

УДК 546.26:541.64

О МОДИФИКАЦИИ ТЕПЛОСТОЙКИХ ЭПОКСИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

**П.С. Мараховский¹, С.В. Кондрашов¹, Р.В. Акатенков¹,
В.М. Алексахин¹, И.В. Аношкин², И.А. Мансурова³**

¹ВИАМ, Москва, Российская Федерация
e-mail: petrstmstu@mail.ru; stasru_59@mail.ru; akatenkov.roman@gmail.com;
vmaleks@akado.ru

²Aalto SCI, Espoo, Finland
e-mail: anoshkin@gmail.com

³ВятГУ, г. Киров, Российская Федерация
e-mail: irinamansurova@mail.ru

Исследован процесс отверждения эпоксидных композиций, модифицированных углеродными нанотрубками. Используются углеродные нанотрубки УНТ-2, УНТ-5 (производитель ООО НТЦ “ГраНаТ”), УНТ (производитель фирма BAYER) с удельной поверхностью 0,08 м²/г, 0,05 м²/г, 0,025 м²/г соответственно. Отмечен эффект повышения температуры стеклования и модуля упругости при изгибе полученных композиций. Показано, что в условиях торможения реакции под действием стерических затруднений в модифицированных композициях достигается более высокий уровень конверсии по сравнению с исходными. Использование модифицированных углеродными нанотрубками связующих для изготовления полимерных композиционных материалов в ряде случаев позволяет повысить температуру стеклования и модуль упругости при изгибе полученных гибридных композитов.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, эпоксидные олигомеры, нанокompозит, температура стеклования, модуль упругости при изгибе.

MODIFICATION OF HEAT-RESISTANT EPOXY RESINS BY CARBON NANOTUBES

**P.S. Marakhovskiy¹, S.V. Kondrashov¹, R.V. Akatenkov¹,
V.M. Aleksashin¹, I.V. Anoshkin², I.A. Mansurova³**

¹VIAM, Moscow, Russian Federation
e-mail: petrstmstu@mail.ru; stasru_59@mail.ru; akatenkov.roman@gmail.com;
vmaleks@akado.ru

²Aalto SCI, Espoo, Finland
e-mail: anoshkin@gmail.com

³Vyat SU, Kirov, Russian Federation
e-mail: irinamansurova@mail.ru

Curing of epoxy composites modified by carbon nanotubes is studied. Carbon nanotubes (CNT) УНТ-2, УНТ-5 (manufacturer “Granat”) are used, as well as CNT (manufacturer “Bayer”) with specific surface areas of 0.08 m²/g, 0.05 m²/g, 0.025 m²/g, respectively. The effects of increased glass transition temperature and increased elasticity modulus are observed at bending the manufactured compositions.

It is shown that a higher conversion level can be reached in modified compositions under condition of the reaction deceleration and acting steric hindrances as compared to initial ones. Application of binding additives modified by carbon nanotubes to produce polymeric composites allows in some cases to increase glass transition point and elasticity modulus at bending the modified hybrid composites.

Keywords: carbon nanotubes, epoxy resin, nanocomposite, glass transition temperature, elasticity modulus at bending.

Основной особенностью армированных пластиков является ярко выраженная анизотропия их механических свойств, определяемая ориентацией волокон в матрице в одном или нескольких направлениях. Физико-механические свойства полимерных композиционных материалов (ПКМ) существенно различаются в плоскости укладки наполнителя и перпендикулярно ей. Именно поэтому работы, направленные на разработку технологий получения дополнительного пространственного (3-D) армирования матрицы, являются одними из актуальных задач современного материаловедения.

Один из возможных вариантов решения данной задачи состоит в разработке гибридных ПКМ, где наряду с армирующим наполнителем угле- или стекловолокном, используются наночастицы [1]. В настоящее время проведено достаточно большое число экспериментов, посвященных исследованию влияния модифицирования связующего углеродными наночастицами на свойства ПКМ [2].

Авторы работ [3–5] отмечали, что использование связующих, модифицированных функционализированными углеродными нанотрубками, приводит к возрастанию на 20...46% предела прочности при межслоевом сдвиге ПКМ, на 40...80% коэффициента трещиностойкости. При этом характеристики ПКМ, которые определяются свойствами армирующего наполнителя (модуль Юнга и предел прочности при растяжении), практически не изменились.

Увеличение модуля Юнга на 20...35% и предела прочности при растяжении ПКМ на 5...11% было продемонстрировано в работах [6, 7], авторы которых использовали связующие, модифицированные углеродными нанотрубками (УНТ), функционализированными аминогруппами.

Если увеличение прочности при межслоевом сдвиге и коэффициента трещиностойкости ПКМ (т.е. характеристик, которые определяются свойствами полимерной матрицы) можно объяснить повышением физико-механических характеристик связующего [8, 9], то увеличение модуля упругости и прочности ПКМ этими причинами объяснить нельзя, так как максимальное увеличение модуля упругости модифицированных связующих составляет всего 17...25% [8, 10].

Возможной причиной наблюдаемых эффектов является каталитическое влияние УНТ на протекание реакции отверждения в эпоксидных композициях [11]. Оно проявляется в том, что в условиях тормо-

жения реакции под действием стерических затруднений в модифицированных композициях достигается более высокий уровень конверсии по сравнению с исходными.

Цель настоящей работы — это исследование особенностей отверждения теплостойких связующих в присутствии углеродных нанотрубок и определение возможностей их использования при изготовлении ПКМ.

Методика эксперимента. Использованные в работе нанотрубки УНТ-2, УНТ-5 (производитель ООО НТЦ “ГраНаТ” [12]), УНТ (производитель фирма BAYER) имели удельную поверхность 0,08 м²/г, 0,05 м²/г, 0,025 м²/г соответственно. Нанотрубки функционализировали кислородсодержащими группами (в основном -ОН, -СООН) в смеси концентрированных HNO₃ и H₂SO₄ [13].

Для равномерного распределения нанотрубок в композиции использовали ультразвуковую ванну. Эпоксидную смолу ЭД-22, отвердитель 4,4-диаминодифенилсульфон, функционализированные углеродные нанотрубки (ФУНТ) совместно диспергировали в ацетоне в течение 40 мин. Дисперсию центрифугировали со скоростью 3000 об/мин в течение 30 мин, удаляли ацетон в вакууме (100 °С, 1 ч). Для получения образцов нанокompозита прекурсор отверждали по режимам, указанным далее.

Для приготовления ПКМ модифицированных ФУНТ, прекурсор в необходимом количестве добавляли в серийно выпускаемые связующие (ЭНФБ-2М ТУ 1-595-25-494-96 изм. 1-3 и ВС 2526 ТУ 1-595-12-578-2000 изм. 1-8) и разбавляли их ацетоном до требуемой вязкости. Раствором пропитывали углеродную ленту ЭЛУР-П, полученный препрег просушивали 7 дней при нормальных условиях, а затем прессовали по рекомендуемым в ТУ режимам.

Термомеханические характеристики образцов эпоксиананокompозита и ПКМ определяли на модуле TMA/SDTA-840 исследовательского комплекса Metler Toledo. Исследования проводили в режиме динамического нагружения (переменная нагрузка от 0,1 Н до 0,3 Н с частотой 1 Гц) при скорости повышения температуры 5 К/мин. Время гелеобразования определяли по нарастанию вязкости в условиях изотермического нагрева при температуре 150 °С. Кинетику полимеризации композиций в изотермическом режиме исследовали в вакуумированных ампулах на приборе ДАК-1-1.

Результаты и их обсуждение. В табл. 1 приведены значения теплового эффекта, полученные при полимеризации исходной и модифицированной смол при разных режимах изотермического отверждения. Композиции выдерживались до полного прекращения реакции при выбранной температуре.

Тепловой эффект отверждения Q (Дж/г) при разных режимах изотермического отверждения*

Состав композитов и тип добавки	Режим отверждения			Время гелеобразования, мин
	Изотермический $T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$	Ступенчатый $T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ $T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$	Изотермический $T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$	
Исходный	283	326	384	23,7
ФУНТ 2	315	367	380	26,4
ФУНТ 5	337	384	376	25,2
ФУНТ BAYER	292	338	378	23,9

Примечание. *Экспериментальные данные получены совместно с сотрудниками ИПХФ РАН.

Как следует из приведенных данных, модификация эпоксидной композиции практически не оказывает влияния на тепловой эффект в условиях изотермического нагрева при температуре $180\text{ }^{\circ}\text{C}$. В случаях изотермического нагрева при температуре $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ и ступенчатого нагрева модификация композиции ФУНТ приводит к возрастанию теплового эффекта полимеризации. При этом зависимость величины Q нелинейно зависит от удельной поверхности ФУНТ. Кроме этого время до начала гелеобразования закономерно увеличивается при увеличении удельной поверхности ФУНТ.

В табл. 2 приведены значения температуры стеклования, модуля упругости при различных концентрациях ФУНТ 2. Образцы эпоксина-нокомпозиата отверждали в изотермическом режиме при температуре $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 8 ч. Приведенные данные показывают, что температура стеклования (T_g) для эпоксинанокомпозиата увеличивается примерно на $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ при содержании ФУНТ 0,01...0,05% (масс.) дальнейшее увеличение концентрации ведет к плавному снижению температуры стеклования. Максимальное возрастание модуля упругости наблюдается при концентрации ФУНТ 0,05%.

Таблица 2

Зависимость модуля упругости E , температуры стеклования T_g композита от содержания ФМУНТ 2 для системы ЭД-22/ДАФДС

Характеристика композита	Наблюдаемые значения				
ФУНТ, %	0	0,01	0,05	0,1	0,5
E , ГПа	2,3	2,8	4,3	4,0	3,8
T_g , $^{\circ}\text{C}$	168	190	188	185	182

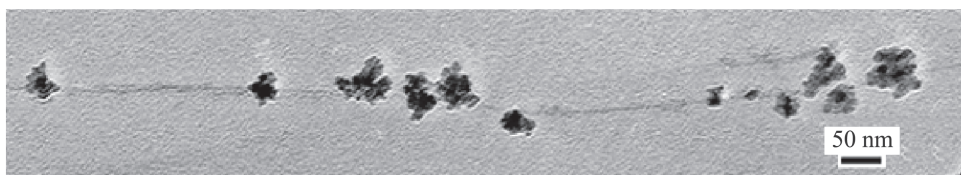


Рис. 1. Микрофотография ПЭМ отверждения эпоксинанокомпозиата на поверхности карбоксилированных УНТ в начальной стадии

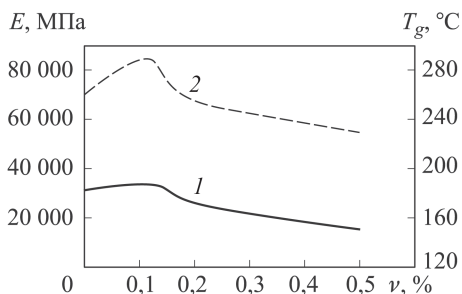


Рис. 2. Зависимость температуры стеклования T_g (кривая 1) и динамического модуля упругости E (кривая 2) ПКМ (связующее ЭД-20/4,4 диаминодифенилсульфон, модифицированное ФУНТ 5, наполнитель углеродная лента ЭЛУР П) от концентрации ν функционализированных нанотрубок

Для исследования структуры композитов на начальном этапе полимеризации модифицированную ФУНТ композицию после диспергирования наносили на предметную сетку для ПЭМ и выдерживали 30 мин при 110 °С. Непрореагировавшие компоненты удаляли промывкой в ацетоне (рис. 1).

На микрофотографии присутствуют углеродные нанотрубки (тонкие серые полосы толщиной 5...10 нм), на поверхности которых формируются глобулярные образования, свидетельствующие о том, что центром полимеризации эпоксидной смолы является поверхность УНТ.

На рис. 2 приведены зависимости динамического модуля при трехточечном изгибе и температуры стеклования образцов ПКМ, изготовленных с использованием в качестве связующего прекурсора ЭД-20/4,4 диаминодифенилсульфон, от концентрации ФУНТ 5.

Анализ представленных зависимостей показывает, что с увеличением концентрации ФУНТ температура стеклования и динамический модуль упругости возрастают, достигают максимума при концентрации ФМУНТ $\approx 0,13\%$ (масс.), а затем монотонно уменьшаются.

В табл. 3 приведены зависимости температур стеклования и динамических модулей упругости однонаправленных ПКМ на основе связующих ЭНФБ-2М и ВС 2526К с добавкой прекурсора ЭД-20/4,4 диаминодифенилсульфон, модифицированного 0,13% (масс.) ФУНТ 5. В качестве образцов сравнения использованы ПКМ на основе стандартных связующих и связующих с добавкой прекурсора, не содержащего ФУНТ.

Анализ данных, приведенных в табл. 3, показывает, что введение в состав композиции прекурсора модифицированного ФУНТ позволяет повысить температуру стеклования ПКМ на 14 и 8 °С для связующих

ЭНФБ-2М и ВС 2526К. Рост температуры стеклования сопровождается увеличением модуля упругости на 23 и 11 % соответственно.

Таблица 3

Термомеханические свойства ПКМ

Состав композиции	Концентрация УНТ, % (масс.)	Динамический модуль упругости при изгибе, ГПа	Температура стеклования, °С
ЭНФБ-2М	0	57,8	185
ЭНФБ-2М+25 % ЭД-22/ДАДФС	0	55,7	185
ЭНФБ-2М+25 % ЭД-22/ДАДФС+ФУНТ	0,13	71,4	199
ВС 2526К	0	78	165
ВС2526К+25 % ЭД-22/ДАДФС	0	74	163
ВС2526К+25 % ЭД-22/ДАДФС+ФУНТ	0,13	87	172

Поскольку интегральный тепловой эффект пропорционален степени конверсии, то из данных, приведенных в табл. 1, можно сделать вывод о том, что конверсия, которая достигается при изотермическом ($T = 120^\circ\text{C}$) и при ступенчатом режиме отверждения, меньше, чем в случае отверждения при $T = 180^\circ\text{C}$. Таким образом, в первых двух случаях часть реакционно-способных групп не реализуется и происходит торможение реакции в результате возникновения стерических ограничений.

Из приведенных данных следует, что в этом случае модификация композиций ФУНТ приводит к возрастанию степени конверсии по сравнению с исходной композицией.

Данный вывод позволяет объяснить результаты, приведенные в табл. 2. Изотермическое отверждение модифицированных композиций при температуре 160°C позволяет достичь более высокой конверсии по сравнению с исходной композицией. В результате температура стеклования и модуль упругости модифицированных композиций возрастают по сравнению с исходным образцом.

Вероятной причиной наблюдаемого эффекта является нековалентное присоединение аминных групп отвердителя к карбоксильным группам на поверхности УНТ. При этом концентрация отвердителя вблизи поверхности нанотрубки возрастает по сравнению со стехиометрией.

Как следует из рис. 1, полимеризация начинается на поверхности УНТ, что, вероятно, связано с действием функциональных групп УНТ [14–16]. Таким образом, полимеризация происходит в условиях локального избытка отвердителя, а следовательно, преимущественно образуются линейные, неразветвленные молекулы, что и приводит к

увеличению времени до начала гелеобразования, что в условиях почти равных скоростей полимеризации обеспечивает достижение более высоких степеней конверсии в модифицированных системах.

Стоит отметить, что авторы [17] наблюдали увеличение времени гелеобразования и степени конверсии в точке гелеобразования. При этом морфология ФУНТ и способ приготовления нанокompозита существенно отличались. Этот факт позволяет предположить, что эффект увеличения конверсии в точке гелеобразования в присутствии углеродных нанотрубок в условиях недостаточно высоких температур отверждения является характерным для эпоксиананокompозитов.

В ряде случаев при изготовлении ПКМ во избежание перегрева связующего при интенсивном протекании реакции верхний предел температуры отверждения ограничивают таким образом, что ее уровень становится недостаточным для достижения полной конверсии. Как следует из рис. 2 и табл. 3, использование в этом случае модифицированных нанотрубками связующих приводит к увеличению температуры стеклования и модуля упругости исследованных ПКМ, что может быть связано с увеличением степени конверсии.

Вероятно, аналогичной причиной можно объяснить результаты работы [18], выполненной в ВИАМ. В качестве модификаторов в работе [18] были использованы астралены.

Заключение. При отверждении эпоксидных композиций, модифицированных углеродными нанотрубками, в условиях диффузионного завершения реакции достигаемая степень конверсии оказывается более высокой, чем для исходной композиции. В результате происходит повышение температуры стеклования и модуля упругости эпоксиананокompозита.

Показано, что использование модифицированных углерод-содержащими наночастицами связующих для изготовления ПКМ в ряде случаев позволяет увеличить температуру стеклования и модуль упругости полученных гибридных композитов.

Работа поддержана грантами РФФИ 13-03-00922-а и РФФИ 13-03-12039-офи_м.

Коллектив авторов выражает благодарность В.П. Грачеву за полученные данные по кинетике полимеризации.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Бородулин А.С.* Наномодификаторы для полимерных композиционных материалов // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2012. № 6. С. 51–57.
2. *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.
3. *Functionalized Single-Walled Carbon Nanotubes for Carbon Fiber-Epoxy Composites* / E. Bekyarova, E.T. Thostenson, A. Yu, M.E. Itkis, D. Fakhrutdinov, T.-W. Chou, R.C. Haddon // J. Phys. Chem. C. 2007. Vol. 111. P. 17865–17871.

4. *Influence of nano-modification on the mechanical and electrical properties of conventional fibre-reinforced composites* / F.H. Gojny, M.H.G. Wichmann, B. Fiedler, W. Bauhofer, K. Schulte // *Composites: Part A*. 2005. Vol. 36. P. 1525–1535.
5. *Gorbatikh L., Lomov S.V., Verpoest I. Nano-engineered composites: a multiscale approach for adding toughness to fibre reinforced composites* // *Procedia Engineering*. 2011. Vol. 10. P. 3252–3258.
6. *Carbon nanotube integrated multifunctional multiscale composites* / J. Qiu, C. Zhang, B. Wang, R. Liang // *Nanotechnology*. 2007. Vol. 18. No. 27. P. 275708–275718.
7. *Multiscale Hybrid Micro-Nanocomposites Based on Carbon Nanotubes and Carbon Fibers* / F. Inam, D.W.Y. Wong, M. Kuwata, T. Peijs // *J. of Nanomaterials*. 2010. P. 453420–453431.
8. *Enhancing mechanical properties of an epoxy resin using “liquid nano-reinforcements”* / G. Sui, W.H. Zhong, M.C. Liu, P.H. Wu // *Materials Science and Engineering A*. 2009. Vol. 512. P. 139–142.
9. *Carbon nanotube-reinforced epoxy-composites: enhanced stiffness and fracture toughness at low nanotube content* / F.H. Gojny, M.H.G. Wichmann, U. Kopke, B. Fiedler, K. Schulte // *Composites Science and Technology*. 2004. Vol. 64. P. 2363–2371.
10. *Effective amino-functionalization of carbon nanotubes for reinforcing epoxy polymer composites* / S. Wang, Z. Liang, T. Liu, B. Wang, C. Zhang // *Nanotechnology*. 2006. Vol. 17. P. 1551–1557.
11. *О механизме усиления эпоксидных смол углеродными нанотрубками* / В.А. Богатов, С.В. Кондрашов, И.А. Мансурова, В.Т. Минаков, И.В. Аношкин // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2012. № 4. С. 7–11.
12. *Морфология пиролитических углеродных нанотрубок с малым числом слоев* / Э.Г. Раков, Д.А. Гришин, Ю.В. Гаврилов, Е.В. Ракова, А.Г. Насибулин, Х. Джиан, Е.И. Кауппинен // *ЖФХ*. 2004. Т. 78. С. 2204–2209.
13. *Функциялизация и солюбилизация тонких углеродных нанотрубок* / Н.Ч. Хунг, И.В. Аношкин, А.П. Дементьев, Д.В. Каторов, Э.Г. Раков // *Неорганич. материалы*. 2008. Т. 44. № 3. С. 270–274.
14. *Cure Kinetics of Carbon Nanotube/Tetrafunctional Epoxy Nanocomposites by Isothermal Differential Scanning Calorimetry* / H. Xie, B. Liu, Z. Yuan, J. Shen, R. Cheng // *J. of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*. 2004. Vol. 42. P. 3701–3712.
15. *Dynamics of amine functionalized nanotubes/epoxy composites by dielectric relaxation spectroscopy* / L. Valentini, I. Armentano, D. Puglia, J.M. Kenny // *Carbon*. 2004. Vol. 42. P. 323–329.
16. *Dynamics of amine functionalized nanotubes/epoxy composites by dielectric relaxation spectroscopy* / D. Puglia, L. Valentini, I. Armentano, J.M. Kenny // *Diamond and Related Materials*. 2003. Vol. 12. P. 827–832.
17. *Акатенков Р.В., Кондрашов С.В., Фокин А.С., Мараховский П.С. Особенности формирования полимерных сеток при отверждении эпоксидных олигомеров с функционализированными нанотрубками* // *Авиационные материалы и технологии*. 2011. № 2. С. 31–37.
18. *Гуняев Г.М., Чурсова Л.В., Комарова О.А., Гуняева А.Г. Конструкционные углепластики, модифицированные наночастицами* // *Авиационные материалы и технологии. Приложение “80 лет ВИАМ”*. 2012. С. 277–286.

REFERENCES

- [1] Borodulin A.S. *Nanomodifiers for polymeric composite materials. Vse materialy. Entsiklopedicheskii spravochnik* [All materials. Encyclopedic reference book], 2012, no. 6, pp. 51–57 (in Russ.).
- [2] 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, pp. 2377–2395.

- [3] Bekyarova E., Thostenson E.T., Yu A., Itkis M.E., Fakhruddinov D., Chou T.-W., Haddon R.C. Functionalized Single-Walled Carbon Nanotubes for Carbon Fiber-Epoxy Composites. *J. Phys. Chem. C*, 2007, vol. 111, pp. 17865–17871.
- [4] Gojny F.H., Wichmann M.H.G., Fiedler B., Bauhofer W., Schulte K. Influence of nano-modification on the mechanical and electrical properties of conventional fibre-reinforced composites. *Composites*. Part A, 2005, vol. 36, pp. 1525–1535.
- [5] Gorbatikh L., Lomov S.V., Verpoest I. Nano-engineered composites: a multiscale approach for adding toughness to fibre reinforced composites. *Procedia Engineering*, 2011, vol. 10, pp. 3252–3258.
- [6] Qiu J., Zhang C., Wang B., Liang R. Carbon nanotube integrated multifunctional multiscale composites. *Nanotechnology*, 2007, vol. 18, no. 27, pp. 275708–275718.
- [7] Inam F., Wong D.W.Y., Kuwata M., Peijs T. Multiscale Hybrid Micro-Nanocomposites Based on Carbon Nanotubes and Carbon Fibers. *J. of Nanomaterials*, 2010, pp. 453420–453431.
- [8] Sui G., Zhong W.H., Liu M.C., Wu P.H. Enhancing mechanical properties of an epoxy resin using “liquid nano-reinforcements”. *Materials Science and Engineering A*, 2009, vol. 512, pp. 139–142.
- [9] Gojny F.H., Wichmann M.H.G., Kopke U., Fiedler B., Schulte K. Carbon nanotube-reinforced epoxy-composites: enhanced stiffness and fracture toughness at low nanotube content. *Composites Science and Technology*, 2004, vol. 64, pp. 2363–2371.
- [10] Wang S., Liang Z., Liu T., Wang B., Zhang C. Effective amino-functionalization of carbon nanotubes for reinforcing epoxy polymer composites. *Nanotechnology*, 2006, vol. 17, pp. 1551–1557.
- [11] Bogatov V.A., Kondrashov S.V., Mansurova I.A., Minakov V.T., Anoshkin I.V. On mechanism of epoxy resins strengthening by carbon nanotubes. *Vse materialy. Entsiklopedicheskiy spravochnik* [All materials. Encyclopedic reference book], 2012, no. 4, pp. 7–11 (in Russ.).
- [12] Rakov E.G., Grishin D.A., Gavrilov Yu.V., Rakova E.V., Nasibulin A.G., Dzhan Kh., Kauppinen E.I. Morphology of pyrolytic carbon nanotubes with small number of layers. *Zh. Fiz. Khim.* [Physical chemistry], 2004, vol. 78, pp. 2204–2209 (in Russ.).
- [13] Khung N.Ch., Anoshkin I.V., Dement'ev A.P., Katorov D.V., Rakov E.G. *Functionalization and solubilization of thin carbon nanotubes. Neorganich. Materialy* [Inorganic Materials], 2008, vol. 44, no. 3, pp. 270–274 (in Russ.).
- [14] Xie H., Liu B., Yuan Z., Shen J., Cheng R. Cure Kinetics of Carbon Nanotube/Tetrafunctional Epoxy Nanocomposites by Isothermal Differential Scanning Calorimetry. *J. of Polymer Science*. Part B: Polymer Physics, 2004, vol. 42, pp. 3701–3712.
- [15] Valentini L., SnArmentano SnI., Puglia D., Kenny J.M. Dynamics of amine functionalized nanotubes/epoxy composites by dielectric relaxation spectroscopy. *Carbon*, 2004, vol. 42, pp. 323–329.
- [16] Puglia D., Valentini L., SnArmentano SnI., Kenny J.M. Dynamics of amine functionalized nanotubes/epoxy composites by dielectric relaxation spectroscopy. *Diamond and Related Materials*, 2003, vol. 12, pp. 827–832.
- [17] Akatenkov R.V., Kondrashov S.V., Fokin A.S., Marakhovskiy P.S. Peculiarities of polymer networks formation at curing of epoxy oligomers with functionalized nanotubes. *Aviatsionnye materialy i tekhnologii* [Aviation Materials and Technologies], 2011, no. 2, pp. 31–37 (in Russ.).
- [18] Gunyaev G.M., Chursova L.V., Komarova O.A., Gunyaeva A.G. Structural carbon-filled plastics modified by nanoparticles. *Aviatsionnye materialy i tekhnologii* [Aviation Materials and Technologies. Appendix “All-Russian Institute of Aviation Materials — 80 years”], 2012, pp. 277–286 (in Russ.).

Статья поступила в редакцию 21.05.2014

Мараховский Петр Сергеевич — инженер Всероссийского научно-исследовательского института авиационных материалов (ВИАМ). Автор восьми научных работ в области исследования теплофизических свойств материалов.

ВИАМ, Российская Федерация, 105005, Москва, ул. Радио, д. 17.

Marakhovskiy P.S. — engineer of the All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials (VIAM). Author of 8 publications in the field of research of thermal and physical properties.

All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials (VIAM), ul. Radio 17, Moscow, 105005 Russian Federation.

Кондрашов Станислав Владимирович — канд. физ.-мат. наук, ведущий научный сотрудник Всероссийского научно-исследовательского института авиационных материалов (ВИАМ). Автор 28 научных работ в области нанотехнологий.

ВИАМ, Российская Федерация, 105005, Москва, ул. Радио, д. 17.

Kondrashov S.V. — Cand. Sci. (Phys.-Math.), leading researcher of the All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials (VIAM). Author of 28 publications in the field of nanotechnologies.

All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials (Viam), ul. Radio 17, Moscow, 105005 Russian Federation.

Акатенков Роман Вячеславович — инженер-технолог Всероссийского научно-исследовательского института авиационных материалов (ВИАМ). Автор шести научных работ в области химической технологии.

ВИАМ, Российская Федерация, 105005, Москва, ул. Радио, д. 17.

Akatenkov R.V. — manufacturing engineer of the All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials (VIAM). Author of 6 publications in the field of chemical technology.

All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials (VIAM), ul. Radio 17, Moscow, 105005 Russian Federation.

Алексашин Валерий Михайлович — канд. техн. наук, ведущий научный сотрудник Всероссийского научно-исследовательского института авиационных материалов (ВИАМ). Автор 30 научных работ в области термического анализа.

ВИАМ, Российская Федерация, 105005, Москва, ул. Радио, д. 17.

Aleksashin V.M. — Cand. Sci. (Eng.), leading researcher of the All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials (VIAM). Author of 30 publications in the field of thermal analysis.

All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials (VIAM), ul. Radio 17, Moscow, 105005 Russian Federation.

Аношкин Илья Викторович — канд. хим. наук, Аалто университет (Финляндия). Автор 35 научных работ в области нанотехнологий и электронной микроскопии.

Aalto SCI, Department of Applied Physics, P.O. Box 15100 (Puumieihenkujä 2), 00076 Aalto, Espoo, Finland.

Anoshkin I.V. — Cand. Sci. (Chem.), Aalto SCI, Department of Applied Physics, Author of 35 publications in the field of nanotechnologies and electronic microscopy.

Aalto SCI, Department of Applied Physics, P.O. Box 15100 (Puumieihenkujä 2), 00076 Aalto, Espoo, Finland.

Мансурова Ирина Алексеевна — канд. хим. наук, доцент Вятского государственного университета. Автор 15 научных работ в области химической технологии.

Вятский государственный университет, Российская Федерация, 610000, г. Киров, Московская ул., д. 36.

Mansurova I.A. — Cand. Sci. (Chem.), assoc. professor of the Vyatka State University. Author of 15 publications in the field of chemical technology.

Vyatka State University (FGEI HPE “VyatSU”), Moskovskaya ul. 36, Kirov, 610000 Russian Federation.