

# Структурообразование и особенности влагопоглощения эпоксинаноксидов с углеродными нанотрубками

П. С. Мараховский, С. В. Кондрашов, Т. П. Дьячкова, Я. М. Гуревич,  
И. А. Майорова, А. К. Шведкова, Е. О. Валевиц, Г. Ю. Юрков

---

Методами термического анализа исследованы исходные и модифицированные функционализированными углеродными нанотрубками (ФУНТ) эпоксидные композиции, отвержденные по разным температурно-временным режимам. В условиях, когда формирующаяся сетка является неоднородной — и, как следствие, характеризуется широким спектром структурных элементов с разной сегментальной подвижностью, модификация эпоксидных связующих приводит к получению сеток с меньшим количеством дефектов. В этом случае влагопоглощение модифицированных образцов оказывается меньше по сравнению с немодифицированной матрицей. В случае, когда выбранный температурно-временной режим обеспечивает получение менее дефектных сеток в исходном образце, влагопоглощение модифицированного образца оказывается больше по сравнению с немодифицированными. Показано, что пластификация модифицированных ФУНТ связующих при влагонасыщении зависит от режима отверждения, отличается от пластификации исходных образцов и требует дополнительного исследования.

**Ключевые слова:** углеродные нанотрубки, старение, эпоксинаноксид, теплофизические свойства.

---

## Введение

Углеродные нанотрубки (УНТ) обладают уникальной комбинацией физико-механических, электрических и теплопроводящих свойств. Теоретические и экспериментальные исследования показывают, что величина модуля упругости и прочности УНТ составляет около 1 ТПа и 150 ГПа, соответственно [1, 2]. В зависимости от их атомной структуры УНТ могут проявлять как металлическую ( $10^5 - 10^6$  См/м) так и полупроводниковую проводимость 10 См/м [3]. По теоретическим оценкам теплопроводность УНТ составляет 2500–6000 Вт/(м·К) [4, 5].

Кроме того, УНТ обладают низкой насыпной плотностью 1,3–1,4 г/см<sup>3</sup>, удельной поверхностью до 1000 м<sup>2</sup>/г, высоким аспектным соотношением (соотношение длины нанотрубки к диаметру) (более 1000). Такая комбинация, теоретически, делает УНТ идеальным наполнителем для получения композитов конструкционного назначения, сочетающих высокие

физико-механические и функциональные свойства (электро- и теплопроводность, экранирование и поглощение электромагнитных волн (ЭМВ) радиодиапазона) [6].

Однако, обеспечение безопасности эксплуатации полимерных композиционных материалов (ПКМ) предъявляет жесткие требования к надежности материалов, используемых в конструкциях. В настоящее время установлено, что наиболее существенное влияние на техническое состояние изделий оказывает не механический износ деталей, а процессы коррозии и старения конструкционных материалов под совместным воздействием атмосферных факторов окружающей среды. Отсутствие надежной информации по эксплуатационным характеристикам ПКМ вынуждает при проведении проектных работ применять высокие значения коэффициентов запаса прочности, что снижает весовую эффективность применения ПКМ. В результате комплексного воздействия атмосферных факторов проходят деструктивные

процессы, которые локализуются в неупорядоченных областях полимерной матрицы, на границе раздела матрица/наполнитель, вызывая увеличение структурной неоднородности [7].

Уровень изменения прочностных показателей определяется химическим составом связующего, природой наполнителей, аппаратов, технологическими режимами изготовления и т.д. На более поздних этапах старения деструктивные процессы становятся преобладающими, что приводит к снижению деформационно-прочностных показателей. Изменение прочностных характеристик композитов проявляется на всех этапах старения даже в том случае, если влияние влаги является обратимым. Особенно сильное снижение прочностных характеристик (для отдельных материалов свыше 50 % от величины исходных значений) наблюдается при рабочих температурах, что связано с существенным снижением температуры стеклования полимерной матрицы [8].

В [9] рассмотрены закономерности изменения прочностных свойств ПКМ на основе различных наполнителей и связующих эпоксидного типа с температурой эксплуатации от 80 до 150 °С. Анализ результатов проведенных исследований показал, что изменение их свойств при старении зависит, прежде всего, от химического состава связующих, стабильности переходного слоя на границе полимер/наполнитель и степени подверженности старению армирующих наполнителей. Поглощенная материалами влага вызывает ослабление межмолекулярного взаимодействия в полимерной матрице (эффект пластификации), способствуя увеличению молекулярной подвижности, что приводит к снижению прочностных характеристик материала. Одновременно область стеклования смещается в зону более низких температур. За счет диффузии атмосферной влаги, сорбируемой из окружающей среды, вследствие пластифицирующего эффекта полимерной матрицы, нарушения адгезии на границе матрица/наполнитель происходит снижение деформационно-прочностных характеристик до 30 % и более, температуры стеклования связующих — на 25 °С и более.

Несмотря на важность исследования закономерностей влагопоглощения и изменения свойств отвержденных модифицированных УНТ связующих (эпоксинанокомпозитов), используемых для создания конструкционных функциональных материалов, работ посвященных этой проблеме пока мало [10].

Цель данной работы — исследование влияния режимов отверждения на влагопоглощение эпоксидных нанокompозитов модифицированных УНТ.

## **Экспериментальная часть**

Для количественной оценки степени функционализации УНТ карбоксильными группами использовали потенциометрический метод обратного кислотно-основного титрования с помощью автоматического титратора “TirolineEasy”.

ИК-спектры УНТ исследовали с использованием ИК-спектрометра “InfraLuum FT-801” в волновом диапазоне от 4000 до 550  $\text{см}^{-1}$  с разрешением 4  $\text{см}^{-1}$ .

Для исследования морфологии УНТ анализировали изображения, полученные методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на двухлучевом сканирующем электронном микроскопе Neop 40 “CarlZeiss”.

Сорбцию влаги исходными и модифицированными образцами материалов в условиях тепловлажного воздействия определяли путем периодического взвешивания на весах GR-300 после их экспонирования в камере искусственного климата “Climats EX 5413-HE”. Условия экспонирования: температура 60 °С, относительная влажность 85%, продолжительность испытаний определялось временем достижения равновесного влагопоглощения.

Релаксационные переходы в образцах исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе DSC 204 F1 Phoenix® фирмы “NETZSCH”. Скорость нагрева составляла 20 К/мин. Измерения проводили в среде аргона, который продували через измерительную ячейку со скоростью 50 мл/мин. Образцы массой 17 – 20 мг вырезали скальпелем, чтобы не оказать влияние на их термическую предысторию.

Для определения температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) использовали прибор термомеханического анализа TMA 202 фирмы “NETZSCH”. Скорость нагрева составляла 5 К/мин. Измерения проводили в среде гелия, который продували через измерительную ячейку со скоростью 70 мл/мин на образцах длиной 18 – 20 мм.

Для изготовления эпоксинанокомпозитов были выбраны УНТ функционализированные карбоксильными группами (ФУНТ). Исходные УНТ марки “Таунит-М”, были получены методом CVD (Chemical vapor deposition) пиролиза с использованием Fe/Co катализатора. По данным СЭМ исходный продукт содержит преимущественно цилиндрические нанотрубки, состоящие из 6 – 10 слоев углеродных атомов, со средним внешним диаметром 8 – 15 нм и диаметром внутреннего канала — 4 – 8 нм. Длина углеродных нанотрубок составляет около 2 мкм, удельная поверхность — 300  $\text{м}^2/\text{г}$ , объемная плотность порошка — 15 – 30  $\text{г}/\text{дм}^3$ .

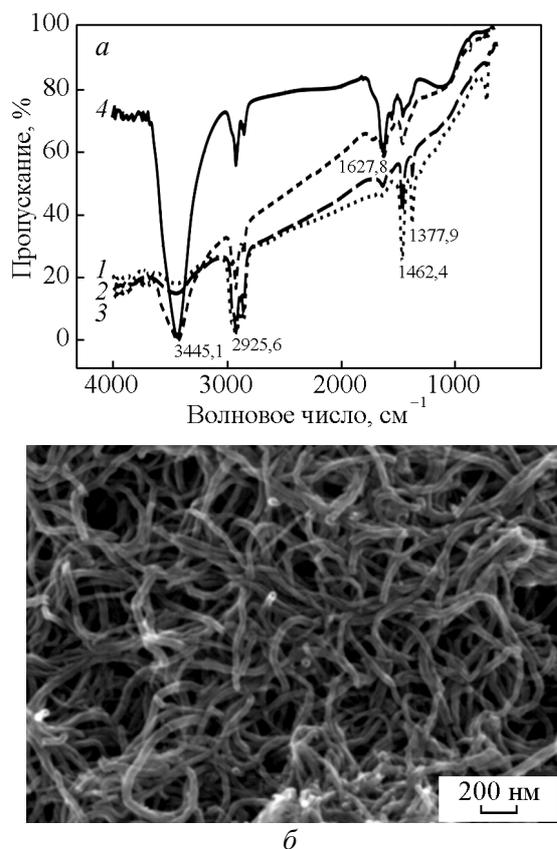


Рис. 1. *a* – зависимость ИК- спектра УНТ “ТаунитМ” от времени кипячения в азотной кислоте: 1 – исходный образец, 2 – 2-х часовое окисление, 3 – 5-и часовое окисление, 4 – 10-и часовое окисление; *б* – СЭМ-микрофотографии УНТ “Таунит-М”, окисленного кипячением в азотной кислоте в течение 10 ч:

Функционализацию поверхности нанотрубок “Таунит М” карбоксильными группами осуществляли путем окисления в концентрированной азотной кислоте. На 1 г УНТ брали 50 мл концентрированной азотной кислоты (65%-й). Процесс осуществляли в колбе с обратным холодильником при температуре 110 °С в течение 10 ч. По окончании обработки, функционализированные УНТ отделяли от избытка кислоты отстаиванием и центрифугированием, полученный осадок промывали в фильтре дистиллированной водой до нейтрального рН. Затем несколько раз промывали ацетоном до получения тиксотропного продукта. Содержание окисленных УНТ в полученной “пасте” составляло 8,5 – 10,0 масс.%. По аналогичной методике “пасту” получали в [11, 12].

Качественный состав функциональных групп на поверхности УНТ определяли методами ИК-спектроскопии (рис. 1*a*) по появлению максимумов поглощения в полосе 1627,8 см<sup>-1</sup>, относящихся к колебаниям связи С=О в карбоксильной группе. Титро-

метрический анализ показал, что концентрация групп СООН после 10 ч обработки нанотрубок в азотной кислоте составила 0,6 ммоль/г (по массе нанотрубок). Микроструктура полученных УНТ приведена на рис. 1*б*.

“Пасту” из ФУНТ совмещали с эпоксидной смолой ЭД-20 путем перемешивания с использованием лабораторного погружного диспергатора ULTRA-TURRAX T10 basic фирмы “IKA” на скорости 3000 об./мин до получения однородной дисперсии. Остатки ацетона удаляли путем вакуумирования при температуре 80 °С в течение 40 мин, до прекращения его выделения.

В полученную дисперсию добавляли отвердитель 4,4'-диаминодифенилсульфон в стехиометрическом соотношении. Отвердитель совмещали с дисперсией путем перемешивания с помощью лабораторной мешалки при температуре 120 °С в течение 20 мин. Конечная концентрация ФУНТ составляла 0,5 масс.% от массы смолы и отвердителя.

Готовые композиции разливали в формы из алюминиевой фольги и отверждали по температурно-временным режимам. Отверждение образцов осуществляли по трем режимам: режим отверждения 1: 140 °С — 30 мин, 180 °С — 240 мин; режим отверждения 2: 140 °С — 60 мин, 180 °С — 240 мин; режим отверждения 3: 140 °С — 90 мин, 180 °С — 240 мин.

Для проведения тепловлажностных испытаний из отвержденных заготовок, выпиливали прямоугольные бруски размером 6 × 6 × 20 мм

## Результаты и обсуждения

На рис. 2*a – в* приведены зависимости сорбции влаги исходных и модифицированных ФУНТ образцов, отвержденных по разным температурно-временным режимам. Влагонасыщение материалов осуществляли до равновесного состояния в течение 60 суток.

Как видно из представленных результатов, модификация эпоксидной смолы ФУНТ оказывает влияние на скорость сорбции влаги на начальном этапе влагонасыщения образцов. При этом, если в случае отверждения образцов по режимам 1, 3 модификация приводит к уменьшению скорости сорбции, то для образцов, отвержденных по режиму 2 сорбционные зависимости модифицированных и немодифицированных образцов практически совпадают.

На рис. 3 представлены ДСК кривые отвержденных по различным режимам исходных (*a*) и модифицированных образцов (*б*).

Из приведенных данных видно, что величина температурного диапазона, в котором происходит стекло-

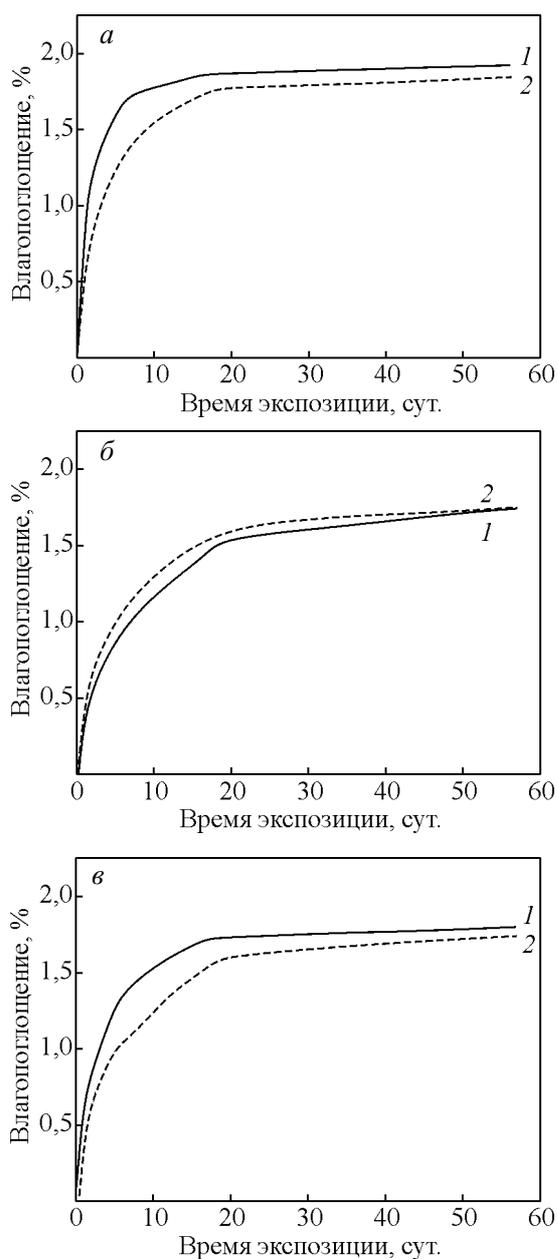


Рис. 2. Зависимость влагопоглощения от времени экспозиции в камере при режимах отверждения: а – 1; б – 2; в – 3. Образец: 1 – исходный, 2 – модифицированный.

вание  $\Delta T$  ( $\Delta T = T_f - T_i$ , где  $T_f$  и  $T_i$  — температуры окончания и начала процесса стеклования — точка первого перегиба ДСК кривой) зависит от режима отверждения исходных связующих. Если для образцов исходного связующего, отвержденных по режимам 1 и 3 величина  $\Delta T$  практически совпадает и составляет 83 °С, то для образца, который отверждали по режиму 2 температурный диапазон, в котором происходит стеклование составляет лишь 19 °С.

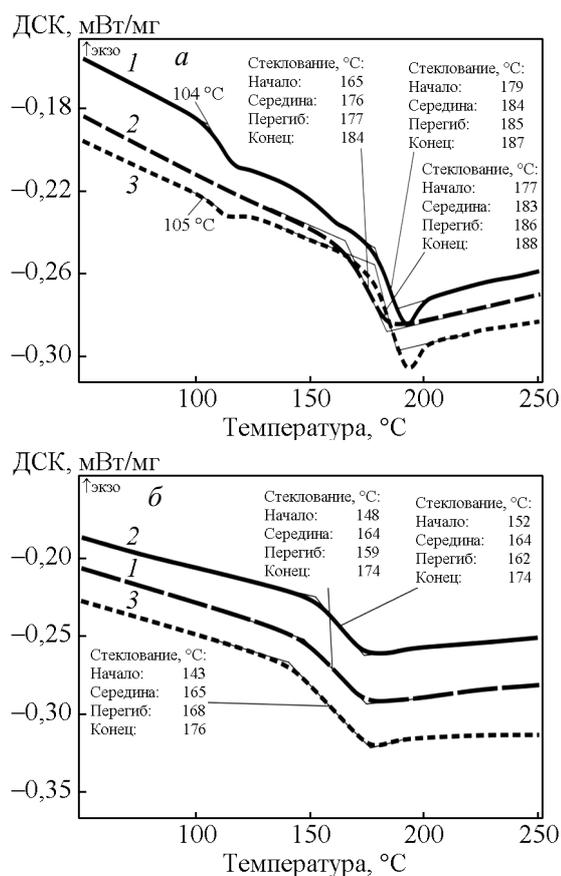


Рис. 3. ДСК кривые образцов отвержденных по различным режимам: а – исходного связующего, б – связующего модифицированного ФУНТ. Номера кривых соответствуют номерам режимов отверждения.

Модификация связующего ФУНТ приводит к уменьшению температурного интервала стеклования для режимов 1 и 3 до 27 и 33 °С, соответственно. Для режима отверждения 2 величина  $\Delta T$  составляет 22 °С. Для этого режима модификация связующего карбоксилированными ФУНТ приводит к снижению температуры  $T_i$  на 14 °С.

На рис. 4а – в приведены температурные зависимости относительного удлинения и температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) образцов исходного и модифицированного ФУНТ связующего непосредственно после 11 суток влагонасыщения, отвержденных по режимам 1 – 3.

Для немодифицированных образцов, отвержденных по различным режимам, величина ТКЛР, при увеличении температуры после незначительного повышения, резко уменьшается, проходит через минимум, затем резко увеличивается, проходит через второй максимум и далее вновь уменьшается. Переход от минимума к максимуму имеет ступенчатый

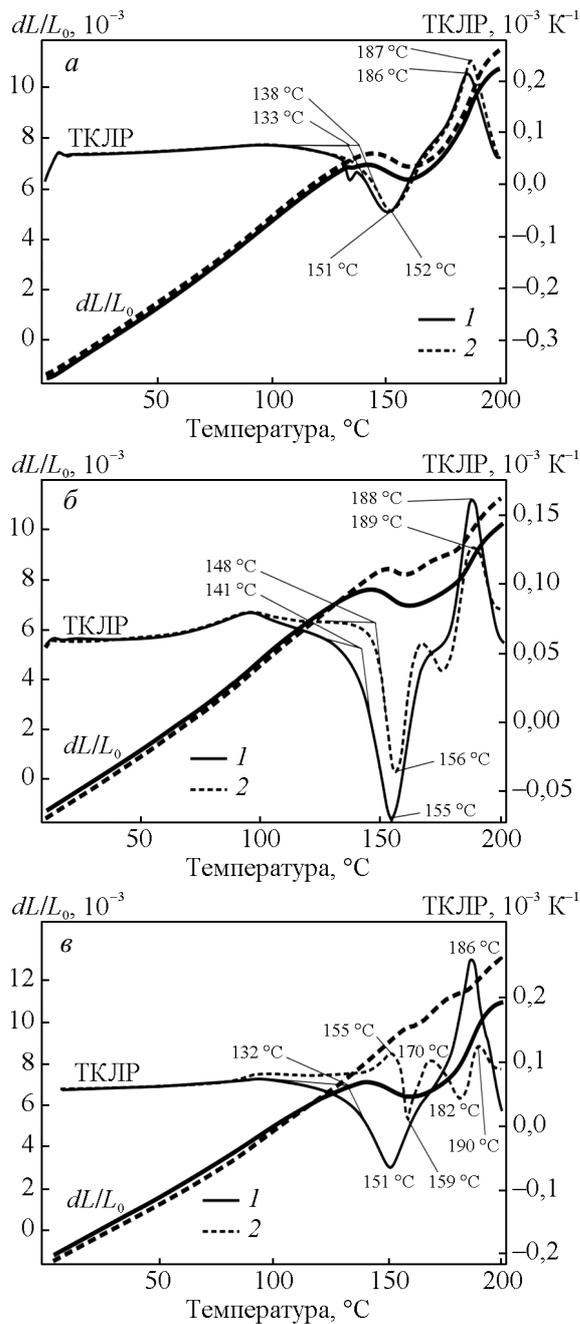


Рис. 4. Температурный коэффициент линейного расширения и относительное удлинение образцов связующего: 1 – ЭД-20/ДАДФС, 2 – ЭД-20/ДАДФС/ФУНТ, отвержденных по режимам: а – 1, б – 2, в – 3, после 11 суток влагонасыщения.

характер. Температуры первого температурного перехода и второго максимума для исходных образцов, отвержденных по режимам 1, 2, 3, составляют 133, 141, 132 и 186, 188, 186 °С, соответственно.

Необходимо отметить, что для исходных и модифицированных образцов, не подвергнутых воз-

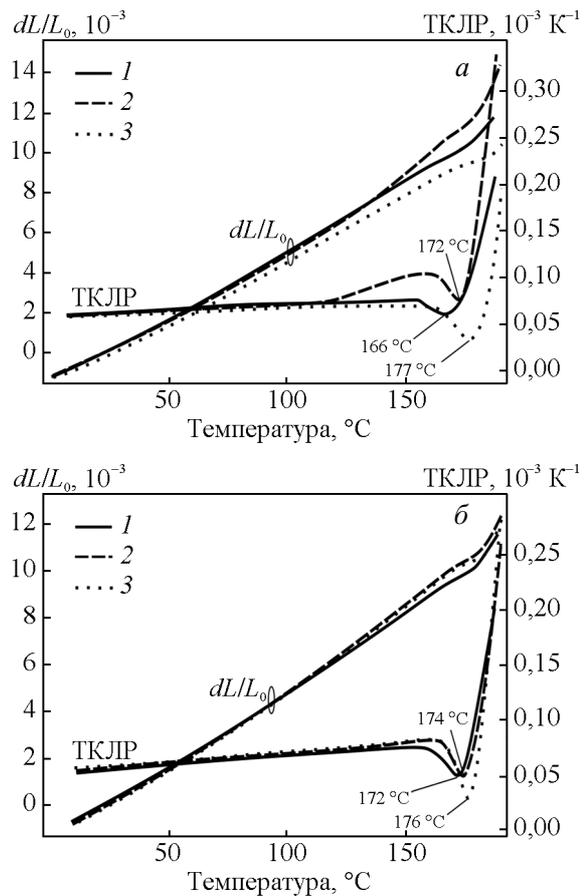


Рис. 5. Температурный коэффициент линейного расширения (TKЛP) и относительное удлинение ( $dL/L_0$ ) образцов связующего: а – ЭД-20/ДАДФС, б – ЭД-20/ДАДФС/ФУНТ, отвержденных по режимам 1, 2, 3.

действию влаги, температурная зависимость величины TKЛP претерпевает лишь один излом (рис. 5).

Для образцов, модифицированных ФУНТ, температурная зависимость TKЛP становится более сложной (рис. 5б). Если для образца, который был отвержден по режиму 1 температурная зависимость TKЛP идентична исходному, то для образцов, отвержденных по режимам 2 и 3, на месте ступени появляется еще один минимум. Так же изменяются температуры первого перехода и второго максимума, которые для модифицированных образцов, отвержденных по режимам 1, 2, 3, составляют 138, 148, 155 и 187, 188, 182 °С, соответственно.

### Обсуждение результатов

Естественно предположить, что скорость поглощения влаги на начальном этапе влагонасыщения отвержденных образцов определяется количеством

структурных дефектов сетки поперечных химических связей в эпоксидной матрице. Тогда анализ кривых влагопоглощения для исходных образцов позволяет сделать вывод о том, что отверждение по режимам 1 и 3 приводит к образованию сеток с большим количеством дефектов, по сравнению с отверждением по режиму 2.

Этот вывод подтверждается более широким температурным интервалом, в котором происходит стеклование образцов, полученных по режимам 1 и 3. Причина появления дефектов, заключается в не оптимальном температурно-временном режиме отверждения. При отверждении по режиму 1 недостаточная выдержка на низкотемпературной стадии отверждения приводит к преждевременному ветвлению растущих макромолекул, появлению структурных элементов с различной сегментальной подвижностью. При отверждении по режиму 3 переход к высокотемпературной стадии происходит после точки гелеобразования (время гелеобразования в исследуемой композиции 80 мин), что вероятно приводит к разрушению структуры сетки, которая образовалась на низкотемпературной стадии отверждения.

Сетка, которая формируется при отверждении по этим режимам, является неоднородной, с большим количеством дефектов, “висячих” концов [13], и, как следствие, характеризуется широким спектром структурных элементов с различной сегментальной подвижностью.

Как следует из представленных результатов модификация эпоксидных связующих нанотрубками функционализированными карбоксильными группами приводит к снижению скорости влагопоглощения, что свидетельствует о меньшем количестве дефектов в структуре сеток, образующихся в присутствии ФУНТ.

В случае отверждения по оптимальному режиму (режим 2) кривая влагонасыщения модифицированного образца лежит несколько выше по сравнению с образцом, не содержащим ФУНТ, что позволяет сделать вывод, что ФУНТ способствуют образованию менее плотной сетки поперечных химических связей. Это вывод также подтверждается результатами ДСК, из которых следует, что температура стеклования модифицированного образца оказывается ниже на 11 °С.

Вероятно, появление второго максимума на температурной зависимости ТКЛР влагонасыщенных немодифицированных образцов связано с частичным испарением воды в ходе проведения эксперимента. По данным термогравиметрического анализа в условиях нагрева, моделирующих проведение экспериментов по определению ТКЛР, испаряется до 80 % адсорбированной образцом влаги. В этом

случае первый переход на кривой температурной зависимости ТКЛР может быть идентифицирован как переход стеклования “влажной” части полимерной матрицы. Если температуры стеклования “влажной” части образцов, изготовленных по режимам 1 и 3, практически совпадают и составляют ~ 133 °С, то для образца отвержденного по режиму 2, эта температура существенно выше ~ 141 °С. Это подтверждает высказанное ранее предположение о меньшем количестве дефектов в структуре этого материала.

Как видно из приведенных данных, модификация образцов эпоксидного связующего ФУНТ приводит к сдвигу температуры перехода стеклования влажного образца в сторону более высоких температур по отношению к образцам исходного связующего. Если в случае модифицированных образцов, отвержденных по режимам 1 и 3, этот сдвиг составляет 5 и 23 град. и может быть объяснен большим содержанием в них влаги, то для модифицированного образца, который отвержден по режиму 2, величина сдвига составляет 7 °С. Однако в этом случае, по данным о влагонасыщении (рис. 2б), количество влаги, сорбированной модифицированным образцом, несколько больше, чем в случае немодифицированного УНТ образца.

Возможно, этот факт, а так же появление дополнительного минимума в области между температурами стеклования “влажной” и “сухой” частей модифицированных образцов говорит о различии пластификации исходного и модифицированного связующего, который требует дополнительного исследования.

## **Выводы**

Методами термического анализа проведены исследования исходных и модифицированных ФУНТ эпоксидных композиций, отвержденных по различным температурно-временным режимам. В условиях, когда формирующаяся сетка, является неоднородной, с большим количеством циклов и, как следствие, характеризуется широким спектром структурных элементов с различной сегментальной подвижностью, модификация эпоксидных связующих приводит к получению сеток с меньшим количеством дефектов. В этом случае влагопоглощение модифицированных образцов оказывается меньше по сравнению с немодифицированным связующим. В случае, когда выбранный температурно-временной режим обеспечивает получение менее дефектных сеток в исходном образце, влагопоглощение модифицированного УНТ образца оказывается больше по сравнению с немодифицированным.

Показано, что пластификация модифицированных ФУНТ связующих при влагонасыщении зависит от режима отверждения, отличается от пластификации исходных образцов и требует дополнительного исследования.

*Работа выполнена в рамках гранта РФФИ № 13-03-12039\_офи-м. Финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках соглашения о предоставлении субсидии №14.595.21.0002 от 22.08.2014 г., идентификатор № RFMEFI59514X0002, с использованием оборудования ЦКП “Климатические испытания ФГУП “ВИАМ””.*

## Литература

1. Yu M.F., Lourie O., Dyer, M. J., Moloni K., Kelly T.F., Ruoff R.S. Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load. *Science*, 2000, v. 287, no. 5453, p. 637 – 640.
2. Yu M.F., Files B.S., Arepalli S., Ruoff R.S. Tensile loading of ropes of single wall carbon nanotubes and their mechanical properties. *Phys. Rev. Lett.*, 2000, v. 84, no. 24, p. 5552 – 5555.
3. Tans S.J., Devoret M.H., Dai H., Thess A., Smalley R.E., Geerligs L.J., Dekker C. Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires. *Nature*, 1997, v. 386, p. 474 – 477.
4. Osman M.A., Srivastava D. Temperature dependence of the thermal conductivity of single-wall carbon nanotubes. *Nanotechnology*, 2001, v. 12, pp. 21 – 24.
5. Berber S., Kwon Y.K., Tomanek D. Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 2000, v. 84, p. 4613 – 4616.
6. Каблов Е.Н., Кондрашов С.В., Юрков Г.Ю. Перспективы использования углеродсодержащих наночастиц в связующих для полимерных материалов. *Российские нанотехнологии*, 2013, т. 8, № 3 – 4, с. 28 – 46.
7. Кириллов В.Н., Кавун Н.С., Ракитина В.П., Деев И.С., Топунова Т.Э., Ефимов В.А., Мазаев П.Ю. Исследование влияния тепло-влажностного воздействия на свойства эпоксидных стеклотекстолитов. *Пластические массы*, 2008, № 9, с. 14 – 17.
8. Кириллов В.Н., Ефимов В.А., Шведкова А.К., Николаев Е.В. Исследование влияния климатических факторов и механического нагружения на структуру и механические свойства ПКМ. *Авиационные материалы и технологии*, 2011, № 4, с. 41 – 45.
9. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Кротов А.С., Кириллов В.Н. Климатическое старение композиционных материалов авиационного назначения. I. Механизмы старения. Деформация и разрушение материалов, 2010, № 11, с. 19 – 27.
10. Guadagno L., De Vivo B., Di Bartolomeo A., Lamberti P., Sorrentino A., Tucci V., Vertuccio L., Vittoria V. Effect of functionalization on the thermo-mechanical and electrical

behavior of multi-wall carbon nanotube/epoxy composites. *Carbon*, 2011, v. 49, p. 1919 – 1930.

11. 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.
12. Bourlinos A.B., Georgakilas V., Boukos N., Dallas P., Trapalis C., Giannelis E.P. Silicone-functionalized carbon nanotubes for the production of new carbon-based fluids. *Carbon*, 2007, v. 45, p. 1583 – 1585.
13. Иржак В.И., Межиковский С.М. Структурные аспекты формирования сетчатых полимеров при отверждении олигомерных систем. *Успехи химии*, 2009, т. 78, № 2, с. 176 – 206.

## References

1. Yu M.F., Lourie O., Dyer, M. J., Moloni K., Kelly T.F., Ruoff R.S. Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load. *Science*, 2000, vol. 287, no. 5453, pp. 637 – 640.
2. Yu M.F., Files B.S., Arepalli S., Ruoff R.S. Tensile loading of ropes of single wall carbon nanotubes and their mechanical properties. *Phys. Rev. Lett.*, 2000, vol. 84, no. 24, pp. 5552 – 5555.
3. Tans S.J., Devoret M.H., Dai H., Thess A., Smalley R.E., Geerligs L.J., Dekker C. Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires. *Nature*, 1997, vol. 386, pp. 474 – 477.
4. Osman M.A., Srivastava D. Temperature dependence of the thermal conductivity of single-wall carbon nanotubes. *Nanotechnology*, 2001, vol. 12, pp. 21 – 24.
5. Berber S., Kwon Y.K., Tomanek D. Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 2000, vol. 84, pp. 4613 – 4616.
6. Kablov E.N., Kondrashov S.V., Yurkov G.Yu. Prospects of using carbonaceous nanoparticles in binders for polymer composites. *Nanotechnologies in Russia*, 2013, vol. 8, no. 3 – 4, pp. 163 – 185.
7. Kirillov V.N., Kavun N.S., Rakitina V.P., Deev I.S., Topunova T.E., Efimov V.A., Mazaev P.Ju. Issledovanie vliyaniya teplo-vlazhnostnogo vozdeystviya na svoystva epoksidnykh steklotekstolitov [Investigation of the effect of heat and humidity effects on the properties of epoxy fiberglass laminate]. *Plasticheskie massy — Plastics (in Rus)*, 2008, no. 9, pp. 14 – 17.
8. Kirillov V.N., Efimov V.A., Shvedkova A.K., Nikolaev E.V. Issledovanie vliyaniya klimaticheskikh faktorov I mehanicheskogo nagruzheniya na strukturu I mehanicheskie svoystva PKM [Investigation of the influence of climatic factors and mechanical loading on the structure and mechanical properties of the PCM]. *Aviacionnye materialy i tehnologii — Aviation materials and technologies*, 2011, no. 4, pp. 41 – 45.
9. Kablov E.N., Startsev O.V., Krotov A.S., Kirillov V.N. Climatic aging of composite aviation materials: I. Aging

- mechanisms. *Metally — Russian metallurgy*. 2011, vol. 2011, no. 10, pp. 993 – 1000.
10. Guadagno L., De Vivo B., Di Bartolomeo A., Lamberti P., Sorrentino A., Tucci V., Vertuccio L., Vittoria V. Effect of functionalization on the thermo-mechanical and electrical behavior of multi-wall carbon nanotube/epoxy composites. *Carbon*, 2011, vol. 49, pp. 1919 – 1930.
  11. Akatenkov R.V., Kondrashov S.V., Fokin A.S., Marahovskiy P.S. Osobennosti formirovaniya polimernykh setok pri otverzhdenii epoksidnykh oligomerov s funktsionalizovannymi nanotrubkami [Features of formation of polymer networks when cured epoxy oligomers with funktsializovannymi nanotubes]. *Aviacionnye materialy I tehnologii — Aviation materials and technologies*, 2011, no. 2, pp. 31 – 37.
  12. Bourlinos A.B., Georgakilas V., Boukos N., Dallas P., Trapalis C., Giannelis E.P. Silicone-functionalized carbon nanotubes for the production of new carbon-based fluids. *Carbon*, 2007, vol. 45, pp. 1583 – 1585.
  13. Irzhak V.I., Mezhevikovskiy S.M. Structural aspects of the formation of cross-linked polymers when cured oligomeric systems. *Russian chemical reviews*, 2009, vol. 78, no. 2, pp. 165 – 194.

*Статья поступила в редакцию 9.02.2015 г.*

**Мараховский Петр Сергеевич** — Федеральное государственное унитарное предприятие “Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов” (105005, Москва, ул. Радио, д. 17), инженер 1-категории, специалист в области теплофизических исследований, нанотехнологий и процессов теплообмена. E-mail: petr@bmstu@mail.ru.

**Кондрашов Станислав Владимирович** — Федеральное государственное унитарное предприятие “Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов” (105005, Москва, ул. Радио, д. 17), кандидат физико-математических наук, заместитель начальника лаборатории, специалист в области нанотехнологий. E-mail: stasru\_59@mail.ru.

**Дьячкова Татьяна Петровна** — Тамбовский государственный технический университет (392000 Тамбовская обл., Тамбов, Советская ул., 116), кандидат химических наук, доцент, специалист в области химических технологий. E-mail: mashtatpetr@mail.ru.

**Гуревич Яков Михайлович** — Федеральное государственное унитарное предприятие “Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов” (105005, Москва, ул. Радио, д. 17), инженер, специалист в области химических технологий. E-mail: yashag86@list.ru.

**Майорова Ирина Андреевна** — Федеральное государственное унитарное предприятие “Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов” (105005, Москва, ул. Радио, д. 17), инженер 1-категории, специалист в области теплофизических исследований, нанотехнологий и процессов теплообмена. E-mail: irina.mayorova01@gmail.com.

**Шведкова Алевтина Кузьминична** — Федеральное государственное унитарное предприятие “Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов” (105005, Москва, ул. Радио, д. 17), ведущий инженер, специалист в области старения полимеров. E-mail: ashved1@yandex.ru.

**Валевин Евгений Олегович** — Федеральное государственное унитарное предприятие “Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов” (105005, Москва, ул. Радио, д. 17), инженер, специалист в области старения полимеров. E-mail: valevin\_evgeniy@mail.ru.

**Юрков Глеб Юрьевич** — Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН (119991, Москва, Ленинский пр. 49), доктор технических наук, доцент, ведущий научный сотрудник, специалист в области композиционных материалов. E-mail: gy\_yurkov@mail.ru.

## **Structurization and moisture absorption features of epoxy nanocomposites with carbon nanotubes**

**P. S. Marakhovskiy, S. V. Kondrashov, T. P. Dyachkova, Ya. M. Gurevich,  
I. A. Mayorova, A. K. Shvedkova, E. O. Valevin, G. Yu. Yurkov**

Studied the original and modified carbon nanotubes functionalized epoxy compositions cured with different temperature-time mode by thermal analysis methods. In circumstances where a formed network is not uniform, with a large cycle numbers and, consequently, characterized by a wide spectrum of different structural elements of segmental mobility modification of epoxy resins yields meshes with fewer defects. In this case, the water sorption of the modified samples is lower compared with the nature matrix. In the case when the selected temperature-time mode provides less defective nets in the original sample, the moisture absorption of the modified sample is greater compared to baseline. It was shown that the mechanism of plasticizing functionalized carbon nanotubes modified binders in moisture sorption depends on the mode of curing differs from that of the initial plasticization of samples and requires further investigation.

**Key words:** carbon nanotubes, aging, nanocomposite, thermal properties.

---

**Marakhovskiy Petr** — Federal state unitary enterprise “All-Russian scientific research institute of aviation materials” (17 Radio str., Moscow, 105005, RF), 1-st degree engineer, specialist in thermal properties researching, nanotechnology and heat transfer. E-mail: petr@bmstu@mail.ru.

**Kondrashov Stanislav** — Federal state unitary enterprise “All-Russian scientific research institute of aviation materials” (17 Radio str., Moscow, 105005, RF), PhD (phys.-math.), deputy head of laboratory, specialist in nanotechnology. E-mail: stasru\_59@mail.ru.

**Dyachkova Tatiana** — Tambov State Technical University (106 Sovetskaya str., Tambov 392000 Russia), PhD (chem.), associate professor, specialist in chemical technology. E-mail: mashtatpetr@mail.ru.

**Gurevich Yakov** — Federal state unitary enterprise “All-Russian scientific research institute of aviation materials” (17 Radio str., Moscow, 105005, RF), engineer, specialist in chemical technology. E-mail: yashag86@list.ru.

**Mayorova Irina** — Federal state unitary enterprise “All-Russian scientific research institute of aviation materials” (17 Radio str., Moscow, 105005, RF), 1-st degree engineer, specialist in thermal properties researching, nanotechnology and heat transfer. E-mail: irina.a.mayorova@gmail.com.

**Shvedkova Alevtina** — Federal state unitary enterprise “All-Russian scientific research institute of aviation materials” (17 Radio str., Moscow, 105005, RF), chief engineer, specialist in polymers aging. E-mail: ashved1@yandex.ru.

**Valevin Evgeniy** — Federal state unitary enterprise “All-Russian scientific research institute of aviation materials” (17 Radio str., Moscow, 105005, RF), engineer, specialist in polymers aging. E-mail: valevin\_evgeniy@mail.ru.

**Yurkov Gleb** — Institute of metallurgy and materials RAS (17 Radio str., Moscow, 105005, RF), Dr.Sci, associate professor, leading scientist, specialist in composite materials. E-mail: gy\_yurkov@mail.ru.