

УДК 66.017

А.Г. Загора¹, С.В. Кондрашов¹, Н.В. Антюфеева¹, А.А. Пыхтин¹

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЭПОКСИНАНОКОМПОЗИТОВ С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ НА ИХ ТЕПЛОСТОЙКОСТЬ

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-1-64-73

В работе выбран температурно-временной режим отверждения исследуемых эпоксидных композиций, который обеспечил практически полное его протекание. Следовательно, изменение температуры стеклования в результате проведенных исследований объясняется исключительно модифицирующим действием углеродных нанотрубок.

Показано, что трехвалковый смеситель играет ключевую роль в технологических режимах изготовления эпоксинанокомпозигов. Нефункционализированные многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) с его помощью значительно повышают теплостойкость эпоксидных композиций.

Ключевые слова: эпоксидный олигомер, эпоксинанокомпозит, многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ), термоанализ, трехвалковый смеситель.

A.G. Zagora¹, S.V. Kondrashov¹, N.V. Antyufeeva¹, A.A. Pykhtin¹

RESEARCH OF INFLUENCE OF TECHNOLOGICAL MODES OF PRODUCTION OF EPOXY NANOCOMPOSITES WITH CARBON NANOTUBES ON THEIR HEAT RESISTANCE

In work the temperature and time mode of hardening of the studied epoxy compositions which provided its almost full course was chosen. Therefore, temperature change of vitrification as a result of the conducted researches is explained by exclusively modifying action of carbon nanotubes.

It is shown that the three-roll mixer plays a key role in the technological modes of production of epoxy nanocomposites. Non-functional multiwall carbon nanotubes (MWCNTs) with its help considerably increase heat resistance of epoxy compositions.

Keywords: epoxy oligomer, epoxy nanocomposite, multiwall carbon nanotubes (MWCNTs), thermal analysis, three-roll mixer.

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

Неметаллические материалы активно используют в качестве элементов конструкций. Они дополняют различные металлические сплавы, в ряде случаев успешно заменяют их. Благодаря развитию химии полимеров и совершенствованию технологий их переработки, объемы производства и потребления полимерных композиционных материалов (ПКМ) в мире стремительно растут [1–6]. Заметно расширяется также диапазон областей их применения – от спортивного инвентаря до летательных аппаратов. Одним из способов изменения свойств полимеров и ПКМ является использование нанонаполнителей [7]. В полимерную матрицу вводят различные наноразмерные добавки, которые влияют на формирование структуры материала. Модификация ПКМ на основе эпоксидиановых олигомеров малыми количествами наночастиц приводит

к повышению их физико-механических характеристик [8]. Применение углеродных наночастиц позволяет получать гибридные полимерные композиционные материалы (ГПКМ) с повышенными, относительно исходных ПКМ, свойствами: энергией межслойного разрушения [9] и трансверсальной прочностью [10].

В современной научно-технической литературе имеются работы по исследованию влияния углеродных нанотрубок (УНТ) на теплостойкость и реакционную способность полимерных композиций. Однако анализ данных, представленных в этих работах, не дает четкого понимания эффекта, оказываемого УНТ на температуру стеклования полученных нанокомпозитов. В работах [11–13] показано, что при введении в эпоксидные композиции УНТ температура стеклования возрастает. В то же время в ряде работ [14–16] зафиксирован обратный эффект. Возможная причина – различные режимы изготовления и отверждения эпоксинанокомпозитов, что может влиять на степень конверсии [17, 18].

Оказывать влияние на температуру стеклования эпоксидной матрицы могут как УНТ, так и полнота отверждения. Последняя мешает выявлению истинного воздействия УНТ. Следовательно, необходимо проводить термомеханические исследования эпоксинанокомпозитов в условиях контролируемой полноты протекания химической сшивки. Однако в настоящее время данный вопрос, как правило, в научно-технической литературе в полном объеме не рассматривается.

Существуют различные технологические способы диспергирования наночастиц в объеме эпоксидного олигомера. Наиболее распространенными из них являются: ультразвуковое диспергирование, высокоскоростное перемешивание, а также каландрирование с использованием трехвалкового смесителя.

Метод ультразвукового (УЗ) диспергирования позволяет распределять УНТ как в различных растворителях, так и в низковязких эпоксидных олигомерах [19]. Авторы работы [20] показали, что высокоскоростное перемешивание УНТ (скорость вращения 10^3 – 10^4 об/мин) дает возможность достаточно равномерно распределить УНТ в эпоксидной смоле. Использование данного метода распределения УНТ позволяет избежать возникновения дефектов и нарушения целостности их структуры.

Диспергировать УНТ в эпоксидном олигомере можно также с помощью трехвалкового смесителя. Крайние валы такого смесителя вращаются в одну сторону, а средний вал в противоположную. Такая конфигурация создает сдвиговые напряжения, благодаря которым первичные агломераты из УНТ эффективно разрушаются [21, 22]. Степень диспергирования можно регулировать, изменяя зазоры между валками. Существует вероятность того, что под воздействием высоких сдвиговых напряжений происходят механохимические взаимодействия, в результате которых могут образовываться ковалентные связи между дефектами на поверхности УНТ и цепями макромолекул [23].

Цель данной работы состоит в исследовании влияния нативных (нефункционализированных) многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) на температуру стеклования эпоксинанокомпозитов, полученных различными технологическими способами, в условиях достижения практически полной конверсии.

В статье приводятся результаты экспериментальных и расчетных исследований, выполненных в рамках реализации комплексного научного направления 13. «Полимерные композиционные материалы» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 г.») [2].

Материалы и методы

Объектами исследования являются терморезактивные композиции, содержащие: – эпоксидиановый олигомер D.E.R.-330 – производитель ЗАО «ЭНПЦ ЭПИТАЛ». Организация-изготовитель DOW EUROPE GmbH (Швейцария). Олигомер соответствует российскому ГОСТ 10587–84;

– ароматический диаминный отвердитель DETDA80 – диэтилтолуолдиамин. Производитель Lonza Ltd (Швейцария), Specification FG-01224PB.2, CAS number [80125_19_5;68479_98_1];

– нативные углеродные нанотрубки Таунит М – производитель ООО «НаноТех-Центр» (г. Тамбов).

Для определения параметров реакции отверждения, а также для исследования степени отверждения образцов по заданному температурно-временному режиму, применен метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Измерения проводили на дифференциальном сканирующем калориметре теплового потока швейцарской фирмы Mettler Toledo в атмосфере воздуха (без использования продувочного газа) в диапазоне температур – от комнатной до 300°C при скорости нагревания 10°C/мин. Температура начала пика на кривой ДСК определяли как точку пересечения касательных к пику и базовой линии, экстраполированной внутрь пика. Тепловой эффект реакции отверждения определяли как площадь под ДСК-кривой. Проверку полноты отверждения образцов проводили по наличию или отсутствию остаточного теплового эффекта после их отверждения.

Для определения температуры стеклования отвержденных образцов применяли метод динамического механического анализа (ДМА). Измерения проводили на термомеханическом анализаторе фирмы Mettler Toledo (Швейцария) в атмосфере воздуха (без использования продувочного газа) при скорости нагревания 5°C/мин в диапазоне температур – от комнатной до 250°C, динамическая нагрузка – от 0,3 до 0,8 Н, при частоте нагружения 1 Гц. Температуру стеклования исходной и наномодифицированных полимерных матриц (эпоксинанокомполитов) определяли по термограмме ДМА как температуру начала деформации, вызванной переходом полимерной матрицы из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Значение этой температуры определяли в точке пересечения касательной, проведенной к начальному линейному участку экспериментальной кривой ДМА, с касательной, проведенной в точке максимальной скорости деформации.

Для оценки структуры полученных эпоксинанокомполитов применяли микроструктурные исследования, которые проводили на сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA 3 XMU (Чехия) в режиме вторичных электронов при увеличениях от $\times 1000$ до $\times 20000$.

На отвержденных образцах были сделаны низкотемпературные сколы в жидком азоте. После чего образцы приклеивали с помощью токопроводящего клея к держателю. Далее их подвергали ионно-плазменному травлению в течение 30 мин. Затем на поверхность травленных образцов наносили в вакуумной установке для ионного напыления JFC-1100 (фирма Jeol) слой золота толщиной 20 нм.

Для изготовления эпоксинанокомполитов в работе использовали два различных режима диспергирования МУНТ в объеме эпоксидного олигомера.

В *варианте №1* необходимое количество нативных МУНТ добавляли в эпоксидный олигомер и совмещали путем последовательного воздействия высокоскоростного перемешивания (диспергатор ИКА Т 18 basic, скорость перемешивания 3000 об/мин, время перемешивания 5 мин) и ультразвукового диспергирования (погружной УЗ-диспергатор Sanopuls HD 3400, импульс 9,5 кДж при времени воздействия 3 мин).

В *варианте №2* вместо нативных МУНТ использовали 10% (по массе) концентрат нативных МУНТ, изготовленный с использованием трехвалкового смесителя ЕХАКТ 80Е производства ЕХАКТ Technologies, Inc. (США) при однократном прогоне с конечным расстоянием между валками 5 мкм. После приготовления концентрат разбавляли олигомером до необходимой концентрации, а затем проводили совмещение путем последовательного воздействия высокоскоростного перемешивания и ультразвукового диспергирования по режиму, описанному ранее. Далее к приготовленной

дисперсии добавляли стехиометрическое количество отвердителя. Неотвержденные композиции исследовали методом ДСК для определения параметров реакции отверждения.

Из изготовленных композиций также сделали отливки для ДМА-измерений в виде дисков площадью 28 мм² и толщиной ~2 мм в алюминиевых формах, которые отверждали в термощкафу по следующему температурно-временному режиму: 130°C, 1,5 ч + 150°C, 1 ч + 180°C, 4 ч.

Исходный образец сравнения изготавливали путем смешения олигомера, подвергнутого воздействию высокоскоростного перемешивания, ультразвукового диспергирования и каландрирования по режимам, описанным ранее, со стехиометрическим количеством отвердителя.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведена типичная ДСК-термограмма отверждения модифицированной и немодифицированной композиций. Термограммы представляют собой температурную зависимость нормированной величины интенсивности теплового потока.

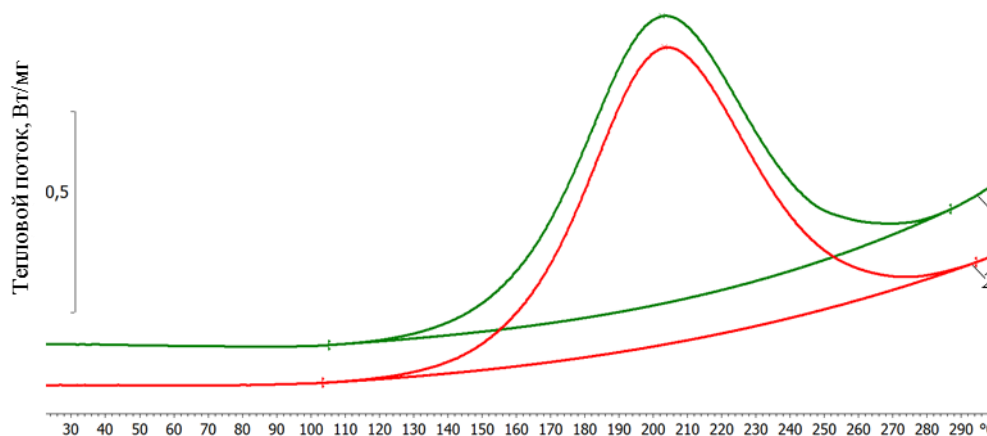


Рис. 1. Типичный вид полученных ДСК-термограмм неотвержденных композиций в исходном состоянии (1) и после модифицирования 0,3% (по массе) МУНТ (2)

В табл. 1 приведены термоаналитические характеристики процесса отверждения (температуры начала и окончания процесса отверждения, величина теплового эффекта) для исходной и модифицированных композиций с различными концентрациями МУНТ, изготовленных различными технологическими способами.

Таблица 1

Исследование влияния режимов изготовления эпоксинанокмозитов и концентрации МУНТ на термоаналитические характеристики процесса отверждения

Свойства	Значения свойств для эпоксинанокмозита						
	в исходном состоянии	изготовленного способом					
		№1	№2 (на трехвалковом смесителе)				
Концентрация МУНТ, % (по массе)	0	0,5	0,1	0,3	0,5	0,7	3
Температура начала пика, °С	160	159	158	158	159	159	159
Температура максимума пика, °С	204	204	203	203	203	203	202
Нормированный тепловой эффект реакции отверждения ΔH , Дж/г	267	288	238	253	264	258	262

Как видно из приведенных на рис. 1 и в табл. 1 данных, характер ДСК-кривых образцов в исходном состоянии и после наномодифицирования идентичен. Химические реакции отверждения, протекающие в образцах, сопровождаются экзотермическим

эффектом. Вне зависимости от способа изготовления, МУНТ не оказывают влияния на протекание реакции – температуры начала процесса отверждения и максимального тепловыделения практически не изменяются. Величина теплового эффекта для эпоксинаноконкомпозита, изготовленного без использования трехвалкового смесителя, оказывается на 8% больше, чем у образца сравнения. Для эпоксинаноконкомпозитов при втором способе диспергирования наблюдается снижение теплового эффекта на 1–11%.

На рис. 2 приведены типичные ДСК-термограммы для определения полноты отверждения по выбранному температурно-временному режиму исходной и наномодифицированных композиций. Термограммы представляют собой температурную зависимость нормированной величины интенсивности теплового потока – ДСК-кривые исходного и наномодифицированного образцов идентичны. Отличие лишь в температуре, при которой происходит характерный перегиб кривой, соответствующий переходу стеклования. Видно, что на термограммах остаточные тепловые эффекты отсутствуют. Следовательно, степень конверсии отвержденных образцов близка к максимальной.

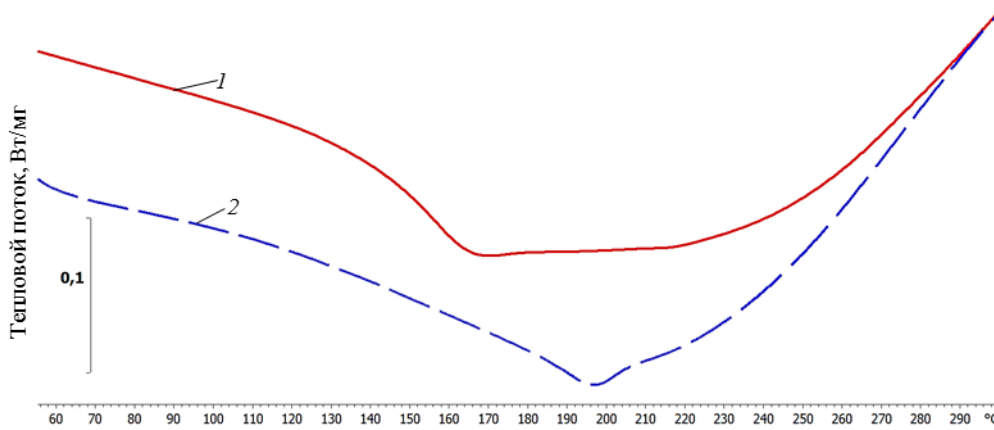


Рис. 2. Типичный вид ДСК-термограмм для определения полноты отверждения отвержденных по температурно-временному режиму композиций в исходном состоянии (1) и после модифицирования 0,7% (по массе) МУНТ (2)

На рис. 3 и 4 приведены типичные ТМА-термограммы отвержденных композиций в исходном состоянии и после модифицирования различными технологическими способами (0,5% (по массе) МУНТ) и концентрациями МУНТ.

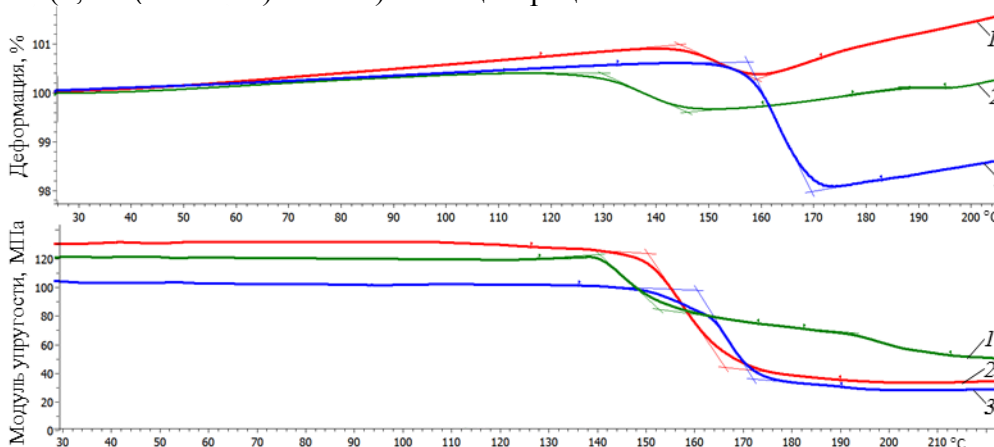


Рис. 3. Типичный вид полученных ТМА-термограмм (температурных зависимостей деформации и модуля упругости) исходной (1) и наномодифицированных композиций (0,5% (по массе) МУНТ), изготовленных диспергированием (2) и на трехвалковом смесителе (3)

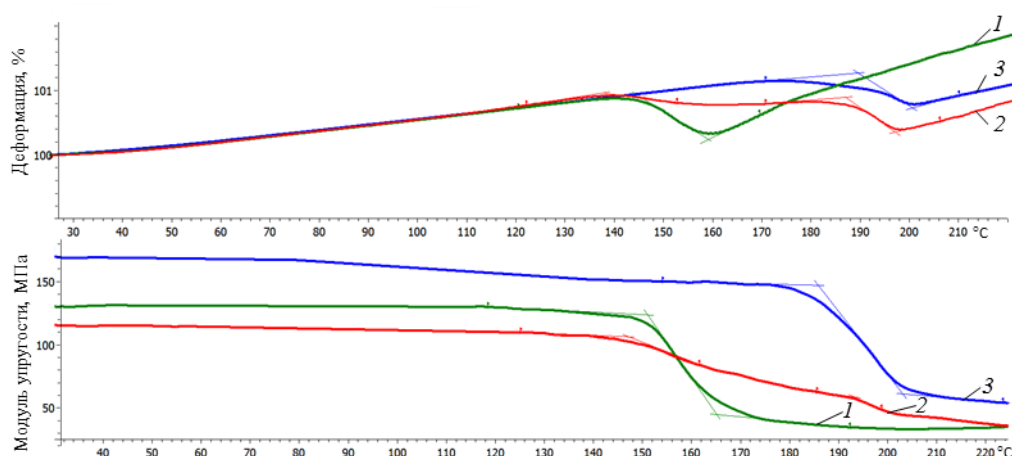


Рис. 4. Типичный вид полученных ТМА-термограмм (температурных зависимостей деформации и модуля упругости) в исходном состоянии (1) и после модифицирования композиций с 0,7 (2) и 3% (по массе) МУНТ (3), изготовленных с использованием трехвалкового смесителя

В табл. 2 приведены температуры стеклования для исходной и модифицированных композиций с различными концентрациями МУНТ, изготовленных различными технологическими способами.

Таблица 2

Исследование влияния режимов изготовления эпоксинанокompозита и концентрации МУНТ на температуру стеклования

Композиция		Концентрация МУНТ, % (по массе)	Температура стеклования, °С			
			по модулю упругости		по деформации	
В исходном состоянии		0	150		144	
Эпоксинано-композит	Способ изготовления №1	0,5	160		157	
	Способ изготовления №2 (с использованием трехвалкового смесителя)	0,1	162		150	
		0,3	158	187	146	178
		0,5	140	193	129	179
		0,7	147	193	138	188
		3	185		189	

Как видно из приведенных на рис. 3, 4 и в табл. 2 данных, температура стеклования эпоксинанокompозита, изготовленного первым способом, на 11°С (по модулю упругости) превышает температуру стеклования исходной композиции. На ТМА-кривой образца, изготовленного по второму способу с использованием трехвалкового смесителя и содержащего 0,5% (по массе) МУНТ, наблюдается два перегиба при температурах 140 и 193°С (по модулю упругости), что свидетельствует о сосуществовании в нанокompозите двух фаз. Аналогичное явление происходит с образцами, изготовленными с помощью каландрирования и содержащими 0,3; 0,5 и 0,7% (по массе) МУНТ. Поэтому в табл. 2 указаны по два значения температуры стеклования для эпоксинанокompозитов с данными концентрациями. Температура стеклования полимеров с наночастицами, изготовленных с использованием трехвалкового смесителя, с концентрациями 3 и 0,3–0,7% (по массе) (по второму перегибу на ТМА-кривой) выше температуры стеклования исходной композиции на 35–43°С. С увеличением концентрации МУНТ до 3 или уменьшении до 0,1% (по массе) система становится однофазной.

На рис. 5 представлена микроструктура исходного и модифицированного образцов, выполненная при различных увеличениях.

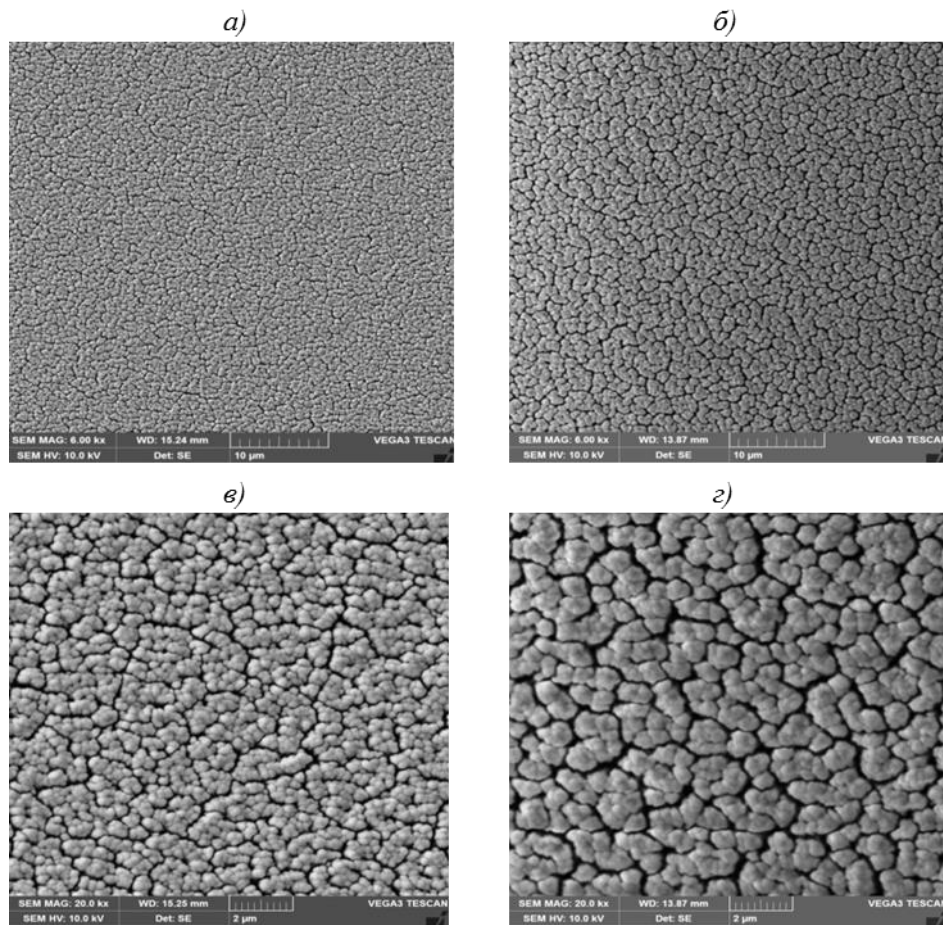


Рис. 5. Микрофазовая структура отвержденных композиций в исходном состоянии (*a* – $\times 6000$; *в* – $\times 20000$) и содержащей 0,5% (по массе) МУНТ (*б* – $\times 6000$; *г* – $\times 20000$)

Как видно из полученных данных:

– исходная эпоксидная композиция имеет изотропную микрофазовую структуру, которая образована из агрегатов дисперсных частиц (светлые участки) размерами 1–2 мкм, равномерно распределенных в дисперсионной среде (темные участки). Размеры дисперсных частиц составляют 0,1–0,2 мкм;

– в композиции, содержащей 0,5% (по массе) МУНТ, по сравнению с исходным образцом, агрегаты дисперсных частиц микрофазовой структуры матрицы увеличиваются до 3 мкм. Размеры самих дисперсных частиц составляют 0,2–0,35 мкм.

Полученные методом ДСК результаты исследования влияния УНТ на температурные параметры химической реакции отверждения и тепловой эффект не коррелируют с результатами других работ по исследованию влияния УНТ на реакционную способность эпоксидных композиций. Так, авторы работ [24, 25] показали сдвиг температуры, при которой скорость химической реакции достигает своего максимального значения (максимум пика на кривой ДСК), в сторону более низких значений при увеличении концентрации УНТ. Тепловой эффект при этом уменьшается. Авторы считают, что УНТ увеличивают теплопроводность получаемых эпоксинанокмозитов, что и является причиной сдвига. В то же время авторы работы [26] показали обратный

эффект – при увеличении концентрации УНТ температура максимальной скорости химической реакции сдвигается в сторону более высоких температур. Подобный эффект происходит при добавлении к олигомеру меньшего, чем стехиометрическое, количества отвердителя. Вероятнее всего, это связано с частичной адсорбцией молекул отвердителя на поверхности УНТ.

Полученные методом ТМА экспериментальные данные соответствуют результатам подобных работ [11–13], в которых выявлено повышение на 30°C температуры стеклования при модифицировании эпоксидных композиций УНТ. Однако в данном исследовании это повышение значительнее и достигает 43°C. Скорее всего, это связано с механохимическими процессами, протекающими на поверхности нанотрубок, в результате приложения к дисперсии наночастиц в эпоксидной смоле больших сдвиговых напряжений на трехвалковом смесителе. В таком случае происходит формирование не только физических (адсорбционных), но и химических связей между макромолекулами олигомера и углеродными нанотрубками.

Одной из возможных причин повышения температуры стеклования полученных эпоксидных нанокомпозитов могут являться процессы структурообразования, сопровождающиеся увеличением объемной доли межфазного слоя. В результате повышается плотность пространственной сетки химических связей, замедляется колебательное движение атомов в стеклообразном состоянии, снижается термодинамическая и кинетическая гибкость цепей макромолекул в высокоэластическом состоянии. Кроме того, при структурировании, возможно, изменяется взаимное расположение полярных функциональных групп, что увеличивает межмолекулярное взаимодействие и способствует образованию более прочных межцепных узлов, а это, в свою очередь, вызывает повышение температуры стеклования.

Возникновение двух переходов расстекловывания на ТМА-термограммах, вероятнее всего, связано с двухфазной структурой модифицированной УНТ полимерной матрицы. Опираясь на результаты работы [27], можно выдвинуть предположение о том, что процессы фазового разделения связаны с агломерацией углеродных нанотрубок в эпоксидном олигомере. В своем научном исследовании автор работы [27] установил зависимость между концентрацией наночастиц, размерами их агломератов и комплексом технологических и эксплуатационных характеристик эпоксинанокомпозитов. Показано, что формирование оптимальной структуры (соответствующей наилучшим свойствам эпоксиполимера с наночастицами) достигается при образовании агломератов из наночастиц определенного размера: ~ (190–280) нм. Повышение характеристик обусловлено формированием гранично-фазовых структур, состоящих из адсорбированных на поверхности УНТ макромолекул олигомера. Подобная гетерофазная структура полимерной матрицы может оказывать непосредственное влияние на температуру стеклования эпоксинанокомпозита, что выражается в виде двух пиков на ТМА-термограммах (табл. 2). Следует отметить, что при дальнейшем увеличении концентраций и, как следствие, размеров агломератов из нанотрубок происходит ухудшение свойств полимерной матрицы. Данные процессы можно объяснить перестройкой структуры эпоксинанокомпозита. В результате увеличения концентрации УНТ размер их агломератов растет, а удельная поверхность и, как следствие, адсорбционная способность уменьшаются. В связи с этим количество макромолекул олигомера, входящих в состав гранично-фазовых структур, сокращается, что может служить объяснением изменения теплового эффекта при отверждении эпоксиполимеров с различным содержанием нанотрубок (табл. 1).

Заключения

На основании полученных экспериментальных результатов можно сделать следующие выводы.

1. Разработаны лабораторные способы получения эпоксинанокомполитов, модифицированных нефункционализированными МУНТ.

2. Показано, что нативные МУНТ не оказывают значительного влияния на температурные параметры химической реакции отверждения эпоксидной композиции и величину теплового эффекта.

3. Выбран технологический режим отверждения эпоксинанокомполитов, обеспечивающий практически полное протекание данного процесса.

4. Установлено, что модифицирование эпоксидных композиций нефункционализированными МУНТ при максимальной степени отверждения приводит к повышению температуры стеклования.

5. Определено влияние различных технологических способов получения эпоксинанокомполита на его теплостойкость. Установлено, что использование трехвалкового смесителя играет ключевую роль при изготовлении эпоксинанокомполитов. С его помощью нефункционализированные МУНТ значительно (на 35–43°C) повышают теплостойкость эпоксидных композиций при концентрациях от 0,3 до 3% (по массе).

6. Показано, что эпоксинанокомполиты, изготовленные с использованием трехвалкового смесителя и содержащие от 0,3 до 0,7% (по массе) нефункционализированных МУНТ, разделяются на две фазы после отверждения по температурно-временному режиму. Это происходит, вероятнее всего, вследствие механохимического взаимодействия МУНТ с олигомером при использовании трехвалкового смесителя.

Процессы фазового разделения, сопровождающиеся формированием гетерофазной структуры эпоксинанокомполита, представляют значительный научный интерес и являются объектом дальнейших исследований.

Благодарности

Авторы статьи выражают благодарность сотрудникам ВИАМ Е.В. Куршеву и С.Л. Лонскому за проведенные микроструктурные исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Роль химии в создании материалов нового поколения для сложных технических систем // Тез. докл. XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. УрО РАН, 2016. С. 25–26.
2. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» 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.
3. Каблов Е.Н. Композиты: сегодня и завтра // Металлы Евразии. 2015. №1. С. 36–39.
4. Павлюк Б.Ф. Основные направления в области разработки полимерных функциональных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 388–392. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-388-392.
5. Мухаметов Р.Р., Петрова А.П. Свойства эпоксидных полимерных связующих и их переработка в полимерные композиционные материалы // Новости материаловедения. Наука и техника: электрон. науч.-технич. журн. 2018. №3–4. Ст. 06. URL: <http://materialsnews.ru> (дата обращения: 04.12.2018).
6. Тимошков П.Н., Коган Д.И. Современные технологии производства полимерных композиционных материалов нового поколения // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2013. №4. Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 04.12.2018).
7. 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.

8. Симонов-Емельянов И.Д., Пыхтин А.А., Смотрова С.А., Ковалева А.Н. Структурообразование и физико-механические характеристики эпоксидных нанокompозитов // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2017. №2. С. 2–7.
9. Большаков В.А., Солодилов В.И., Корохин Р.А., Кондрашов С.В., Меркулова Ю.И., Дьячкова Т.П. Исследование трещиностойкости полимерных композиционных материалов, изготовленных методом инфузии с использованием различных концентратов на основе модифицированных УНТ // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2017. №7 (55). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 04.12.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-7-9-9.
10. Гуняев Г.М., Каблов Е.Н., Алексагин В.М. Модифицирование конструкционных углепластиков углеродными наночастицами // Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 3–11.
11. Thakre P.R., Bisrat Y., Lagoudas D.C. Electrical and mechanical properties of carbon nanotube-epoxy nanocomposites // Journal of Applied Polymer Science. 2010. Vol. 116. No. 1. P. 191–202.
12. Zhou Y.X., Wu P.X., Cheng Z.-Y. et al. Improvement in electrical, thermal and mechanical properties of epoxy by filling carbon nanotube // Express Polymer Letters. 2008. Vol. 2. No. 1. P. 40–48.
13. Hernandez-Perrez A., Avilers F., May-Pat A. Effective properties of multiwalled carbon nanotube/epoxy composites using two different tubes // Composites Science and Technology. 2008. Vol. 68. P. 1422–1431.
14. Wang Sh., Liang R., Wang B., Zhang Ch. Covalent Addition of Diethyltoluenediamines Onto Carbon Nanotubes for Composite Application // Polymer Composites. 2009. Vol. 30 (8). DOI: 10.1002/pc.20654.
15. Wang Sh., Liang Z., Liu T. et al. Effective amino-functionalization of carbon nanotubes for reinforcing epoxy polymer composites // Nanotechnology. 2006. Vol. 17. P. 1551–1557.
16. Shen J., Huang W., Wu L. et al. The reinforcement role of different amino-functionalized multi-walled carbon nanotubes in epoxy nanocomposites // Composites Science and Technology. 2007. Vol. 67. P. 3041–3050.
17. Allaoui A., Bounia N.El. How carbon nanotubes affect the cure kinetics and glass transition temperature of their epoxy composites?: a review // Express Polymer Letters. 2009. Vol. 3. No. 9. P. 588–594.
18. Мараховский П.С., Кондрашов С.В., Акатенков Р.В., Алексагин В.М., Аношкин И.В., Мансурова И.А. О модификации теплостойких эпоксидных связующих углеродными нанотрубками // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер.: Машиностроение. 2015. №2. С. 118–127.
19. Ma P.-C., Naveed A., Marom G. et al. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2010. Vol. 41. No. 10. P. 1345–1367.
20. Sandler J., Shaffer M., Prasse T. et al. Development of a dispersion process for carbon nanotubes in an epoxy matrix and the resulting electrical properties // Polymer. 1999. Vol. 40. No. 21. P. 5967–5971.
21. Gojny F., Wichmann M., Kopke U. et al. Carbon nanotube reinforced epoxy-composites: enhanced stiffness and fracture toughness at low nanotube content // Composites science and technology. 2004. Vol. 64. No. 15. P. 2363–2371.
22. Thostenson E.T., Chou T.W. Processing-structure-multi-functional property relationship in carbon nanotube/epoxy composites // Carbon. 2006. Vol. 44. No. 14. P. 3022–3029.
23. Li Y., Shimizu H. High-shear melt processing of polymer-carbon nanotube composites // Polymer-Carbon Nanotube Composites. 2011. No. 5. P. 133–154.
24. Puglia D., Valentini L., Kenny J.M. Analysis of the Cure Reaction of Carbon Nanotubes/Epoxy Resin Composites Through Thermal Analysis and Raman Spectroscopy // Journal of Applied Polymer Science. 2003. Vol. 88. P. 452–458.
25. Valentini L., Armentano I., Puglia D., Kenny J.M. Dynamics of amine functionalized nanotubes/epoxy composites by dielectric relaxation spectroscopy // Carbon. 2004. Vol. 42. P. 323–329.
26. Bae J., Jang J., Yoon S.-H. Cure Behavior of the Liquid-Crystalline Epoxy/Carbon Nanotube System and the Effect of Surface Treatment of Carbon Fillers on Cure Reaction // Macromolecular Chemistry Physics. 2002. Vol. 203. P. 2196–2204.
27. Пыхтин А.А. Высокотехнологичные эпоксидные нанодисперсии и нанокompозиты с регулируемой структурой и комплексом свойств: дис. ... канд. техн. наук. М., 2017. 125 с.