распределение УНТ по матрице, то для получения электропроводящих нанокompозитов при минимальной концентрации УНТ их частичная агрегация оказывается более предпочтительной.

Кроме того, нековалентная функционализация УНТ является более технологичным и дешевым способом получения исходных компонентов для получения нанокompозита по сравнению с ковалентной функционализацией.

Результаты и обсуждение

Предложенный подход позволяет исследовать фундаментальные закономерности влияния энергии взаимодействия УНТ/матрица на функциональные и конструкционные свойства нанокompозита. Для решения данной задачи использовали ряд модификаторов, пленки которых характеризуются величиной краевого угла смачивания эпоксидным олигомером ЭД-20.

Помимо кремнийорганических сополимеров для функционализации УНТ использовали линейный термопластичный полимер поливинилэтилал (ПВЭ), обладающий хорошей адгезией к целому ряду материалов, в том числе к углеродным волокнам.

В табл. 1 приведены структурные формулы использованных модификаторов, характеристика их состава и значения величины краевого угла смачивания (θ).

Приготовление дисперсий и использованные для нанесения покрытий приемы подробно описаны ранее. После нанесения покрытия с двух сторон армирующего наполнителя пластины препрега высушивали в течение 48 ч при нормальных условиях, собирали в пакет и прессовали по температурно-временному режиму: 120°C, 60 мин + 180°C, 240 мин. Температурно-временной режим выбирали на основании анализа кинетических данных по отверждению модифицированного связующего. Для сохранения постоянного соотношения между количеством связующего и армирующего наполнителя толщину пакета задавали калиброванной по толщине стальной дистанционной рамкой. Толщина образцов готового пластика составляла $0,67 \pm 0,035$ мм.

Таблица 1

Структура и свойства модификаторов, использованных для получения ГПКМ

Модификатор	Структурная формула	θ , град	Описание и свойства
МС-51		86,5	Разветвленный кремнийорганический сополимер с соотношением фторированных, фенильных и аминопропильных звеньев соответственно 1:1:1. Внешний вид – белое твердое аморфное вещество. Содержит концевые функциональные гидроксильные группы
МС-33		91	Разветвленный кремнийорганический сополимер с соотношением фторированных, фенильных и метилфенильных звеньев соответственно 1:1:1. Содержит концевые функциональные гидроксильные группы
МС-32		96	Разветвленный кремнийорганический сополимер с соотношением фторированных и фенильных звеньев соответственно 1:2. Содержит концевые функциональные гидроксильные группы
МС-34		110,8	Разветвленный кремнийорганический сополимер с соотношением фторированных, фенильных и метилфенильных звеньев соответственно 1:2:2. Содержит концевые функциональные гидроксильные группы
ПВЭ	$ \begin{array}{cccc} -[\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}]_x- & -[\text{CH}_2-\text{CH}]_y- & -[\text{CH}_2-\text{CH}]_z & \\ & & & \\ \text{O} & \text{O} & \text{OСОСН}_3 & \text{ОН} \\ \backslash & / & & \\ \text{CH} & & & \\ & & & \\ \text{CH}_3 & & & \end{array} $	59	Содержание звеньев*: ПВЭ $x=76-83,6\%$ (по массе); ПВА $y=0-4,4\%$ (по массе); ПВС $z=24-12\%$ (по массе)

* ПВЭ – поливинилэтильные, ПАВ – поливинилацетатные, ПВС – поливинилспиртовые звенья.

На рис. 4 приведены ДСК кривые двух образцов ГПКМ с модификаторами ПВЭ и МС-34 при концентрации УНТ: 7% и соотношении модификатора и УНТ 1:1.

Анализ ДСК кривых отвержденных ГПКМ показал, что выбранный режим обеспечивает степень конверсии не менее 97% для всех исследованных образцов пластиков.

На рис. 5 приведены данные ТГА анализа композиционных материалов на основе исходного (ЭД-20+ДАДФС) и модифицированного (ЭД-20+ДАДФС+УНТ (7%)+МС-51 (7%)) связующих.

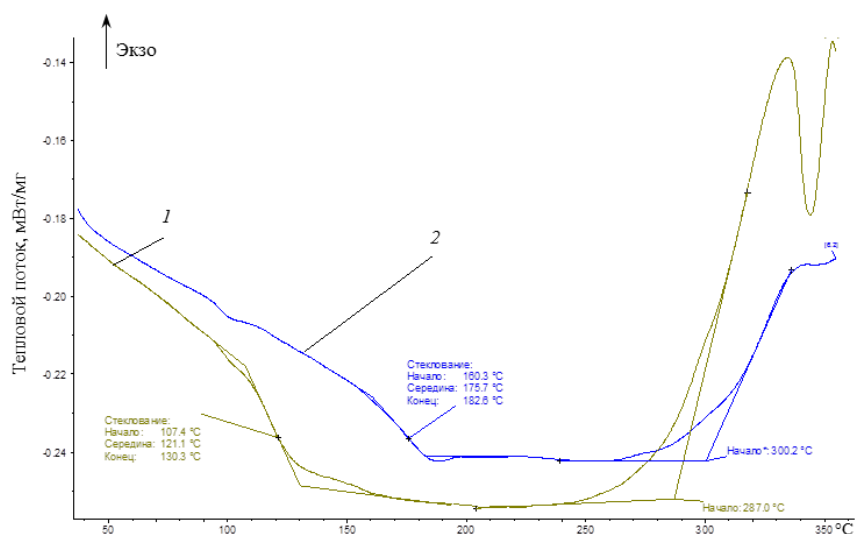


Рис. 4. ДСК кривые отвержденных гибридных полимерных композиционных материалов на основе ЭД-20+ДАДФС+7% «Таунит-М» с содержанием модификаторов ПВЭ (1) и МС-34 (2) в количестве 7%

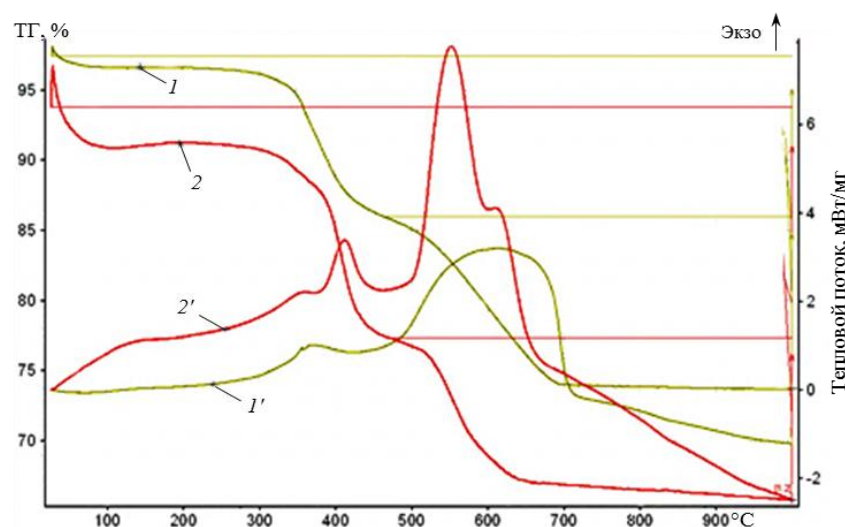


Рис. 5. ТГА (1, 2) и ДСК (1', 2') кривые терморазложения исходного (1, 1') и модифицированного композита (2, 2')

Соотношение массы газообразных продуктов пиролиза к массе связующего, вычисленное для исходного пластика, составляет 0,51. Полагая, что это соотношение остается постоянным при пиролизе модифицированного нанотрубками связующего, получим долю УНТ в общей массе пластика 5,41% (по массе), что в пересчете на массу связующего составляет 19,0% (по массе).

В табл. 2 приведены значения величин динамического модуля упругости при трехточечном изгибе и поверхностного сопротивления, измеренного методом четырехточечного зонда, для исследованных образцов ГПКМ. На рис. 6 приведена зависимость

динамического модуля упругости от краевого угла смачивания образцов пленок модификатора эпоксидным олигомером ЭД-20.

Таблица 2

Влияние типа модификатора на функциональные свойства ГПКМ

Модификатор в составе ГПКМ	Массовая доля наполнителя, %	Динамический модуль упругости при изгибе, ГПа	Поверхностное сопротивление, Ом/□	Краевой угол смачивания, град
ПВЭ	28,4	33,5	20	59
МС-51	28,0	27,4	6,5	86,5
МС-33	31,0	25	5,8	91
МС-32	29,3	27,1	8,1	96
МС-34	28,7	24,8	7,3	110,8



Рис. 6. Зависимость динамического модуля упругости от угла смачивания пленки модификатора эпоксидным олигомером ЭД-20

Как видно из приведенных данных, увеличение краевого угла смачивания пленок модификатора эпоксидной смолой с 59 до 110 град приводит к линейному уменьшению модуля упругости ГПКМ с 33,5 до 24,8 ГПа. В то же время с увеличением угла смачивания величина поверхностного сопротивления при переходе от ПВЭ к фторкремнийорганическим модификаторам вначале резко уменьшается (более чем в 2 раза), а затем в пределах точности эксперимента остается практически постоянной.

Наличие в составе связующего компонентов, обладающих гидрофобными свойствами, приводит к уменьшению смачиваемости армирующих волокон и уменьшает адгезию на границе «волокно–матрица». Вероятно, именно с этим обстоятельством связано уменьшение модуля упругости ГПКМ при изменении угла смачивания [27].

В то же время отсутствие влияния угла смачивания на величину поверхностного сопротивления у ряда фторкремнийорганических модификаторов свидетельствует о том, что величина электропроводности нанокompозитов определяется не только смачиванием поверхности УНТ полимерной матрицей, но и рядом других факторов – в частности особенностями фазового распада многокомпонентной системы, что было описано ранее.

Заключения

Таким образом, в данной работе предложен новый, ранее не описанный подход к получению высоконаполненных ГПКМ. В рамках разработанного способа нанесение модифицированного УНТ связующего производят из дисперсии, в которой в качестве дисперсионной среды используется легколетучий растворитель (ацетон), а частицы дисперсионной фазы содержат нативные УНТ (или УНТ, ковалентно модифицированные функциональными группами), эпоксидную смолу и отвердитель. В случае использования нефункционализированных УНТ в состав дисперсии входит модификатор (компатибилизатор). При этом в качестве модификатора используются полимеры,

обеспечивающие нековалентную функционализацию нанотрубок и регулирующие взаимодействие в подсистемах УНТ/УНТ и УНТ/матрица.

Показано, что величина динамического модуля упругости ГПКМ зависит от типа модификатора, использованного для нековалентной модификации УНТ. Установлено, что с уменьшением силы взаимодействия между модификатором и эпоксидным олигомером (о чем свидетельствует увеличение угла смачивания пленок модификатора эпоксидным олигомером) величина модуля упругости уменьшается.

Отсутствие зависимости величины поверхностного сопротивления от угла смачивания у ряда ГПКМ с фторкремнийорганическими модификаторами позволяет предположить, что величина проводимости нанокompозитов определяется смачиванием и другими факторами.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №15-38-20717 мол_a_вед.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н., Соловьянчик Л.В., Кондрашов С.В., Юрков Г.Ю., Бузник В.М. и др. Электропроводящие гидрофобные полимерные композиционные материалы на основе окисленных углеродных нанотрубок, модифицированных теломерами тетрафторэтилена // Российские нанотехнологии. 2016. Т. 11. №11–12. С. 91–97.
2. Анисимов А.В., Стржелинский О.А. Зарубежный опыт решения проблемы молниестойкости авиационной техники // Технологии ЭМС. 2010. №1. С. 89–99.
3. Гуляев И.Н., Гуняева А.Г., Раскутин А.Е., Федотов М.Ю., Сорокин К.В. Молниезащита и встроенный контроль для конструкций из ПКМ // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2013. №4. Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 10.12.2016).
4. Бурутин А.Г., Комягин С.И., Осоловский В.С. Молниезащита: электромагнитная стойкость и молниестойкость военных объектов // Технология ЭМС. 2010. №1. С. 99–107.
5. Гуняев Г.М., Чурсова Л.В., Комарова О.А., Гуняева А.Г. Конструкционные углепластики, модифицированные наночастицами // Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 277–286.
6. Yukhanov A.Y., Andrianov V.I., Ostrovsky A.G., Los V.F. Peculiarities of video pulse Scanning Antenna Array Desing // Ultra wide band and Ultra short Impulse Signals. Sevastopol, Ukraine. September 18–22, 2006. P. 85–89.
7. 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.
8. Каблов Е.Н. Конструкционные и функциональные материалы – основа экономического и научно-технического развития России // Вопросы материаловедения. 2006. №1. С. 64–67.
9. 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. Vol. 50. P. 2377–2395.
10. Соловьянчик Л.В., Кондрашов С.В., Юрков Г.Ю., Фионов А.С., Бузник В.М. Влияние процессов самоорганизации углеродных нанотрубок на свойства гибридных полимерных композиционных материалов // Роль фундаментальных исследований при реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года»: сб. докл. II Всерос. науч.-технич. конф. М.: ВИАМ, 2015. С. 17.
11. Кондрашов С.В., Шашкеев К.А., Попков О.В., Соловьянчик Л.В. Перспективные технологии получения функциональных материалов конструкционного назначения на основе нанокompозитов с УНТ (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2016. №3. Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 10.12.2016). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-3-7-7.

12. Кондрашов С.В., Гуняева А.Г., Шашкеев К.А., Баринов Д.Я., Солдатов М.А., Шевченко В.Г., Музафаров А.М. Электропроводящие гибридные полимерные композиционные материалы на основе нековалентно функционализированных углеродных нанотрубок // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2016. №2. Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 10.12.2016). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-2-10-10.
13. Chakravarthi D.K., Khabashesku V.N., Vaidyanathan R. et al. Carbon Fiber–Bismaleimide Composites Filled with Nickel-Coated Single-Walled Carbon Nanotubes for Lightning-Strike Protection // *Adv. Funct. Mater.* 2011. Vol. 21. P. 2527–2533.
14. Popkov O.V., Yurkov G.Yu., Fionov A.S. Stabilization of nanoparticles on the surface of detonation nanodiamond // *Physics, chemistry and application of nanostructures* Singapore: World Scientific, 2009. P. 369–372.
15. Фионов А.С., Юрков Г.Ю., Колесов В.В. и др. Композиционный материал на основе железосодержащих наночастиц для применения в задачах электромагнитной совместимости // *Радиотехника и электроника.* 2012. Т. 57. №5. С. 597–608.
16. Юрков Г.Ю., Фионов А.С., Кокшаров Ю.А., Колесов В.В., Губин С.П. Электрофизические и магнитные свойства наноматериалов, содержащих наночастицы железа и кобальта // *Неорганические материалы.* 2007. Т. 43. №8. С. 936–947.
17. Фионов А.С., Юрков Г.Ю., Колесов В.В., Таратанов Н.А., Петрова Н.Г. Поглотители электромагнитных волн на основе железо- и кобальтсодержащих наночастиц // *Перспективные материалы.* 2008. №6 (1). С. 192–196.
18. Costa E.F.R., Skordos A.A., Partridge I.K., Rezai A. RTM processing and electrical performance of carbon nanotube modified epoxy/fibre // *Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing.* 2012. Vol. 43. Issue 4. P. 593–602.
19. 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. Vol. 68. P. 2034–2041.
20. 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. Vol. 4. No. 4. P. 421–428.
21. Bekyarova E., Thostenson E.T., Kim A.Yu.H. et al. Multiscale Carbon Nanotube-Carbon Fiber Reinforcement for Advanced Epoxy Composites // *Langmuir.* 2007. Vol. 23. P. 3970–3974.
22. Garcia E.J., Saito D.S., Megalini L. et al. Fabrication and Multifunctional Properties of High Volume Fraction Aligned Carbon Nanotube Thermoset Composites // *Journal of Nano Systems & Technology.* 2009. Vol. 1. No. 1. P. 1–11.
23. Cheng Q., Wang J., Jiang K., Li Q., Fan S. Fabrication and properties of aligned multiwalled carbon nanotube-reinforced epoxy composites // *J. Mater. Res.* 2008. Vol. 23. No. 11. P. 2975–2983.
24. Wang X., Yong Z.Z., Li Q.W. et al. Ultrastrong, Stiff and Multifunctional Carbon Nanotube Composites // *Mater. Res. Lett.* 2012. No. 1. P. 1–7.
25. Kulinich S.A., Farzaneh M. Onice-releasing properties of rough hydrophobic coatings // *Cold Regions Science and Technology.* 2011. Vol. 65. P. 60–64.
26. Hejazi V., Sobolev K., Nosonovsky M. From superhydrophobicity to icephobicity: forces and interaction analysis // *Nature Scientific Reports.* 2013. Vol. 3. DOI: 10.1038/srep02194.
27. Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М. Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применение // *Успехи химии.* 2008. Т. 77. Вып. 7. С. 619–638.