

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ И ЕЕ НАПОЛНЕНИЯ НАНОЧАСТИЦАМИ ЖЕЛЕЗА, АЛЮМИНИЯ И ИХ ОКСИДОВ НА ЭНТАЛЬПИЮ ОТВЕРЖДЕНИЯ МЕТАФЕНИЛЕНДИАМИНОМ

© К. О. Ильинова¹, А. П. Сафронов^{1,2}, И. В. Бекетов^{1,2}

¹ Уральский федеральный университет,
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

² Институт электрофизики УрО РАН,
620216, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 106
E-mail: ksenyailinova@mail.ru

Поступила в Редакцию 27 апреля 2021 г.

После доработки 12 августа 2021 г.

Принята к публикации 8 сентября 2021 г.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследован процесс отверждения метафенилендиамином эпоксидных смол торговых марок ЭД-20, ДЭГ-1, КДА-2, ПФ-3А при разном соотношении отвердитель/смола. Показано, что значение энтальпии сшивания линейно возрастает с ростом содержания метафенилендиамина до достижения стехиометрического соотношения между аминными и эпоксидными группами, после чего перестает изменяться. Определено значение энтальпии элементарной стадии реакции между эпоксидной и аминной группами. Энтальпия отверждения в стехиометрическом и сверхстехиометрическом соотношении отвердитель/смола пропорциональна эпоксидному числу смолы, что может быть использовано для его определения в конкретных технологических системах. Изучено влияние добавки наноразмерных наполнителей: наночастиц Fe, FeO_x, Al, Al₂O₃ — на процесс отверждения наполненных полимерных эпоксидных композитов на основе ЭД-20. Установлено, что тепловой эффект отверждения не зависит от присутствия в композитах наночастиц наполнителя. В то же время введение наночастиц снижает значения температуры начала, максимума и окончания реакции отверждения, т. е. активизирует процесс сшивания. Ускорение реакции происходит тем в большей степени, чем выше значение удельной поверхности наночастиц.

Ключевые слова: эпоксидная смола; композит; эпоксидное число; дифференциальная сканирующая калориметрия; наночастицы

DOI: 10.31857/S0044461821080089

В основе получения эпоксидных композитов лежит химическая реакция сшивания жидких олигомерных смол отвердителями аминной или кислотной природы. Формирование сетчатой полимерной структуры в присутствии армирующих материалов и наполнителей, вводимых в олигомер до его отверждения, обеспечивает хорошую адгезию к металлам, механическую прочность, химическую стойкость, высокие диэлектрические свойства эпоксидных композитов, обуславливает вариабельность их свойств и в конечном счете определяет широкое разнообразие областей их практического использования [1, 2].

Химические реакции, лежащие в основе процесса отверждения эпоксидных смол, хорошо известны [3–5]. В то же время химический состав эпоксидных смол и отвердителей непрерывно модифицируется, применяются новые армирующие материалы и наполнители, на рынок выводятся новые продукты. Это обуславливает необходимость исследований процесса сшивания в перспективных конкретных системах. Одним из наиболее информативных методов исследования отверждения эпоксидных композитов является метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) [6]. Данный метод позволяет

регистрировать как общий тепловой эффект реакции сшивания, так и кинетику этого процесса в зависимости от температуры. Метод ДСК также позволяет характеризовать релаксационные свойства отвержденных композитов, в частности температуру стеклования шитой полимерной матрицы [6].

В литературе имеется значительное число работ, посвященных исследованию кинетики сшивания эпоксидных олигомеров методом ДСК [7–11]. Показано, что эффект отверждения носит сильно-экзотермический характер, и на термограмме регистрируется пик, максимум которого соответствует максимуму тепловыделения. Положение этого максимума по оси температур и его форма обусловлены кинетическими особенностями протекания реакции сшивания, наличием и продолжительностью различных стадий этого процесса. Энергия активации реакции сшивания не является постоянной величиной, а зависит от степени конверсии, что свидетельствует об автокаталитическом характере процесса. В литературе подробно разобраны способы обработки термограмм отверждения, позволяющие получать информацию о кинетических особенностях процесса отверждения [12–16].

В частности, в работе [17] методом ДСК была исследована кинетика отверждения эпоксидного клея и предложена трехстадийная кинетическая модель отверждения, включающая как экзотермические, так и эндотермические процессы. Кинетические закономерности тепловыделения при реакции отверждения смол на основе эпоксидированных полимеров природного происхождения исследовали в работах [18]. В работах [19–21] методом ДСК исследовали кинетику отверждения различных химически модифицированных смол, в том числе и на основе смесей эпоксидных смол с синтетическими, природными полимерами, продуктами вторичной переработки полимерных материалов.

В то же время термодинамика и кинетика отверждения эпоксидных смол в присутствии наночастиц различной природы исследована в меньшей степени. Известно, что свойства композитов в значительной степени зависят от размера частиц наполнителя, и при переходе к наноразмерным наполнителям происходит резкое изменение свойств композиционного материала [22]. Основным направлением исследований таких композитов является анализ их механических свойств [23] и температуры стеклования [24, 25]. Учитывая влияние, которое наноразмерные частицы наполнителя оказывают на механические и релаксационные свойства эпоксидных композитов, уместно поставить вопрос о влиянии развитой актив-

ной поверхности частиц на термодинамику и кинетику процесса отверждения наполненных эпоксидных композитов. Вопрос о том, в какой мере это влияние является универсальным, а в какой мере определяется свойствами конкретных систем, может быть прояснен только накоплением экспериментальных данных. В основе реакции отверждения лежит экзотермическая реакция эпоксидных групп смолы с молекулами отвердителя. Интенсивность тепловыделения в ходе этой реакции зависит от содержания эпоксидных групп в составе смолы, которое характеризуют эпоксидным числом. В связи с этим в прикладном аспекте влияние активной поверхности частиц может выражаться в изменении эпоксидного числа смолы.

Цель работы — изучение эпоксидных композитов методом ДСК с целью количественного определения эпоксидного числа в композитах на основе промышленных эпоксидных смол различного состава и выяснение влияния наноразмерных наполнителей: металлического железа и алюминия, а также их оксидов — на тепловые эффекты отверждения композитов.

Экспериментальная часть

Объектами исследования являлись промышленные эпоксидные смолы (ЭС) следующих марок: ЭД-20 (АО «Химэкс Лимитед»), ДЭГ-1 (АО «Химэкс Лимитед»), КДА-2 (АО «Химэкс Лимитед»), ПЭФ-3а (ОАО «Казанский завод синтетического каучука»), характеризующиеся разными значениями эпоксидного числа (ЭЧ). Смола ЭД-20 является продуктом конденсации бисфенола А и эпихлоргидрина, смола ДЭГ-1 представляет собой диглицидиловый эфир диэтиленгликоля, смолы КДА-2 и ПЭФ-3А являются модифицированными вариантами ЭД-20. В случае КДА-2 в качестве модифицирующей добавки введена смола ДЭГ-1, а в случае ПЭФ-3А для модификации использован политетрагидрофуран. Методом кислотно-основного титрования (ГОСТ 12497–78. Пластмассы. Методы определения эпоксидных групп) были определены значения эпоксидного числа использованных смол (табл. 1). В качестве отвердителя эпоксидной смолы использовали метафенилендиамин (МФА) (Pharmaffiliates Analytics & Synthetics), он удобен тем, что представляет собой индивидуальное соединение стехиометрического строения и отверждение им эпоксидных смол происходит при повышенной температуре, что удобно для исследования методом ДСК. Также был использован пластификатор дибutilфталат (ДБФ) (ООО «Уральский Завод Пластификаторов») для расширения диапазона значений эпоксидного числа.

Таблица 1
Эпоксидное число промышленных эпоксидных смол разного состава

Марка эпоксидной смолы	Эпоксидное число по нормативным документам, %	Эпоксидное число, полученное методом кислотно-основного титрования, %
ЭД-20	20.0–22.5	23.0
ДЭГ-1	26.0	25.2
КДА-2	22.0	23.6
ПЭФ-3а	6.0–7.5	6.4

В качестве наполнителей эпоксидных композитов использовали нанопорошки металлического железа, алюминия и их оксидов, синтезированные методом электрического взрыва. Метод заключается в испарении отрезка металлической проволоки высоковольтным электрическим разрядом с последующей конденсацией наночастиц в контролируемой газовой атмосфере. Использовали Al проволоку марки А7Е диаметром 0.4 мм и проволоку низкоуглеродистой стали марки Ст3 диаметром 0.4 мм. Конкретные детали метода получения частиц представлены в работах [26, 27].

Морфологические свойства порошков были исследованы методом электронной микроскопии на просвечивающем микроскопе JEOL JEM2100 (рис. 1). Обнаружено, что порошки состоят из частиц правильной сферической формы, что обусловлено условиями их конденсации из паров в процессе синтеза.

Фазовый состав нанопорошков (табл. 2) был определен методом рентгенофазового анализа с использованием дифрактометра Bruker D8 DISCOVER в медном излучении с графитовым монохроматором на дифрагированном луче. Обработка выполнена с использованием программы TOPAS 2.1 с ритвельдов-

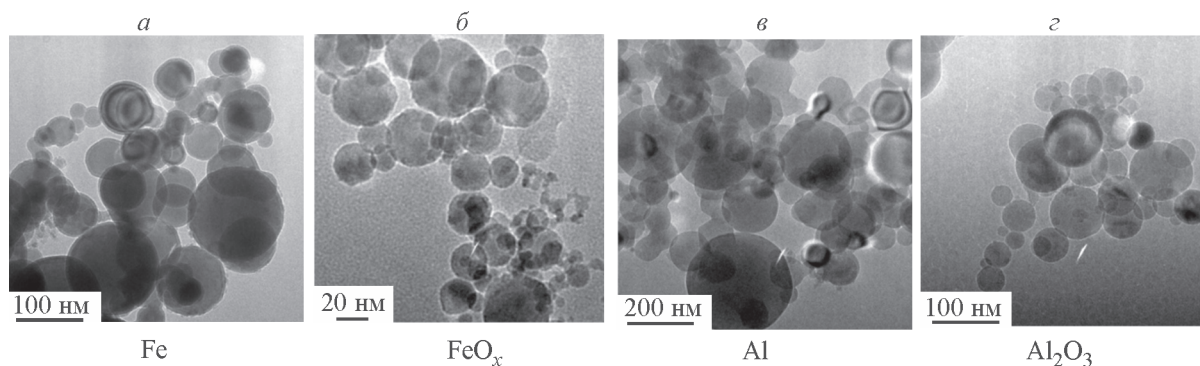


Рис. 1. Электронные микрофотографии наночастиц наполнителей.

Таблица 2
Характеристики дисперсности и фазового состава нанопорошков

Наполнитель	Удельная площадь поверхности, м ² ·г ⁻¹	Средневзвешенный размер частиц, нм	Фазовый состав
Fe	9.0	97	α-Fe, кубическая: 91.04%, ОКР = 77 ± 3 нм γ-Fe, кубическая: 3.36%, ОКР = 32 ± 9 нм Fe ₃ O ₄ , магнетит: 5.6%, ОКР = 11 ± 3 нм
FeO _x	20.0	65	α-Fe ₂ O ₃ , ромбоэдрическая: 11.11%, ОКР = 50 ± 10 нм Fe ₃ O ₄ , кубическая: 88.89%, ОКР = 90 ± 5 нм
Al	18.1	109	Al, кубическая: 100%, ОКР = 109 ± 5 нм
Al ₂ O ₃	50.0	22	γ-Al ₂ O ₃ , кубическая: 20%, ОКР = 22 ± 3 нм δ-Al ₂ O ₃ , тетрагональная: 80%, ОКР = 22 ± 3 нм

ским уточнением параметров. Удельная поверхность нанопорошков была определена методом низкотемпературной сорбции азота с использованием анализатора Micromeritics TriStar3000.

Экспериментальные исследования процессов отверждения и стеклования эпоксидных композитов проведены методом ДСК с использованием калориметра SETARAM DSC-131 (SETARAM INSTRUMENTATION). При исследовании отверждения использовали режим линейного нагрева от 25 до 250°C со скоростью 2 град·мин⁻¹. При определении температуры стеклования использовали режим линейного нагрева от 0 до 250°C со скоростью 5 град·мин⁻¹.

Для исследования энтальпии отверждения эпоксидных смол с разным значением эпоксидного числа в зависимости от соотношения с отвердителем навеску метафенилдиамин (~50 мг) предварительно расплавляли на стеклянной подложке и смешивали шпателем при комнатной температуре с навеской смолы, взятой в соотношении ЭС:МФДА от 16:1 до 3:1.

Для изучения влияния наполнителей на процесс сшивания эпоксидных смол и релаксационных процессов, протекающих в отвержденных композитах, использовали эпоксидную смолу ЭД-20, которую смешивали с отвердителем метафенилдиамином в соотношении 5:1 по методике, описанной выше, после чего в смолу вводили нанопорошки наполнителей: Fe, Al, FeO_x, Al₂O₃ — в соотношении 5–40% наполнителя от массы смолы. Приготовленную смесь тщательно перемешивали на стеклянной подложке шпателем при комнатной температуре.

Обсуждение результатов

Для разработки количественной методики оценки эпоксидного числа смол разного химического состава и композитов на их основе методом ДСК были измерены значения энтальпии отверждения ненаполненных эпоксидных смол с разным значением эпоксидного числа при разном соотношении ЭС/отвердитель. На термограммах отверждения (рис. 2) регистрируется пик, отвечающий протеканию химической реакции. Реакция в заметной степени начинается при 70°C и заканчивается при 150°C, максимум тепловыделения приходится на 110°C. Площадь под экзотермическим пиком отвечает энтальпии реакции отверждения. Аналогичные термограммы были получены для всех смол и соотношений ЭС/МФДА.

При содержании МФДА менее 0.15 энтальпия отверждения линейно возрастает по абсолютной величине, а затем выходит на насыщение (рис. 3). Данный эффект наблюдается для всех смол, кроме ПЭФ-3а. Значения теплового эффекта реакции сшивания смолы ПЭФ-3а остаются на одном уровне независимо от увеличения весовой доли отвердителя.

На зависимости (рис. 3) наличие общей наклонной линии, положение которой не зависит от марки смолы, связано с тем, что во всех случаях при отверждении происходит одна и та же реакция между эпоксидной группой ЭС и аминной группой МФДА. При малом содержании МФДА не все эпоксидные группы вступают в реакцию, и их число увеличивается по мере увеличения доли МФДА, следовательно, энтальпия отверждения пропорционально увеличивается.

Величина энтальпии реакции сшивания в расчете на 1 г добавленного отвердителя была рассчитана на

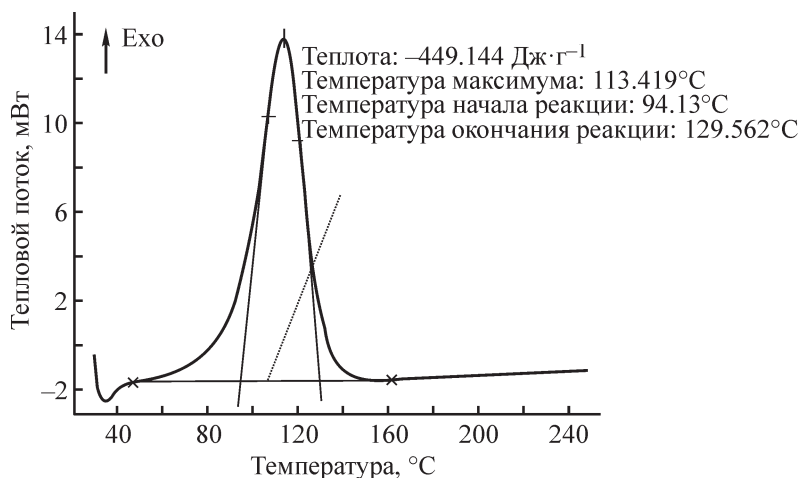


Рис. 2. Термограмма отверждения эпоксидной смолы ЭД-20 с помощью метафенилдиамин в соотношении 5:1. Прямые линии под пиком — интерполированные значения температуры начала и окончания реакции.

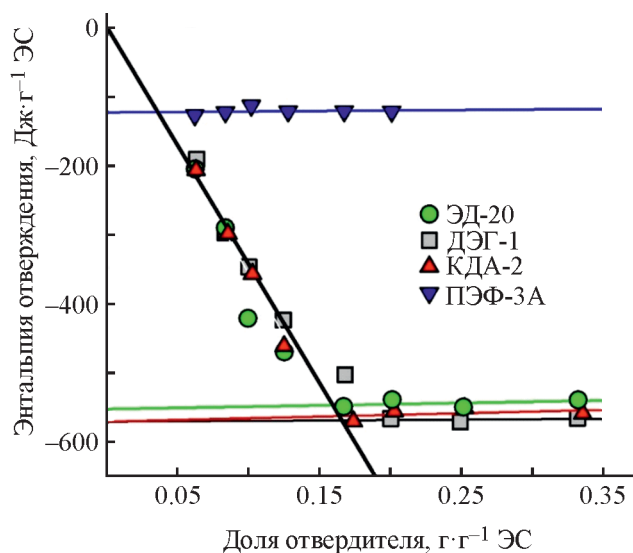


Рис. 3. Энтальпия отверждения в расчете на 1 г смолы для промышленных эпоксидных смол ЭД-20, ДЭГ-1, КДА-2, ПЭФ-3А в зависимости от весовой доли отвердителя — метafenиленамина по отношению к смоле.

основании уравнения линейной регрессии общей наклонной линии (рис. 3). Она составила $-3438 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$. Мольное значение энтальпии отверждения, рассчитанное с учетом молярной массы МФДА, составило $-371.8 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ отвердителя. Одна молекула МФДА может взаимодействовать с четырьмя эпоксидными группами, поэтому изменение энтальпии в элементарном акте реакции с участием одной эпоксидной группы составило $-92.9 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Эта величина представляет собой среднее мольное значение энтальпии химической реакции между аминной группой МФДА и эпоксидной группой смолы.

В то время как наклонная линия, представленная на зависимости (рис. 3), является общей для всех смол, положение горизонтальных участков на этой зависимости различается. Их положение зависит от количества эпоксидных групп, принимающих участие в реакциях. Точка излома концентрационной зависимости отвечает стехиометрическому соотношению ЭС/МФДА. Чем меньше эпоксидных групп в смоле, тем выше находится горизонтальный участок, тем меньше стехиометрическое количество отвердителя, требуемое для реакции сшивания.

Поскольку положение горизонтального участка (рис. 3) зависит от содержания эпоксидных групп, значение энтальпии сшивания на этой линии можно связать с ее эпоксидным числом. Для этого получим зависимость значений энтальпии отверждения, отвечающих горизонтальным линиям, от эпоксидного числа. Для трех исследованных эпоксидных смол

эпоксидное число составляет около 20% (табл. 1) и лишь для ПЭФ-3А оно существенно меньше. Для расширения диапазона значений эпоксидного числа было исследовано отверждение модельных систем ЭД-20/ДБФ при содержании ДБФ от 5 до 70%. Пластификатор ДБФ не участвует в реакции сшивания и лишь разбавляет эпоксидную смолу, уменьшая содержание эпоксидных групп и пропорционально понижая эпоксидное число.

Энтальпия отверждения смесей ЭД-20/ДБФ была определена методом ДСК при содержании отвердителя МФДА в соотношении 1:5 по отношению к смеси. Данное соотношение превышает стехиометрическое, что гарантирует полное участие эпоксидных групп смолы в реакции с амином. Как для промышленных смол, так и для модельных смесей ЭД-20/ДБФ с переменным эпоксидным числом его значения подчиняются единой линейной зависимости от энтальпии отверждения (рис. 4). Наклон этой прямой позволяет получить уравнение количественной зависимости эпоксидного числа смолы от теплового эффекта реакции отверждения с помощью МФДА:

$$\text{ЭЧ} = -0.0426\Delta H, \quad (1)$$

где ΔH — энтальпия отверждения смолы ($\text{Дж}\cdot\text{г}^{-1}$).

Уравнение (1) в дальнейшем было использовано для экспериментальной оценки эпоксидного числа в композитах, наполненных наночастицами металлов — Fe, Al и их оксидов (FeO_x , Al_2O_3). В качестве полимерной основы композитов использовалась смола ЭД-20, поскольку она входит в состав большинства промышленных эпоксидных смол и композитов.

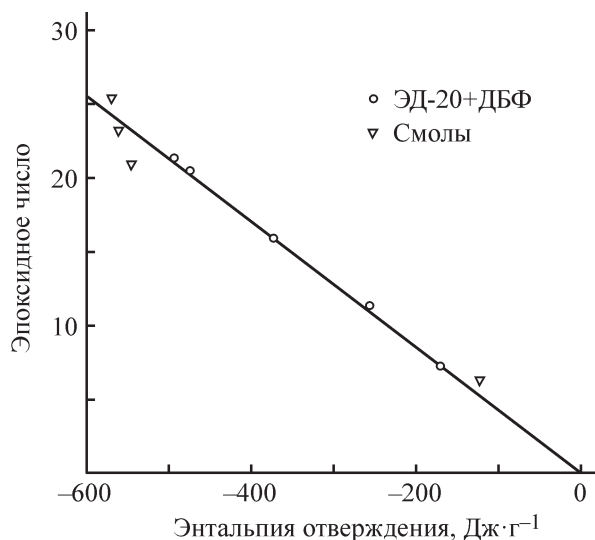


Рис. 4. Корреляционная зависимость эпоксидного числа смолы от теплового эффекта реакции отверждения.

Термограммы ДСК для процесса отверждения наполненных композитов имели вид, аналогичный представленному на рис. 2 для ненаполненной смолы. Интегрированием соответствующих термограмм была определена энтальпия отверждения композитов, содержащих от 5 до 40% наночастиц по массе, и рассчитаны значения энтальпии отверждения в расчете на 1 г эпоксидной смолы в составе композита. В то время как энтальпия отверждения композита линейно уменьшалась по абсолютной величине по мере увеличения содержания наполнителя, расчетное значение на 1 г эпоксидной смолы практически не зависело от содержания наполнителя. Поэтому значения энтальпии отверждения в расчете на 1 г смолы были усреднены для композитов с разным содержанием наночастиц (табл. 3).

Значения энтальпии сшивания смолы в составе композитов, содержащих наночастицы Fe, FeO_x, Al, Al₂O₃, в пределах приведенной погрешности совпадают со значениями энтальпии сшивания индивидуальной смолы ЭД-20 (табл. 3). Таким образом, присутствие наночастиц Fe, FeO_x, Al, Al₂O₃ в составе композита не влияет на тепловой эффект реакции отверждения полимерной матрицы смолы. Это позволяет сделать вывод о том, что введение в смолу наночастиц с развитой активной поверхностью не уменьшает содержания эпоксидных групп, способных участвовать в реакции сшивания. В более наглядной форме об этом свидетельствуют расчетные значения эпоксидного числа, полученные на основе измеренных значений энтальпии сшивания с использованием уравнения (1) (табл. 3).

Значения эпоксидного числа смолы в составе всех исследованных композитов в пределах погрешности совпадают со значениями эпоксидного числа индивидуальной смолы ЭД-20. Рассчитанное среднее значение по всей выборке композитов с хорошей точностью равно значению эпоксидного числа индивидуальной смолы. Таким образом, наночастицы Fe,

FeO_x, Al, Al₂O₃ не влияют на эпоксидное число смолы в составе композита. При этом следует отметить, что данные табл. 3 относятся к смоле в составе композита, но не к композиту в целом. Следовательно, при технологическом расчете количества отвердителя для композита его эпоксидное число нужно уменьшать пропорционально массовой доле смолы в композите.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что тепловой эффект отверждения для композитов, наполненных Fe, FeO_x, Al, Al₂O₃, остается тем же, что и для индивидуальной смолы, и не зависит от присутствия в композитах наночастиц наполнителя.

Рассмотрим влияние наночастиц на кинетику процесса отверждения на основании значений температуры начала реакции отверждения, ее окончания и температуры, отвечающей максимуму тепловыделения при сшивании наполненных композитов.

Введение наночастиц приводит к снижению всех характерных температур процесса отверждения (рис. 5). Наибольшее влияние введение наночастиц оказывает на температуру начала реакции сшивания. Так, максимальное понижение температуры начала реакции было зарегистрировано для композита, содержавшего 40% наночастиц Al₂O₃, — оно составило около 60°C. В меньшей степени понизилась температура максимума тепловыделения — для того же композита она уменьшилась приблизительно на 20°C. Совсем незначительно изменилось значение температуры окончания реакции — для того же композита она снизилась лишь на 10°C. Это показывает, что введение наночастиц приводит к активации реакции сшивания, причем наибольшее влияние проявляется на ранних, начальных стадиях процесса. Это, по-видимому, можно трактовать как проявление каталитического действия наночастиц на реакцию отверждения.

Каталитическое действие композитов, содержащих наночастицы разной природы, по отношению к реакции сшивания эпоксидного композита усиливается в ряду Fe–Al–FeO_x–Al₂O₃. В этом же ряду воз-

Таблица 3

Энтальпия сшивания эпоксидных композитов и значения их эпоксидных чисел

Наполнитель	Содержание наночастиц, %	ΔH , Дж·г ⁻¹ смолы	Эпоксидное число смолы в композите
Нет	0	-539.4 ± 5.9	23.2 ± 0.3
Fe	от 5 до 40	-526.0 ± 16.1	22.4 ± 0.7
FeO _x	от 5 до 40	-555.6 ± 28.3	23.7 ± 1.2
Al	от 5 до 40	-535.7 ± 20.7	22.8 ± 0.9
Al ₂ O ₃	от 5 до 40	-535.3 ± 33.7	22.8 ± 1.4
	Среднее	-539.5 ± 11.2	23.0 ± 0.5

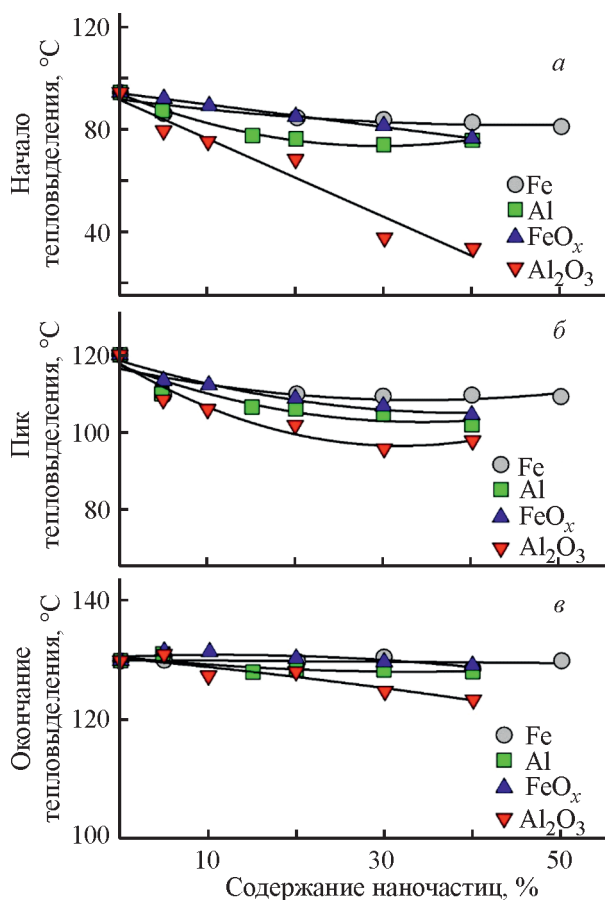


Рис. 5. Влияние содержания наночастиц в композите на температурные параметры процесса сшивания.

а — температура начала реакции, б — температура максимума тепловыделения, в — температура окончания реакции.

растает удельная поверхность наночастиц (табл. 2). Можно предположить, что активирующее действие наночастиц связано с адсорбционными процессами на их поверхности, которые, вероятно, понижают активационный барьер реакции взаимодействия эпоксидных и аминных групп.

Выводы

Отверждение эпоксидной смолы с помощью метатетраэтиламина сопровождается экзотермическим тепловым эффектом в интервале температур 40–180°C, который зависит от соотношения отвердитель/смола. Энтальпия элементарного акта химической реакции между эпоксидной смолой и аминной группой метатетраэтиламина составляет 92.9 кДж·моль⁻¹.

Наночастицы Fe, FeO_x, Al, Al₂O₃, полученные методом электрического взрыва проволоки, не влияют на термодинамику процесса отверждения, т. е. энтальпия отверждения эпоксидной смолы в составе

композита с наночастицами не изменяется. Это позволяет использовать для практических технологических расчетов рецептур значение эпоксидного числа индивидуальной смолы с учетом поправки на ее содержание в композите. В то же время введение наночастиц снижает значения температуры начала, максимума и окончания реакции отверждения, т. е. активизирует процесс сшивания. Ускорение реакции происходит тем в большей степени, чем выше значение удельной поверхности наночастиц.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 20-12-00031.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Ильинова Ксения Олеговна,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7459-6121>
Сафронов Александр Петрович, д.ф.-м.н., проф.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0725-7015>
Бекетов Игорь Валентинович, к.т.н., доцент,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8310-9324>

Список литературы

- [1] Чернин И. З., Смехов Ф. М., Жердев Ю. В. Эпоксидные полимеры и композиции. М.: Химия, 1982. С. 9–55.
- [2] Petrova A. P., Lukina N. F., Isaev A. Yu. Epoxy adhesives and their application // Polym. Sci. Ser. D. 2020. V. 13. N 3. P. 245–249. <https://doi.org/10.1134/S1995421220030132>
- [3] Мошинский Л. Я. Эпоксидные смолы и отвердители. Тель-Авив: Аркадия пресс Лтд, 1995. С. 204–225.
- [4] Katon T., Furukawa H. Curing mechanisms and mechanical properties of cured epoxy resins // Adv. Polym. Sci. 1986. V. 80. P. 173–202. https://doi.org/10.1007/3-540-16423-5_15
- [5] Голубенкова Л. И., Коварская Б. М., Левантовская И. И., Акутин М. С. О механизме отверждения эпоксидных смол аминами // Высокомолекуляр. соединения. 1959. Т. 1. № 1. С. 103–108.
- [6] Бернштейн В. А., Егоров В. М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1990. С. 221–236.
- [7] Чуднов И. В., Ахметова Э. Ш., Малышева Г. В. Особенности исследования гибридных полимерных

- связующих методами дифференциальной сканирующей калориметрии // *Материаловедение*. 2013. № 5. С. 22–25.
- [8] *Thanki J. D., Parsania P. H.* Dynamic DSC curing kinetics and thermogravimetric study of epoxy resin of 9,9-bis(4-hydroxyphenyl)anthrone-10 // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2017. V. 130. N 3. P. 2145–2156. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6761-y>
- [9] *Macan J., Brnardi I., Ivankovi M., Mencer H. J.* DSC study of cure kinetics of Dgeba-based epoxy resin with poly(oxypopylene) diamine // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2005. V. 81, N 2. P. 369–373. <https://doi.org/10.1007/s10973-005-0794-3>
- [10] *Yilgör I., Yilgör E., Banthia A. K., Wilkes G. L., McGrath J. E.* A DSC kinetic study of the epoxy network system bisphenol-A diglycidylether-bis(4-aminocyclohexyl) methane // *Polym. Bull.* 1981. V. 4. N 6. P. 323–327. <https://doi.org/10.1007/BF00257695>
- [11] *Jianhua H., Jiye S., Jianqing Z., Zhen T.* Isothermal curing kinetics of a flame retardant epoxy resin containing DOPO investigated by DSC and rheology // *Thermochim. Acta.* 2016. V. 631. P. 56–63. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2016.02.010>
- [12] *Vyazovkin S., Sbirrazzuoli N.* Mechanism and kinetics of epoxy-amine cure studied by differential scanning calorimetry // *Macromolecules.* 1996. V. 29. N 6. P. 1867–1873. <https://doi.org/10.1021/ma951162w>
- [13] *Browna M. E., Maciejewski M., Vyazovkin S., Nomen R., Sempere J., Burnham A., Opfermann J., Strey R., Anderson H. L., Kemmler A., Keuleers R., Janssens J., Desseyn H. O., Chao-Rui Li, Tong B. Tang, Roduit B., Malek J., Mitsuhashi T.* Computational aspects of kinetic analysis. Part A: The ICTAC kinetics project-data, methods and results // *Thermochim. Acta.* 2000. V. 355. P. 125–143. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(00\)00443-3](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(00)00443-3)
- [14] *Vyazovkin S.* Computational aspects of kinetic analysis. Part C. The ICTAC Kinetics Project – the light at the end of the tunnel? // *Thermochim. Acta.* 2000. V. 355. P. 155–163. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(00\)00445-7](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(00)00445-7)
- [15] *Vyazovkin S., Burnham A. K., Criado J. M., Perez-Maqueda L. A., Popescu C., Sbirrazzuoli N.* ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis // *Thermochim. Acta.* 2011. V. 520. P. 1–19. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.03.034>
- [16] *Zhao H., Gao J., Li Y., Shen S.* Curing kinetics and thermal property characterization of bisphenol-F epoxy resin and MeTHPA system // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2003. V. 74. N 1. P. 227–236. <https://doi.org/10.1023/A:1026346323733>
- [17] *Чуцкова Е. Ю., Алексашин В. М., Баринов Д. Я., Дементьева Л. А.* Опыт применения дифференциальной сканирующей калориметрии для исследования кинетических закономерностей отверждения эпоксидного клея ВК-36Р // *Тр. ВИАМ*. 2015. № 1. С. 63–70. <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2015-0-1-12-12>
- [18] *Shnawa H. A.* Curing and thermal properties of tannin-based epoxy and its blends with commercial epoxy resin // *Polym. Bull.* 2021. V. 78. N 4. P. 1925–1940. <https://doi.org/10.1007/s00289-020-03192-6>
- [19] *Wei B., Song S., Cao H.* Strengthening of basalt fibers with nano-SiO₂-epoxy composite coating // *Mater. Design.* 2011. V. 32. N 8–9. P. 4180–4186. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2011.04.041>
- [20] *Kang S., Hong S., Choe C. R., Park M., Rim S., Kim J.* Preparation and characterization of epoxy composites filled with functionalized nanosilica particles obtained via sol-gel process // *Polymer.* 2001. V. 42. N 3. P. 879–887. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00392-X](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00392-X)
- [21] *Wang S., Lai Y., Yu Y., Di M., Shi J.* Effect of enzymatically hydrolyzed lignin on the curing characteristics of epoxy resin/polyamine blends // *Bio Resources.* 2017. V. 12, N 4. P. 7793–7806. <https://doi.org/10.15376/biores.12.4.7793-7806>
- [22] *Гусев А. И.* Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Наука, 2009. С. 321–364.
- [23] *Богданова Л. М., Кузуб Л. И., Джавадян Э. А., Торбов В. И., Дрёмова Н. Н., Помогайло А. Д.* Механические свойства эпоксидных композитов на основе наночастиц серебра, синтезированных in situ // *Высокомолекуляр. соединения*. 2014. Т. 56. № 3. С. 289–295. <http://doi.org/10.7868/S2308112014030031> [*Bogdanova L. M., Kuzub L. I., Dzhavadyan E. A., Torbov V. I., Dremova N. N., Pomogailo A. D.* Mechanical properties of epoxy composites based on silver nanoparticles formed in situ. // *Polym. Sci. Ser. A.* 2014. V. 56. N 3. P. 304–310. <https://doi.org/10.1134/S0965545X14030031>].
- [24] *Ou C.-F., Shiu M.-C.* Preparation and characterisation of epoxy composites filled with silica nanoparticles // *Polym. Polym. Compos.* 2008. V. 16. N 7. P. 465–470. <http://doi.org/10.1177/096739110801600708>
- [25] *Macan J., Paljar K., Burmas B., Spehar G., Leskovic M., Gajovic A.* Epoxy-matrix composites filled with surface-modified SiO₂ nanoparticles // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2017. V. 127. N 1. P. 399–408. <https://doi.org/10.1007/s10973-016-5976-7>
- [26] *Kotov Yu. A.* Electric explosion of wires as a method for preparation of nanopowders // *J. Nanopart. Res.* 2003. V. 5. N 5–6. P. 539–550. <https://doi.org/10.1023/B:NANO.0000006069.45073.0b>
- [27] *Kurlyandskaya G. V., Bhagat S. M., Safronov A. P., Beketov I. V., Larranaga A.* Spherical magnetic nanoparticles fabricated by electric explosion of wire // *AIP Adv.* 2011. V. 1. N 4. <https://doi.org/10.1063/1.3657510>