

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВВЕДЕНИЯ ДОБАВОК
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ОКИСЛЕННОГО ГРАФИТА
НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ**

© А. С. Мостовой¹, А. В. Яковлев^{1,2}

¹ Энгельсский технологический институт (филиал)
Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю. А.,
413100, г. Энгельс, пл. Свободы, д. 17

² Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю. А.,
410054, г. Саратов, ул. Политехническая, д. 77

E-mail: Mostovoy19@rambler.ru

Поступила в Редакцию 31 января 2019 г.

После доработки 7 июля 2019 г.

Принята к публикации 20 августа 2019 г.

В результате проведенных исследований доказана возможность направленного регулирования эксплуатационных свойств эпоксидных композитов за счет использования малых добавок тонкодисперсного электрохимически окисленного графита. Выбрано рациональное содержание окисленного графита как структурирующей добавки в составе эпоксидной композиции (0.1 мас. ч.), обеспечивающей повышение изученного комплекса физико-механических свойств: на 18% возрастает изгибающее напряжение и на 31% повышается модуль упругости при изгибе, на 31% повышается прочность при сжатии, на 53% возрастают прочность и на 15% модуль упругости при растяжении, на 56% возрастает ударная вязкость. Установлено влияние окисленного графита на температуру саморазогрева образца при отверждении, что проявляется в увеличении продолжительности периода до начала саморазогрева с 104 до 146 мин и достижения максимальной температуры саморазогрева с 146 до 192–195 мин, при этом максимальная температура саморазогрева образца при отверждении практически не изменяется. Введение окисленного графита обеспечивает повышение термо-, теплостойкости и коэффициента теплопроводности эпоксидного композита.

Ключевые слова: эпоксидный олигомер; модификация; пластификатор; структурирующая добавка; электрохимически окисленный графит

DOI: 10.1134/S0044461819100141

В современном мире к различным материалам и получаемым из них изделиям постоянно повышаются требования к эксплуатационным свойствам, обеспечение которых возможно путем подбора сырьевых материалов и технологических параметров производства. Значительное изменение имеющихся

свойств и придание материалу новых характеристик возможно за счет введения модифицирующих добавок, которые наряду с эксплуатационными изменяют и технологические свойства, облегчая переработку материала в изделие при снижении производственных затрат [1, 2].

Современные эпоксидные композиты должны иметь оптимальное соотношение ингредиентов, что подразумевает исследование механизма протекания физико-химических процессов сшивания при введении в связующее различных модификаторов и наполнителей. Комбинирование или физико-химическая модификация различных материалов для создания эпоксидных композитов позволяет регулировать важнейшие свойства композитов, в которых оптимально сочетаются свойства компонентов. Введение пластификаторов обеспечивает эластичность полимерных материалов и изменяет их температуру стеклования [3, 4]. Скорректировать механические и физико-химические характеристики композитов позволяет введение наполнителей. Влияние наполнителя на свойства полимера определяется многими факторами: химической природой полимера и наполнителя, характером поверхности наполнителя, размером и формой его частиц, способностью к образованию собственных структур, изменением конформационного набора макромолекул и самой структуры полимера. При введении наполнителя для улучшения механических и физико-химических свойств композитов принято говорить об усиливающем действии наполнителя. Вводимые наполнители с различным количественным содержанием по-разному влияют на структуру полимеров [5–7].

Для придания полимерным композиционным материалам и изделиям из них повышенных функциональных характеристик используются различные модифицирующие добавки, например: графит, углеродные нанотрубки, терморасширенный графит, графен или оксиды металлов [8–13].

Несмотря на большое число работ, посвященных изучению влияния различных модифицирующих систем (в том числе углеродных), в настоящее время по-прежнему остаются недостаточно изучены вопросы, связанные с влиянием электрохимически окисленного графита на процессы структурообразования, структуру и эксплуатационные характеристики полимерных композиционных материалов, что и предопределяет направление исследования данной работы.

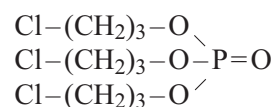
Целью работы являлось повышение показателей физико-химических и механических свойств эпоксидных композитов с применением тонкодисперсных частиц порошка электрохимически окисленного графита.

Экспериментальная часть

Разрабатывались составы на основе эпоксидной диановой смолы марки ЭД-20 (ГОСТ 10587–93). В ка-

честве отвердителя эпоксидного олигомера применялся отвердитель аминного типа – полиэтиленполиамин (ПЭПА) (ТУ 6-02-594–85), способный формировать трехмерную сетчатую структуру без нагрева.

Для пластификации эпоксидных композитов и придания им огнестойкости в работе использовали трихлорпропилфосфат (ТХПФ) производства Xuancheng City Trooyawn Refined Chemical Industry Co., Ltd (Китай) со степенью чистоты 95–99%:



Трихлорпропилфосфат — полный эфир ортофосфорной кислоты и хлорпропилового спирта с молекулярной массой 327.57. Данный продукт относится к антипиренам (содержание ингибиторов горения, %: фосфора — 9.4, хлора — 32.4), используемым для повышения огнезащитных свойств полимерных материалов. Среди основных достоинств данного вещества можно выделить следующие: низкая вязкость, хорошая термостойкость, устойчивость к гидролизу.

При термодеструкции композита наличие фосфора обеспечивает повышение выхода карбонизованных структур, которые являются физическим барьером для взаимодиффузии окислителя и горючих газов в зону горения, а также образующийся при пиролизе композиций хлор, попадая в газовую фазу, разбавляет горючие газы, снижая концентрационный предел воспламенения, что в целом снижает горючесть эпоксидного композита [14, 15].

В качестве структурирующей добавки применяли электрохимически окисленный графит (ОГ). ОГ получали электрохимическим окислением природного дисперсного графита с размером частиц <160 мкм в 58%-ной HNO_3 в гальваностатическом режиме при токе $I = 100 \text{ mA} \cdot \text{г}^{-1}$ графита с сообщением удельного количества электричества $Q = 400 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$, выбор параметров электрохимического окисления графита представлен в [16]. На следующем этапе проводили гидролиз синтезированного нитрата графита: реакционную смесь быстро разбавляли холодной дистиллированной водой ($T = 15\text{--}18^\circ\text{C}$) при перемешивании. Образцы выдерживали в воде в течение 15 мин. После разбавления твердую фазу отфильтровывали на воронке Бюхнера и промывали холодной дистиллированной водой до pH 5–7 промывных вод. Удельный расход воды на гидролиз нитрата графита составлял 100 мл, на промывку полученного окисленного графита — 500 мл H_2O в расчете на 1 г

продукта. Сушка гидролизованного нитрата графита до постоянного веса осуществлялась в сушильном шкафу при температуре $105 \pm 2^\circ\text{C}$. Размер частиц твердой фазы в водной суспензии находится в интервале 10^2 – 10^6 нм, доля ОГ размером 10^2 – 10^3 нм в суспензии составляет 5–10%. Взвешенную фракцию ОГ отделяли от основной фракции ОГ посредством декантирования.

В пластифицированный ТХПФ эпоксидный состав ОГ вводили в качестве модифицирующей добавки (0.01–1.0 мас. ч.). Для повышения равномерности распределения и препятствия агрегации частиц ОГ, а также активации его поверхности и связующего применялась ультразвуковая обработка состава. Параметры ультразвукового диспергирования эпоксидных композиций выбраны ранее [17]: частота УЗ — 22 ± 2 кГц, продолжительность — 60 мин.

Отверждение эпоксидной композиции осуществляли при комнатной температуре в течение 24 ± 1 ч с последующей ступенчатой термообработкой при $90 \pm 5^\circ\text{C}$ — 2 ч, $120 \pm 5^\circ\text{C}$ — 2 ч.

В качестве полимерной матрицы использован ранее разработанный состав, состоящий из 100 мас. ч. эпоксидной смолы марки ЭД-20, 40 мас. ч. трихлорпропилфосфата и 15 мас. ч. отвердителя — полиэтиленполиамина. ТХПФ выполняет одновременно функции и пластификатора, и замедлителя горения (антипирена). При этом достигается повышение вдвое значения изгибающего напряжения и в 3 раза возрастает ударная вязкость по сравнению с системой без ТХПФ, а показатель воспламеняемости — кислородный индекс (КИ) возрастает с 19 до 31 об%, что обеспечивает переход материала в класс трудновоспламеняемых [14].

В работе исследования выполнены с применением следующих методов:

— определение изгибающего напряжения и модуля упругости при изгибе [ISO 178:2010],

— определение прочности и модуля упругости при растяжении [ISO 527-2:2012];

— определение прочности при сжатии [ISO 604:2002];

— определение ударной вязкости [ISO 179-1:2010];

— определение теплостойкости по Вика [ISO 306:2004];

— изменение массы, скорости изменения массы и величин тепловых эффектов при нагреве образцов изучали с применением метода термогравиметрического анализа с использованием дериватографа фирмы MOM (Венгрия) марки Q-1500D, условия эксперимента: навеска — 100 мг, среда — воздух,

интервал нагрева — до 1000°C , скорость нагрева — 10 град·мин $^{-1}$, относительная ошибка не превышает 1%;

— исследование морфологии поверхности образцов проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan VEGA 3 SBH;

— определение теплопроводности и термического сопротивления проводили на приборе ИТП-МГ4 100, [ISO 22007-2: 2015];

— ИК-Фурье-спектроскопические исследования частиц наноструктурированного графита проводили на IRTracer-100 Shimadzu;

— рентгенофазовый анализ проводили на рентгеновском дифрактометре ARL X TRA;

— распределение частиц по размерам определяли методом лазерной дифракции на анализаторе Fritsch Analysette-22 Nanotech в интервале 0.01–1000 мкм, дисперсионной средой являлась вода;

— определение температуры саморазогрева образца при отверждении эпоксидной композиции проводили по методике, описанной в [4].

Обсуждение результатов

Фракционный состав применяемой для модификации эпоксидных композитов фракции ОГ характеризуется мономодальным распределением частиц в интервале 0.2–70 мкм с преобладанием частиц размерами 10–30 мкм (рис. 1).

Структура частиц ОГ представляет собой последовательность упорядоченных слоев, причем толщина отдельных слоев составляет менее 0.1 мкм (рис. 2, а, б).

На рентгенограмме ОГ установлено наличие интенсивного рефлекса ($2\theta = 27^\circ$), соответствующего фазе графита, а также уширенного интенсивного реф-

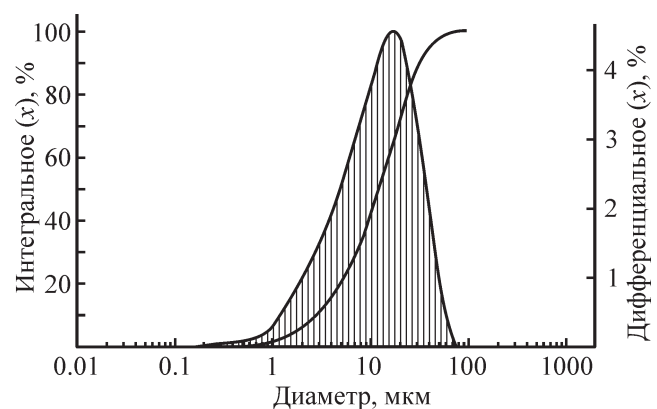


Рис. 1. Фракционный состав частиц окисленного графита.

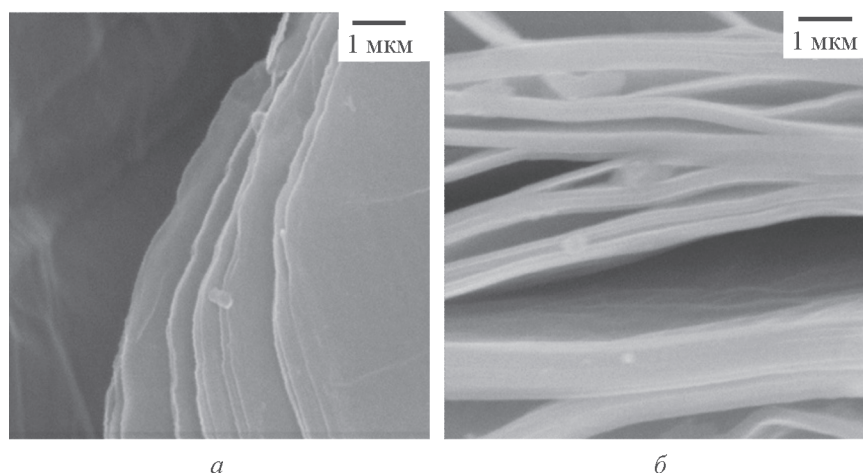


Рис. 2. SEM-Изображения слоистой структуры электрохимически окисленного графита (а, б).

лекса, характерного для оксида графена ($2\theta = 11.5^\circ$) (рис. 3), что соответствует межслоевому расстоянию 7.78 \AA , вычисленному по уравнению Брэгга, методика расчета представлена в [18], и позволяет классифицировать полученное соединение как многослойный оксид графена [19–21].

Серия сигналов на ИК-спектрах подтверждает наличие формы окисленного графена. Пик при 1627 см^{-1} обусловлен наличием sp^2 -гибридизации C=C в структуре графена. Пик при $\sim 2300 \text{ см}^{-1}$ соответствует пику поглощенных электрохимически окисленным графитом молекул CO_2 . Полоса между 1106 и 1005 см^{-1} соответствует C–O–C (эпоксигруппы). Полоса при 1384 см^{-1} представляет собой деформационное колебание карбоксильной группы.

Окисленный графит вводился в эпоксидную композицию в количестве 0.01 – 1.0 мас. ч.

Проведенные исследования показывают, что наиболее рациональным содержанием ОГ в качестве структурирующей добавки, обеспечивающей максимальные значения физико-механических характе-

ристик, является 0.1 мас. ч. (рис. 4–6), при этом на 18% возрастает изгибающее напряжение и на 31% повышается модуль упругости при изгибе, на 31% повышается прочность при сжатии, на 53% возрастают прочность и на 15% модуль упругости при растяжении, на 56% возрастает ударная вязкость по сравнению с эпоксидным композитом, не содержащим ОГ.

Структурирующее действие ОГ проявляется в эффекте малых добавок. Все известные полимеры микрогетерогенны и содержат как плотноупакованные, упорядоченные области, так и рыхлые более дефектные зоны, в которых локализуются малые добавки модификатора. Они, по всей вероятности, играют существенную структурно-модифицирующую роль, способствуют кинетически стимулированной доупорядоченности полимера и увеличивают подвижность проходных цепей, обеспечивая их более плотную упаковку [17].

С позиции энергетической концепции упрочнение эпоксидных композиций при введении ОГ происхо-

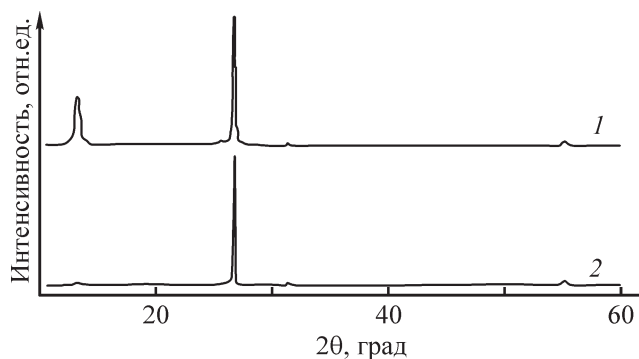


Рис. 3. Рентгенограмма порошка электрохимически окисленного графита (1), природного графита (2).

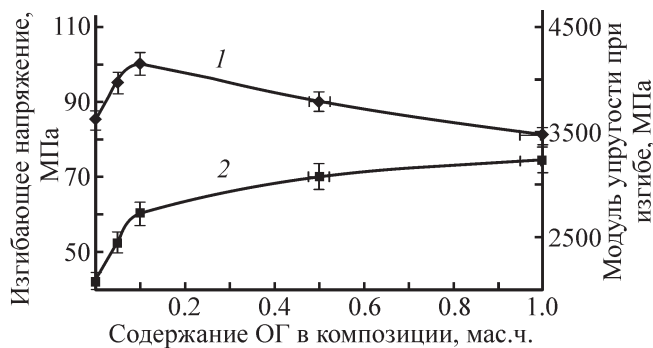


Рис. 4. Зависимость изгибающего напряжения (1) и модуля упругости при изгибе (2) эпоксидного композита от содержания окисленного графита в композиции.

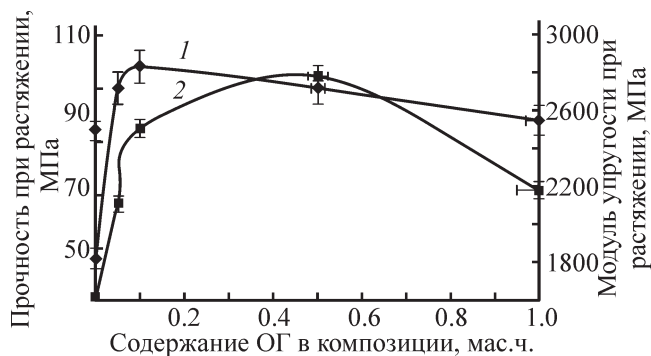


Рис. 5. Зависимость прочности (1) и модуля упругости при растяжении (2) эпоксидного композита от содержания окисленного графита в композиции.

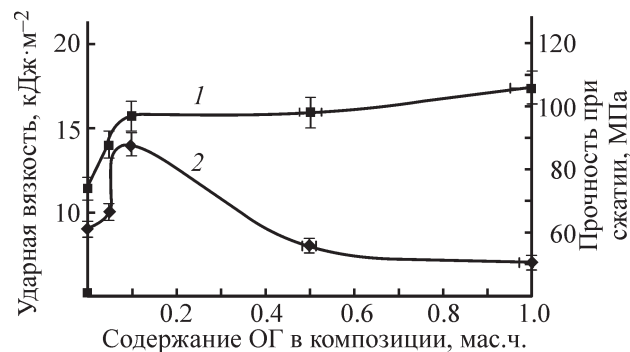


Рис. 6. Зависимость прочности при сжатии (1) и ударной вязкости (2) эпоксидного композита от содержания окисленного графита в композиции.

дит вследствие увеличения энергии, требующейся на разрушение материала, на величину энергии, затраченной на образование новой поверхности прохождения трещины, возникшей вследствие обтекания трещиной частиц ОГ, а также на удлинение фронта трещины [17].

По данным сканирующей электронной микроскопии введение в состав эпоксидной композиции ОГ сказывается на морфологии матрицы — в ней появляются слоистые структуры, образованные частицами ОГ (рис. 7), кроме того, при ультразвуковом воздействии на эпоксидную композицию удается равномерно распределить окисленный графит в составе композиции и избежать агрегации его частиц.

При оценке влияния модифицирующей добавки на сетчатые полимеры необходимо учитывать, что процесс отверждения происходит в присутствии развитой поверхности твердого материала (ОГ), способного влиять на кинетические характеристики реакции полимеризации при отверждении, а также на про-

цессы формирования фазовой структуры материала. Велика также роль адсорбционного взаимодействия компонентов олигомерного состава с твердой поверхностью ОГ [17].

Установлено влияние ОГ на температуру саморазогрева образца при отверждении, что проявляется в увеличении продолжительности периода до начала саморазогрева с 104 до 146 мин и достижения максимальной температуры саморазогрева с 146 до 192–195 мин, при этом максимальная температура саморазогрева образца при отверждении практически не изменяется (рис. 8).

Методом термогравиметрического анализа было установлено, что введение ОГ обеспечивает повышение термостойкости эпоксидных композитов на их основе. Это проявляется в смещении начала деструкции в область более высоких температур с 200 до 220°C, при этом отмечено также повышение выхода карбонизованных структур с 48 до 55%, которые являются физическим барьером для взаимодиф-

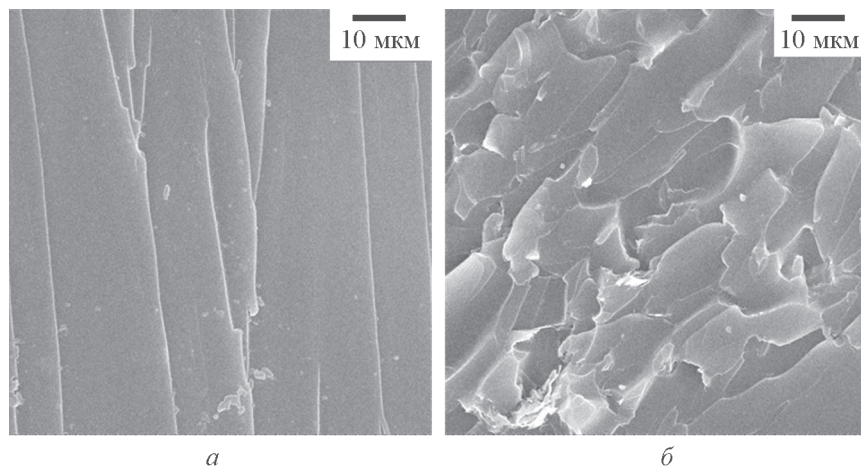


Рис. 7. Данные сканирующей электронной микроскопии поверхности разрушения эпоксидных композитов, не содержащих окисленный графит (а), содержащих 0.1 мас. ч. окисленного графита (б).

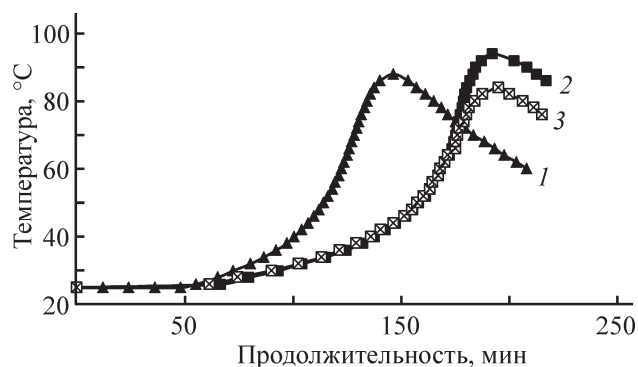


Рис. 8. Изменение температуры образца во времени при отверждении различных составов.

1 — 100 мас. ч. ЭД-20 + 40 мас. ч. трихлорпропилфосфата + 15 мас. ч. полиэтиленполиамин; 2 — 100 мас. ч. ЭД-20 + 40 мас. ч. трихлорпропилфосфата + 0.1 мас. ч. окисленного графита + 15 мас. ч. полиэтиленполиамин; 3 — 100 мас. ч. ЭД-20 + 40 мас. ч. трихлорпропилфосфата + 1.0 мас. ч. окисленного графита + 15 мас. ч. полиэтиленполиамин.

фузии окислителя и горючих газов в зону горения, что обеспечивает снижение горючести эпоксидного композита — потери массы при поджигании на воздухе снижаются с 2.3 до 1.5%, а показатель воспламеняемости — кислородный индекс повышается с 31 до 36 об%. Разработанные составы, модифицированные ОГ, не поддерживают горение на воздухе и относятся к классу трудновоспламеняемых материалов (табл. 1).

Введение малых добавок ОГ в эпоксидный композит обеспечивает повышение теплостойкости по Вика (табл. 1).

Теплопроводность компаундов, в частности, пропиточных и заливочных, применяемых в электротехническом и электронном оборудовании, является важной характеристикой. В большинстве случаев эпоксидные смолы обладают относительно малой теплопроводностью $\sim 0.1 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. Следовательно, при появлении местных нагревов эпоксидные мате-

Таблица 1

Физико-химические свойства эпоксидных композитов

Показатель	Состав композиции, мас. ч., отвержденной 15 мас. ч. ПЭПА			
	100ЭД-20 + 40ТХПФ	100ЭД-20 + 40ТХПФ + 0.1ОГ	100ЭД-20 + 40ТХПФ + 0.5ОГ	100ЭД-20 + 40ТХПФ + 1.0ОГ
Начальная температура основной стадии термоллиза $T_n, ^\circ\text{C}$	200	205	215	220
Конечная температура основной стадии термоллиза $T_k, ^\circ\text{C}$	380	380	390	395
Выход карбонизованных структур при T_k , мас%	48 (380°C)	49 (380°C)	52 (390°C)	55 (395°C)
Теплостойкость по Вика, °C	114	142	155	163
Потери массы при поджигании на воздухе, %	2.3	2.0	1.8	1.5
Кислородный индекс, об%	31	32	34	36

Таблица 2

Влияние введения окисленного графита на теплопроводность эпоксидных композиций

Состав композиции, мас. ч., отвержденной 15 мас. ч. ПЭПА	Коэффициент теплопроводности, $\text{Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	Термическое сопротивление, $\text{м}^2 \cdot \text{К} \cdot \text{Вт}^{-1}$
100ЭД-20 + 40ТХЭФ	0.105 ± 0.0058	0.086 ± 0.0043
100ЭД-20 + 40ТХПФ + 0.1ОГ	0.274 ± 0.0090	0.036 ± 0.0015
100ЭД-20 + 40ТХПФ + 0.5ОГ	0.322 ± 0.0098	0.030 ± 0.0012
100ЭД-20 + 40ТХПФ + 1.0ОГ	0.412 ± 0.0164	0.027 ± 0.0010

Таблица 3
Сравнение разработанных составов с аналогами

Показатель	Состав композиции, мас. ч.			
	100ЭД-20 + + 40ТХПФ + + 0.1ОГ + + 15ПЭПА	аналоги*		
		100ЭД-20 + + 0.1фуллерен C60 + + 10ПЭПА [12, 13]	100ЭД-20 + + 42ТХЭФ + + 0.1ВПТК + + 15ПЭПА [23]	100ЭД-20 + + 40ТХЭФ + + 20ООП + + 15ПЭПА [15]
Изгибающее напряжение, МПа	100 ± 7	75	97	53
Модуль упругости при изгибе, МПа	2724 ± 136	3100	2614	—
Прочность при растяжении, МПа	52 ± 3	—	52	—
Модуль упругости при растяжении, МПа	1877 ± 95	—	2095	—
Ударная вязкость, кДж·м ⁻²	14 ± 0.7	9	14	7

* ВПТК — вискры полититанатов калия, ООП — отходы обмолота проса, термообработанные при 350°C.

риалы работают как тепловая изоляция, что требует применения компонентов с более высокой термостойкостью или использования специальных теплоотводов для рассеивания тепла, иначе это может привести к перегреву и термодеструкции композита [22].

Вследствие того что сам ОГ обладает достаточно высокой теплопроводностью (44.2 Вт·м⁻¹·К⁻¹), введение даже малых его добавок в состав эпоксидной композиции повышает в 2.6–3.9 раза коэффициент теплопроводности, при этом отмечено снижение термического сопротивления (табл. 2).

Сравнение разработанных составов с существующими аналогами показало их конкурентоспособность, так как они имеют сопоставимые, а по ряду показателей превосходящие физико-механические характеристики (табл. 3).

Выводы

В результате проведенных исследований доказана возможность направленного регулирования эксплуатационных свойств эпоксидных композитов при введении в композицию малых добавок тонкодисперсного электрохимически окисленного графита, обеспечивающих создание эпоксидных композитов с высокими эксплуатационными свойствами.

Выбрано рациональное содержание электрохимически окисленного графита как структурирующей добавки в составе эпоксидной композиции (0.1 мас. ч.), обеспечивающей повышение показателей изученного комплекса физико-механических свойств.

Установлено влияние введения электрохимически окисленного графита на процессы структурообразо-

вания при отверждении эпоксидной композиции, что позволяет регулировать продолжительность процессов гелеобразования и отверждения, при этом максимальная температура саморазогрева образца при отверждении практически не изменяется.

Установлено, что введение окисленного графита обеспечивает повышение тепло- и термостойкости эпоксидных композитов на их основе, при этом отмечено также повышение выхода карбонизованных структур, которые являются физическим барьером для взаимодиффузии окислителя и горючих газов в зону горения, что обеспечивает снижение горючести эпоксидного композита. Разработанные составы, модифицированные окисленным графитом, не поддерживают горение на воздухе и относятся к классу трудновоспламеняемых материалов.

Установлено, что введение даже малых добавок электрохимически окисленного графита в состав эпоксидной композиции повышает в 2.6–3.9 раза коэффициент теплопроводности, при этом отмечено снижение термического сопротивления.

Таким образом, разработанные материалы могут быть использованы для герметизации изделий электронной техники, для пропитки и заливки узлов в авиа-, судо- и автомобилестроении.

Благодарности

Авторы выражают благодарность к.х.н., доценту кафедры «Естественные и математические науки» Энгельсского технологического института (филиала) Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю. А. Краснову В. В., который

помогал и консультировал при проведении синтеза электрохимически окисленного графита.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 18-29-19048.

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

А. В. Яковлев синтезировал электрохимически окисленный графит и исследовал его свойства. А. С. Мостовой разработал составы эпоксидных композитов, модифицированных электрохимически окисленным графитом, и провел исследование их физико-химических и механических характеристик. Все авторы участвовали в обсуждении результатов и написании текста статьи.

Информация об авторах

Мостовой Антон Станиславович, к.т.н., доцент кафедры «Естественные и математические науки», заведующий лабораторией «Современные методы исследования функциональных материалов и систем», Энгельский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю. А.», ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2828-9988>

Яковлев Андрей Васильевич, д.т.н., доцент, заведующий кафедрой «Естественные и математические науки», Энгельский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю. А.», профессор кафедры «Химия и химическая технология материалов» ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю. А.», ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3542-1927>

Список литературы

- [1] *Пыхтин А. А., Симонов-Емельянов И. Д.* Технологические свойства нанодисперсий на основе эпоксидного олигомера марки DER-330 и белой сажи марки БС-50 // Тонкие химические технологии. 2016. Т. 11. № 4. С. 63–68.
- [2] *Rahul Kumara, Kausik Kumarb, Prasanta Sahooc, Sumit Bhowmika.* Study of mechanical properties of wood dust reinforced epoxy composite // Proc. Mater. Sci. 2014. N 6. P. 551–556.
- [3] *Садыгов Ш. Ф., Ищенко Н. Я., Агаева С. А.* Модификация ЭД-20 глицидными эфирами некоторых бензойных кислот // Пласт. массы. 2008. № 3. С. 24–26.
- [4] *Мостовой А. С.* Олигооксипропиленгликоль — эффективный пластификатор для эпоксидных полимеров // Вопр. материаловедения. 2015. № 4 (84). С. 117–122.
- [5] *Tijana S. Radoman, Jasna V. Dzumuzovic, Katarina B. Jeremic, Branimir N. Grgur, Dejan S. Milicevic, Ivanka G. Popovic, Enis S. Dzumuzovic.* Improvement of epoxy resin properties by incorporation of TiO₂ nanoparticles surface modified with gallic acid esters // Mater. and Design. 2014. N 62. P. 158–167. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.05.015>
- [6] *Осипов П. В., Осипчик В. С., Смотровая С. А., Савельев Д. Н.* Регулирование свойств наполненных эпоксидных олигомеров // Пласт. массы. 2011. № 4. С. 3–5 [*Osipov P. V., Osipchik V. S., Smotrova S. A., Savel'ev D. N.* Controlling the properties of filled epoxy oligomers // Int. Polym. Sci. Technol. 2012. V. 39. N 8. P. T29–T31].
- [7] *Майсурадзе Н. В., Абдрахманова Л. А.* Наполнение эпоксидных композиций дисперсными органо-неорганическими отходами // Вестн. технол. ун-та. 2015. Т. 18. № 18. С. 179–181.
- [8] *Syugaev A. V., Maratkanova A. N., Shakov A. A., Nelyubov A. V., Lomayeva S. F.* Surface modification of iron particles with polystyrene and surfactants under high-energy ball milling // Surf. Coat. Technol. 2013. N 236. P. 429–437. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.10.030>
- [9] *Мочалова Е. Н., Баннов А. Г., Шибяев А. А., Вахитова Р. Н., Галиханов М. Ф., Черков А. Г.* Влияние углеродных нанотрубок на свойства эпоксидных термоэлектретов // Вестн. технол. ун-та. 2016. Т. 19. № 10. С. 69–72.
- [10] *Tsz-ing Wong, Kin-tak Lau, Wai-yin Tam, Julie A. Etches, Jang-Kyo Kim, Ying Wu.* Effects of silane surfactant on Nano-ZnO and rheology properties of nano-ZnO/epoxy on the UV absorbability of nano-ZnO/epoxy/micron-HGF composite // Composites. Part B. 2016. V. 90. P. 378–385. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.01.005>
- [11] *Кондратюк И. В., Емельянов А. В., Таров Д. В., Шубин И. Н.* Модифицирование эпоксидных смол гидрофильными углеродными нанотрубками // Совр. тенденции развития науки и технологий. 2016. № 5-1. С. 18–20.
- [12] *Сапронов А. А., Бень А. П., Букетова Н. Н.* Исследование адгезионных и физико-механических свойств эпоксидных нанокомпозитов, на-

- полненных фуллереном C₆₀ // Пласт. массы. 2015. № 9–10. С. 18–21.
- [13] Buketov A. V., Sapronov A. A., Buketova N. N., Brai-lo M. V., Marushak P. O., Panin S. V., Amelin M. Yu. Impact toughness of nanocomposite materials filled with fullerene C₆₀ particles // Composites: Mechanics, Computations, Applications. 2018. V. 9. N 2. P. 141–161. DOI: 10.1615/CompMechComputApplIntJ.v9.i2.30
- [14] Мостовой А. С., Нуртазина А. С., Кадыкова Ю. А., Бекешев А. З. Высокоэффективные пластификаторы-антипирены для эпоксидных полимеров // Перспектив. материалы. 2019. № 2. С. 36–43. DOI: 10.30791/1028-978X-2019-2-36-43
- [15] Еремеева Н. М., Чадина В. В., Свешникова Е. С., Панова Л. Г. Исследование структуры и свойств целлюлозосодержащего сырья при получении термостойких наполнителей для полимерматричных композитов // Фундаментальные исследования. 2015. № 5-1. С. 68–72.
- [16] Яковлев А. В., Забудьков С. Л., Яковлева Е. В., Финаенов А. И. Исследование возможности анодного окисления суспензий дисперсный графит–азотная кислота // ЖПХ. 2006. Т. 79. № 10. С. 1621–1625 [Yakovlev A. V., Zabud'kov S. L., Yakovleva E. V., Finaenov A. I. A study of the possibility of anodic oxidation of suspensions formed by dispersed graphite and nitric acid // Russ. J. Appl. Chem. 2006. V. 79. N 10. P. 1600–1604. <https://doi.org/10.1134/S1070427206100077>].
- [17] Мостовой А. С., Яковлев Е. А., Бурмистров И. Н., Панова Л. Г. Использование модифицированных наноразмерных частиц полититаната калия и физических методов модификации эпоксидных составов с целью повышения их эксплуатационных свойств // ЖПХ. 2015. Т. 88. № 1. С. 138–149. [Mostovoi A. S., Yakovlev E. A., Burmistrov I. N., Panova L. G. Use of Modified Nanoparticles of Potassium Polytitanate and Physical Methods of Modification of Epoxy Compositions for Improving Their Operational Properties // Russ. J. Appl. Chem. 2015. V. 88. N 1. P. 129–137. <https://doi.org/10.1134/S107042721501019X>].
- [18] Zaaba N. I., Foo K. L., Hashima U., Tanb S. J., Wei-Wen Liu, Voon C. H. Oxide using Modified Hummers Method: Solvent Influence // Proc. Eng. 2017. V. 184. P. 469–477. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.04.118>
- [19] Edwards R. S., Coleman K. S. Graphene Synthesis: Relationship to Applications // Nanoscale. 2013. N 5. P. 38–51. DOI: 10.1039/c2nr32629a
- [20] Avouris P., Dimitrakopoulos C. Graphene: synthesis and applications // Materials Today. 2012. V. 15. N 3. P. 86–97. DOI: 10.1016/S1369-7021(12)70044-5
- [21] Ghorbani M., Abdizadeh H., Golobostanfard M. R. Reduction of Graphene Oxide via Modified Hydrothermal Method // Proc. Mater. Sci. 2015. N 11. P. 326–330. DOI: 10.1016/j.mspro.2015.11.104
- [22] Шуршова Е. С., Татаринцева Е. А., Плакунова Е. В., Панова Л. Г. Изучение влияния модификаторов на свойства эпоксидных композиций // Пласт. массы. 2006. № 12. С. 34–36.
- [23] Mostovoy A. S., Kadykova Yu. A., Bekeshev Y. A., Tastanova L. K. Epoxy composites modified with microfibers of potassium polytitanates // J. Appl. Polym. Sci. 2018. V. 135 (35). N 46651. P. 1–8. <https://doi.org/10.1002/app.46651>
-