

ЭПОКСИДНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ С МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА (обзор)

© В. И. Иржак¹, И. Е. Уфлянд^{2,*}

¹ Институт проблем химической физики РАН,
142432, г. Черноголовка Московской обл., пр. Академика Семенова, д. 1

² Южный федеральный университет,
344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Большая Садовая, д. 105/42

* E-mail: ieufland@sfedu.ru

Поступила в Редакцию 21 января 2022 г.

После доработки 14 февраля 2022 г.

Принята к публикации 16 марта 2022 г.

*Обзор посвящен анализу последних научных достижений в области разработки методов получения, исследования строения и свойств эпоксидных нанокompозитов с металлосодержащими наполнителями. Обсуждаются вопросы получения эпоксидных нанокompозитов методами *ex situ* и *in situ*. Рассмотрены нанокompозиты с такими наполнителями, как металлы, оксиды, соли, халькогениды, квантовые точки, гибридные и многокомпонентные наполнители. Подробно проанализировано строение эпоксидных нанокompозитов, которое определяется структурой матрицы, типом и характером распределения наночастиц по объему, толщине и структурой межфазного слоя. Обсуждено влияние размерности (нуль-, одно-, двух- или трехмерные) металлосодержащих наночастиц наполнителей на структуру формируемой эпоксидной матрицы нанокompозитов. Проанализирована зависимость механических свойств эпоксидных нанокompозитов от межфазного взаимодействия и структуры матрицы. Рассмотрены электрофизические, магнитные, термические и трибологические свойства эпоксидных нанокompозитов.*

Ключевые слова: эпоксидные нанокompозиты; нанонаполнители; наночастицы; синтез *ex situ*; синтез *in situ*; межфазный слой

DOI: 10.31857/S0044461822020013, EDN: DDRKVU

Введение

Эпоксидные композиты являются наиболее востребованным видом высокопрочных пластиков, герметиков и клеев, хорошо зарекомендовавших себя при эксплуатации в экстремальных условиях [1]. Эпоксидные термореактивные полимеры находят применение в различных отраслях промышленности благодаря их химической и коррозионной стойкости, приемлемой адгезии и высоким механическим ха-

рактеристикам. Их широкое применение в технике обусловлено также производственной технологичностью эпоксидных смол: они могут быть отверждены с помощью разнообразных сшивающих агентов при различных условиях. Однако некоторые недостатки, такие как высокая вязкость и низкая ударная вязкость, ограничивают их применение.

Свойства эпоксидных полимеров, в том числе механические, оптические и защитные, можно улучшить с помощью наполнителей [2–4]. Волокнистые

наполнители, обычно с этой целью используемые в полимерных композитах, часто приводят к увеличению массы и непрозрачности получаемых материалов [5, 6]. Этим недостаткам лишены нанонаполнители. Использование эпоксидных нанокompозитов определяется уникальными свойствами наночастиц, которые обусловлены их размером, величиной удельной поверхности и поверхностной энергией. Наночастицы, в отличие от микро- и макровключений, не являются концентраторами внутренних напряжений,* что способствует значительному повышению механических характеристик эпоксидных нанокompозитов. Прозрачность эпоксидных нанокompозитов не снижается по сравнению с соответствующими полимерами, так как наночастицы не рассеивают свет благодаря своему малому размеру [7–9]. В зависимости от типа наночастиц, вводимых в полимерные материалы даже в малых концентрациях, эпоксидные нанокompозиты приобретают особые химические, электрофизические, термические, трибологические и биомедицинские свойства, что открывает широкие возможности для их использования. По сравнению с другими нанонаполнителями, в частности фуллеренами [10], углеродными нанотрубками [11] и т. д., металлосодержащие наночастицы характеризуются более значительным влиянием на оптические, магнитные, электрические и фототермические свойства, а также самовосстановление и память формы композитов [12–14]. Благодаря этому нанокompозиты могут применяться в качестве защитных покрытий, в электрических и электронных гаджетах, альтернативной энергетике.

Области применения композитов определяются как физико-механическими свойствами эпоксидной матрицы, ее прочностью, термомеханической стабильностью, адгезионной способностью, так и каталитическими, оптическими, магнитными и другими свойствами наночастиц. Например, Au, Ag, Cu, TiO₂, ZnO обладают эффективными антибактериальными свойствами, поэтому содержащие их композиты могут быть использованы для микробиологического контроля и очистки воды, дезинфекции поверхностей, создания бактерицидных покрытий и защитных пленок [15, 16]. Диэлектрические и магнитные эпоксидные нанокompозиты используются, например, для хранения информации, поглощения электромагнитного излучения. Влияние наночастиц проявляется

в повышении электрической прочности и выносливости по напряжению, подавлении пространственного заряда и повышении стабильности разряда диэлектрика. Так, размещение эпоксидной пленки, диэлектрические свойства которой обусловлены наличием металлосодержащих нанонаполнителей, между медными листами в конструкции встроенных плоских конденсаторов позволяет сократить количество монтажных устройств, что не только приводит к миниатюризации печатных плат и электропроводки, но и улучшает свойства устройств (например, позволяет уменьшить электромагнитные помехи и коммутационные шумы) [17–19].

Цель обзора — анализ методов получения, структуры и свойств эпоксидных нанокompозитов с металлосодержащими наполнителями.

Получение эпоксидных нанокompозитов с металлосодержащими наполнителями

Эпоксидные нанокompозиты с металлосодержащими наполнителями получают введением предварительно синтезированных наночастиц в формирующуюся эпоксидную матрицу (*ex situ*) или их одновременным синтезом из соответствующих прекурсоров (*in situ*) [20]. Первый способ обычно применяют при получении композитов с наночастицами оксидов и солей металлов. Второй метод чаще всего используют для синтеза эпоксидных композитов с наночастицами металлов.

Работ, описывающих методы получения *in situ* эпоксидных композитов с наночастицами металлов, немного (см. ссылки в [1]). Основным химическим методом получения наночастиц металлов, применяемым при умеренных температурах, является восстановление химически связанных атомов металлов в неполярных средах. Примером служит работа [21], показывающая, как формируются одновременно наночастицы Ag и трехмерная структура матрицы. Под действием УФ-облучения 2,2'-диметокси-2-фенилацетофенон распадается на радикалы. Диметоксифенилкарбониевый радикал, взаимодействуя с AgSbF₆, восстанавливает Ag⁺ до Ag⁰ за счет переноса электрона, а сам превращается в карбониевый катион, способный инициировать полимеризацию диэпоксида.

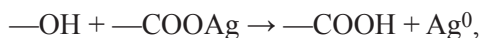
Увеличение концентрации соли Ag снижает скорость полимеризации и предельную конверсию, но увеличивает температуру стеклования (T_g) полимера. Путем варьирования концентрации AgSbF₆ в широких пределах в работе [22] были получены композиты с разным содержанием металлических наночастиц,

* Концентраторы напряжений — составные части материала, вызывающие повышенные напряжения в областях резких изменений формы материала, а также в зонах контакта частей материала.

максимальное количество которых, как доказано в [23], соответствует почти полной конверсии (Ag составляет 31% от массы прекурсора).

В работах [24–26] наночастицы Ag были получены с тем же прекурсором AgSbF_6 , но с добавкой разлагающегося под действием видимого света 3,5-бис-(4-метоксифенил)-дитиено[3,2-b;2,3d]-тиофена [24]. Эпоксидные нанокompозиты с наночастицами Ag [25] и Au [26] синтезировали по аналогичной методике, в качестве источника радикалов использовали 2,3-борнандион (камфорохинон), в качестве прекурсора Au — HAuCl_4 .

Отметим синтез наночастиц Ag *in situ* восстановлением AgNO_3 в эпоксидной смоле Тритон-100, которая одновременно служит стабилизатором наночастиц [27]. Циклоалифатическую эпоксидную смолу, гексагидро-4-метилфталевый ангидрид в качестве отвердителя, восстановитель и прекурсор растворяли в ацетонитриле, затем подвергали УФ-облучению. По окончании процесса растворитель удаляли при пониженном давлении. Предполагается, что роль облучения незначительна, более вероятным механизмом восстановления является реакция



где —OH — концевая группа восстанавливающего агента.

В работе [28] синтезирован комплекс CH_3COOAg и 2-этил-4-метилимидазола в эпоксидной смоле, при отверждении которой Ag^+ восстанавливается до Ag^0 в результате термического разложения комплекса. Отвердителем служил имидазольный продукт распада комплекса.

Представляет интерес отверждение эпоксидно-диановой смолы ЭД-20 на основе эпихлоргидрина и дифенилолпропана триэтиламино в присутствии мирилата Ag [29–32]. В ходе полимеризации одновременно происходило восстановление последнего и образование наночастиц Ag. Восстанавливающей способностью обладают как аминогруппа, так и эпоксидная группа. В то же время совместимые со средой молекулы, несущие карбоксилатные группы, являлись стабилизаторами частиц.

Процесс формирования наночастиц в отверждающейся эпоксидной матрице протекает в условиях повышения вязкости и, в конечном счете, стеклования системы. В принципе, это может перевести любую стадию процесса их формирования (зародышеобразование, рост наночастиц за счет присоединения нульзарядных атомов, вторичные реакции типа коалесценции или оствальдовского созревания) из кинетической в диффузионную область. В стеклообразной

эпоксидной матрице из-за низких коэффициентов диффузии положение наночастиц фиксировано. Однако это утверждение можно считать справедливым для преобразований наночастиц, связанных с изменением их местоположения, превышающим по модулю их линейные размеры. В то же время нельзя исключать возможность их трансформации, обусловленной изменением их положения, не превышающим радиус наночастицы.

В работе [29] установлено, что при хранении стеклообразных пленок эпоксидных нанокompозитов, содержащих наночастицы Ag, при комнатной температуре и естественном освещении оптическая плотность D_{max} поверхностного плазмонного резонанса со временем уменьшается. Качественно аналогичные изменения наблюдаются в УФ-спектрах пленок при их хранении в темноте. Одной из причин падения D_{max} может быть отщепление от наноагломератов нульзарядных атомов и кластеров Ag, которые впоследствии могут вновь образовывать агрегаты благодаря диффузионному движению. На возможность такого процесса указывает явление дижестивного созревания.* В стеклообразной матрице диффузия затруднена или вообще невозможна, поэтому наблюдаемый процесс сводится к распаду крупных наноагрегатов с образованием нульзарядных атомов и кластеров Ag. В результате этого процесса зона, окружающая наночастицу, расширяется, количество внедренных в матрицу атомов/кластеров Ag возрастает, соответственно число крупных наночастиц уменьшается, что приводит к уменьшению величины D_{max} . Наличие предела D_{max} , по-видимому, связано с насыщением образовавшимися нульзарядными атомами и кластерами Ag зоны, окружающей наночастицу. Более значительное снижение величины D_{max} при выдержке пленок на свету по сравнению с выдержкой в темноте, вероятнее всего, обусловлено фоточувствительностью частиц Ag [34].

Наполнители, такие как оксиды металлов TiO_2 , ZnO , Al_2O_3 или соли ZnS , CdSe , вводят в систему путем смешивания их с эпоксидным олигомером с последующим отверждением *ex situ*. Наночастицы таких наполнителей, которые характеризуются трехмерной структурой, должны быть функционализированы, чтобы предотвратить агрегацию вводимых наночастиц в матрице. Наночастицы ZnO придают

* Дижестивное созревание, также называемое фокусировка размера или обратное оствальдовское созревание, представляет собой переход атомов от крупных наночастиц к более мелким частицам и служит удобным способом сужения функции их распределения по размерам [33].

композитам высокую прозрачность для видимого света и высокую эффективность экранирования ультрафиолетового излучения, что позволяет использовать их в качестве материалов для УФ-защитных покрытий [35]. Кроме того, введение наночастиц оксидов или солей металлов позволяет улучшить механические свойства эпоксидных нанокompозитов [36].

Значительная часть металлосодержащих соединений действует как квантовые точки, т. е. является нульмерными [37, 38]. Важным преимуществом является их диспергируемость и совместимость с матрицей эпоксидных нанокompозитов [38].

Слоистые дихалькогениды переходных металлов, такие как MoS_2 , WS_2 , MoSe_2 , MoTe_2 , TaSe_2 , NbSe_2 , NiTe_2 и Bi_2Te_3 , являются полупроводниками и не придают значительной электропроводности эпоксидной матрице. Путем их расслоения можно создавать двумерные наночастицы и использовать их для синтеза нанокompозитов [39]. В отличие от трехмерных использование двумерных наночастиц дает возможность управлять порогом перколяции композитов путем изменения аспектного отношения.

В работе [40] было изучено влияние наночастиц Al_2O_3 на кинетику поликонденсации диглицидилового эфира бисфенола А под действием диэтилентриамина. Показано, что наполнитель увеличивает скорость реакции, но при этом снижается предельная теплота. Вискозиметрия [39] подтвердила ускорение формирования полимерной сетки в присутствии наночастиц, причем наблюдалось смещение точки геля как во времени, так и по конверсии. Это означает, что наночастицы принимают непосредственное участие в образовании матрицы. В то же время в экспериментах с добавками воды [41] было установлено, что наночастицы Al_2O_3 влияют на кинетику реакции отверждения качественно так же, как и добавки воды. Авторы работы [41] пришли к выводу, что каталитический эффект обусловлен адсорбцией воды наночастицами.

В работе [42] изучено влияние добавок наночастиц Al_2O_3 и ZnO на отверждение диглицидилового эфира бисфенола А *o*-толилбигуанидином. Кинетику процесса анализировали, используя уравнение (1) при $k_1 = 0$:

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2\alpha^m)(1 - \alpha)^n, \quad (1)$$

где α — степень превращения; константа k_1 определяет начальную скорость реакции; k_2 — константа скорости автокаталитической реакции; m и n — показатели, определяющие порядок реакции.

Оба оксида замедляют реакцию, но увеличивают предельную глубину превращения. Кроме того, m и n , а следовательно, и порядок реакции практически не меняются, в то время как в случае ZnO энергия активации (E_a) уменьшается.

При относительно низкой концентрации (1 и 5%) наночастицы ZnO ускоряют реакцию диглицидилового эфира бисфенола А с 2,2-диамино-1,1-бинафтилом, при концентрации 10% их каталитическая эффективность снижается, а при содержании 15% наблюдается ингибирование реакции отверждения [43]. По сравнению с исходным полимером нанокompозиты характеризуются более высокими значениями предельной конверсии и T_g , причем максимальные значения относятся к составу с 5% наполнителя. Возможно, снижение каталитической активности наночастиц с увеличением концентрации связано с их агрегацией, что приводит к уменьшению эффективной поверхности наполнителя.

Изучение влияния размера частиц ZnO на кинетику отверждения диглицидилового эфира бисфенола А полиаминоамидом является предметом работы [44]. Наночастицы представляли собой пластины толщиной около 20–40 нм, а микрочастицы — стержни длиной ~1 мкм. Оказалось, что автокаталитическая стадия реакции отсутствует ($m = 0$, а n больше единицы). Эффективная энергия активации процесса получения матрицы без наполнителя меньше E_a процессов получения обоих композитов, k_1 увеличивается в случае микрокомпозита и уменьшается в случае нанокompозита.

Отметим также отверждение диглицидилового эфира бисфенола А пропилениминовым дендримером, имеющим 8 концевых групп $-\text{NH}_2$, в присутствии наночастиц Fe_2O_3 [45]. Последние проявляли каталитический эффект, увеличивая предельную конверсию и T_g тем значительнее, чем выше их концентрация. Показано, что кинетика формирования нанокompозита с содержанием Fe_2O_3 10% адекватно описывается уравнением (1) при $m = 1$. Аналогичный результат был продемонстрирован в работе [46], где было доказано, что кинетика отверждения диглицидилового эфира глицерина 3,3'-диметилглутаровым ангидридом в присутствии Al_2O_3 подчиняется уравнению (1) при $m = 1$. Наночастицы оксидов металлов способны в той или иной степени адсорбировать компоненты реакционной системы [47]. Возможно, с этим свойством связано их влияние на скорость реакции.

Наночастицы Fe_3O_4 с кремниевым покрытием повышают энтальпию отверждения эпоксидной смолы (эквивалентная масса эпоксидных групп 174 г·экв⁻¹) триэтилентетрамином с 499 до 532 Дж·г⁻¹ [48].

Структура эпоксидных нанокомпозитов

Свойства эпоксидных нанокомпозитов определяются такими характеристиками, как структура матрицы, тип и характер распределения наночастиц по объему композита, размер и структура межфазного слоя, которые в значительной степени формируются на стадии синтеза [49]. Следствием малости размеров наночастиц является большая величина удельной поверхности, в результате чего даже при низком наполнении композита наночастицами межфазная область очень велика, и ее влияние на свойства композита может быть значительным. Прямые расчеты [50] демонстрируют влияние даже малой объемной доли наполнителя на структуру матрицы. Например, объемная доля межфазной области достигает 63% при включении в композит только 1 об% наносфер (радиус 2 нм) с толщиной межфазного слоя 6 нм.

Одним из факторов, способствующих стабильному межфазному взаимодействию наночастиц с матрицей, является ковалентная функционализация, которая приводит к образованию различных функциональных групп. Такая функционализация позволяет осуществлять процессы прививки потенциальных лигандных систем путем взаимодействия реакционно-способных молекул с поверхностными группами или за счет инициирования ими на поверхности частицы процессов полимеризации.

Следует отметить, что процесс получения композита проводят при повышенных температурах, а конечный материал используют при комнатной температуре. Из-за разницы коэффициентов термического расширения наполнителя и матрицы межфазный слой может в определенной степени деформироваться.

Межфазный слой определяет механические свойства композита: при внешней нагрузке внутреннее напряжение концентрируется на межфазной границе [51]. Для электропроводящих нанокомпозитов первостепенное значение имеет слой матрицы между наночастицами, который обеспечивает туннельный перенос заряда [52]. Фактически его следует рассматривать как межфазный слой.

Температура стеклования композитов обычно характеризует матрицу, поскольку T_g является функцией химической природы и молекулярной архитектуры и зависит от таких параметров, как функциональность олигомера и отвердителя, а также степень превращения. Однако результаты изучения процессов формирования матрицы в присутствии наночастиц показывают, что вряд ли можно сделать однозначный вывод об их влиянии на T_g [53]. Возможно, это свя-

зано с недостаточным учетом роли межфазного слоя в нанокомпозитах.

Влияние межфазной энергии полимер–наночастица было продемонстрировано на примере композитов, содержащих наночастицы с привитым полистиролом и полистирольной матрицей при низких концентрациях частиц [54]. Эксперимент показал, что межфазная энергия $\gamma\Delta_{\text{eff}}$ этой системы коррелирует со степенью прививки и соотношением молекулярных масс матрицы и привитых полимеров. Как показано в работе, значения T_g зависят от обоих параметров и количественно коррелируют с изменением межфазной энергии, а именно $\Delta T_g/\gamma\Delta_{\text{eff}} \approx -2 \cdot 10^4 \text{ К} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{Дж}^{-1} \cdot \text{Вг}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$.

Свойства нанокомпозитов

Механические свойства. Использование наночастиц в качестве усилителей эпоксидных полимеров предполагает решение таких задач, как диспергирование агломератов в связующем и обеспечение передачи напряжения от матрицы к наполнителю за счет создания соответствующего межфазного взаимодействия [55–64], которое определяется кинетическими особенностями протекания процессов отверждения эпоксидного связующего, химической и физической структурой формируемой матрицы. Кроме того, свой вклад в образование межфазного слоя вносит размерность (нуль-, одно-, двух- или трехмерные) наночастиц.

На рис. 1 приведены данные [65] о модуле и прочности на изгиб нанокомпозитов с частицами Al_2O_3 и TiO_2 , радикально различающимися по размеру и массе. Но в координатах свойство–объемная концентрация кривые совпадают. Это доказывает, что именно объемная (не массовая) концентрация наполнителя может быть тем параметром, по которому можно сравнивать различные композиты.

В зависимости от условий получения наночастицы оксидов металлов характеризуются различными морфологией и размерами. Например, наночастицы Fe_3O_4 , синтезированные в присутствии поверхностно-активных соединений триэтаноламина или мочевины, имели полигональную и продолговатую форму и средний размер ~ 18 и ~ 39 нм [66] соответственно. Соответственно различались и свойства эпоксидных нанокомпозитов, наполненных этими частицами. Наполнители заметно не изменяют структуру полимера, так как величина модуля Юнга практически одинакова для матрицы (рис. 2, кривая 1) и для композитов. Вместе с тем прочность значительно возрастает, чему способствует обработка 3-аминопропилтриметоксисиланом (рис. 2, кривые 2 и 3).

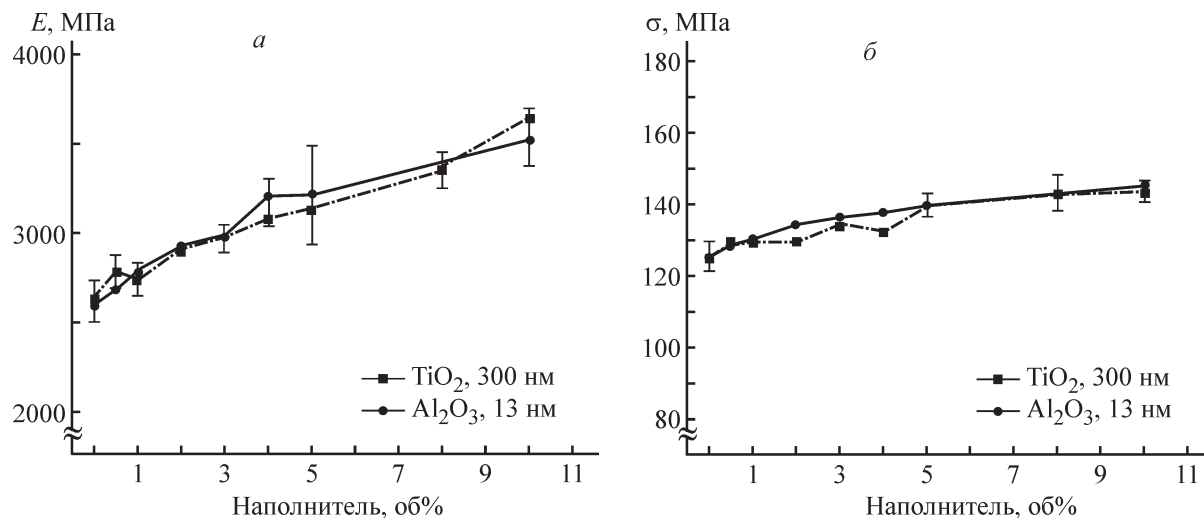


Рис. 1. Модуль изгиба (а) и прочность на изгиб (б) эпоксидных нанокompозитов в зависимости от объемного содержания наночастиц [65].*

Наночастицы продолговатой формы упрочняют композит более эффективно, чем полигональные (рис. 2, кривые 3 и 4). Введение наночастиц также приводит к увеличению значения трещиностойкости нанокompозитов K_{IC} : 0.11, 0.43, 0.62 и 0.89 МПа·м^{1/2}.

Эффективность функционализации наночастиц оксидов металлов подтверждается данными работы

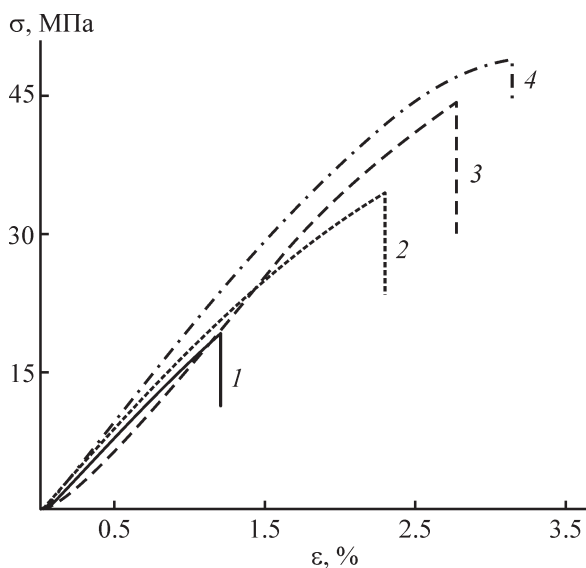


Рис. 2. Кривые растяжения матрицы (1) и эпоксидного нанокompозита с наночастицами Fe₃O₄ полигональной (2, 3) и продолговатой (4) формы, обработанные 3-аминопропилтриметоксисиланом (3, 4) [66].**

* Разрешение на публикацию получено 19.02.2022, © 2006 Elsevier.

** Разрешение на публикацию получено 19.02.2022, © 2016 Elsevier.

[67], в которой кубические частицы Fe₂O₃ размером ~40 нм были обработаны 3-аминопропилтриметоксисиланом (табл. 1). Прочность композитов увеличивается по сравнению с матрицей и без этого. Однако повышение трещиностойкости обеспечивает только функционализирование наночастиц.

Диспергируемость и совместимость с полимером являются двумя основными свойствами, которые позволяют эффективно использовать металлосодержащие квантовые точки в качестве наполнителей эпоксидных нанокompозитов [68]. Решению задачи увеличения совместимости посвящена работа [69], где наночастицы CdSe перед включением в эпоксидную матрицу обрабатывали олеиновой кислотой. Деформация растяжения композитов с 0.1 мас% наполнителя по сравнению с исходным эпоксидным полимером увеличивается на 20% в случае необработанных и на 43.8% в случае модифицированных наночастиц. Нанокompозиты с обработанными частицами проявляют свойство текучести. Испытания на удар подтверждают эту закономерность: ударная вязкость эпоксидного нанокompозита с обработанными квантовыми точками достигает 7.42 кДж·м⁻², что на 24.1% выше, чем у первичного эпоксидного полимера, и на 13.8% выше, чем у нанокompозитов с немодифицированным CdSe.

Примером изучения свойств эпоксидных нанокompозитов с наполнителями, образующимися *in situ*, является работа [29], где рассмотрены зависимости модуля Юнга, предела прочности и относительного удлинения от концентрации прекурсора — миристата Ag. Результаты испытаний свидетельствуют об увеличении жесткости композита. Такие изменения

Таблица 1
Механические свойства эпоксидных нанокомпозитов с Fe₂O₃ [67]*

Материал	Концентрация Fe ₂ O ₃ , мас%	Прочность σ , МПа	Трещиностойкость K_{IC} , МПа·м ^{1/2}
Эпоксидная матрица	0	59.3	1.21
Эпоксидный нанокомпозит с Fe ₂ O ₃ , модифицированным поливинилпирролидоном	1	63.2	1.19
	2	67.8	1.16
Эпоксидный нанокомпозит с Fe ₂ O ₃ , модифицированным поливинилпирролидоном и (3-аминопропил)триэтоксисиланом	1	73.6	1.88
	2	78.3	2.06
	3	84.8	2.27
	4	89.1	2.49

механических свойств могут быть следствием антипластификации эпоксидной матрицы добавками миристана Ag при синтезе нанокомпозитов [1]. В работе [30] установлено, что увеличение прочности при разрыве и модуля Юнга в 1.8 и 1.5 раза соответственно достигается при низких значениях концентрации миристана Ag (~0.1 мас%) за счет образования наночастиц с узким распределением по размерам, ~10 нм. Возможно, наблюдаемые эффекты связаны с особенностями механизмов отверждения: в первом случае — поликонденсация, во втором — анионная полимеризация. Соответственно изменяются структура матрицы (T_g в случае поликонденсации 128–130°C, при полимеризации — 98–100°C), кинетика образования и распределение наночастиц по размерам.

Электрофизические свойства. Электрофизические свойства эпоксидных нанокомпозитов с металлосодержащими наночастицами зависят от проводящей способности последних: проводник (Ag, Cu) или полупроводник (Al₂O₃, ZnO). Если в первом случае наполнитель может придать композиту проводящие свойства, то во втором — только в большей или меньшей степени повлиять на степень диэлектричности.

Методом диэлектрической релаксационной спектроскопии исследованы эпоксидные нанокомпозиты с наночастицами ZnO размером менее 100 нм [70]. На всех кривых частотной зависимости проводимости фиксировалось плато в области низких частот, что соответствует DC-проводимости σ_{dc} , однако ее величина невелика — 10^{-9} См·см⁻¹. Следовательно, сквозная проводимость отсутствует, а приложенное поле компенсируется за счет ориентации диполей. Для матрицы и композитов характерен одинаковый вид кривых частотной зависимости проводимости, таким образом, речь идет о диполях, связанных с

полимерными цепями. Наночастицы, образуя связи с молекулярными фрагментами матрицы, облегчают их ориентацию (концентрация ZnO 10 и 12%) или препятствуют ей (3 и 7%).

Температурную зависимость DC-проводимости описывают эмпирическим законом Фогеля–Фульчера–Таммана:

$$\ln \sigma_{dc} = \ln \sigma_0 - \frac{B}{T - T_0}, \quad (2)$$

где B и T_0 — эмпирические константы.

Это уравнение описывает температурную зависимость α -релаксации полимеров. Константа T_0 (температура перехода в состояние дипольного стекла) на 30–60 К ниже T_g . Параметры T_0 и B связаны с силовым параметром D соотношением

$$D = B/T_0. \quad (3)$$

Параметр D обратно пропорционален параметру хрупкости m , характеризующему степень отклонения от зависимости Аррениуса:

$$m = \left(\frac{\partial \ln \eta}{\partial (T_g/T)} \right)_{T=T_g}, \quad (4)$$

где η — вязкость.

Величина m является мерой меж- и внутримолекулярных взаимодействий в системе и в точке стеклования [70]. В табл. 2 приведены константы уравнения Фогеля–Фульчера–Таммана [73, 74]. Низкое значение D и соответственно большое значение m означают, что стеклование происходит в узком интервале температур вблизи T_g , что характерно для полимеров.

Таким образом, тот факт, что параметр D практически не зависит от присутствия наночастиц в композите, подтверждает вывод об определяющем влиянии структуры эпоксидной матрицы на электрофизические свойства эпоксидных нанокомпозитов.

* Разрешение на публикацию получено 19.02.2022, © 2015 Elsevier.

Таблица 2
Константы уравнения Фогеля–Фульчера–Таммана для эпоксидных нанокompозитов с ZnO

Содержание ZnO, %	Константа B , К	Константа T_0 , К	Силовой параметр D	Литературный источник
0	714	268	2.7	[71]
	754	263	2.9	[72]
2.9	600	279	2.2	[71]
	700	268	2.6	[72]
4.8	675	271	2.5	[72]
6.5	699	274	2.6	[71]
	611	274	2.3	[72]
9.1	712	274	2.6	[71]
	608	278	2.2	[72]
10.7	612	276	2.2	[71]
	550	281	2.0	[72]

В работе [75] методом широкополосной диэлектрической спектроскопии исследованы электрофизические свойства эпоксидного композита с микрочастицами <2 мкм (рис. 3). Исследования показали, что мнимая часть M'' электрического модуля M^* , определяемая как обратная величина комплексной диэлектрической проницаемости согласно уравнению (5), зависит от содержания BaTiO₃, а максимум кри-

вой $M''(f)$ монотонно уменьшается с концентрацией наполнителя.

$$M^* = \epsilon^* - 1 = (\epsilon' - i\epsilon'')^{-1} = \frac{\epsilon'}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} + i \frac{\epsilon''}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} = M' + iM'' \quad (5)$$

На кривых $M''(f)$ присутствуют пики, которые относят к следующим процессам релаксации: межфазная поляризация (эффект Максвелла–Вагнера), α -переход (стеклование) и локальный β -переход, который обычно связан с перегруппировками полярных боковых групп полимерных цепей.

α -Переход описывается соотношением Фогеля–Фульчера–Таммана, а межфазная поляризация подчиняется закону Аррениуса. Энергия активации процесса межфазной поляризации несколько увеличивается с ростом содержания BaTiO₃, но зависимость от концентрации наполнителя в обоих случаях очень слабая. Отметим, что в полимерах практически всегда присутствует межфазная поляризация за счет различных добавок, пластификаторов и т. д. Параметр T_0 также увеличивается с ростом содержания наполнителя в соответствии с увеличением T_g .

Таким образом, характер температурной и частотной зависимости M'' композитов подтверждает вывод об определяющем влиянии структуры эпоксидной матрицы на электрофизические свойства эпоксидных нанокompозитов. В работе [76] проведено сравнение изоляционных свойств эпоксидных нанокompозитов с наночастицами TiO₂, Al₂O₃ и ZnO. Введение добавки TiO₂ (концентрация 0.5 мас%) привело к снижению DC-сопротивления матрицы с $7 \cdot 10^{17}$ до $\sim 2 \cdot 10^{17}$ Ом·см, ZnO — до $\sim 3 \cdot 10^{17}$ (концентра-

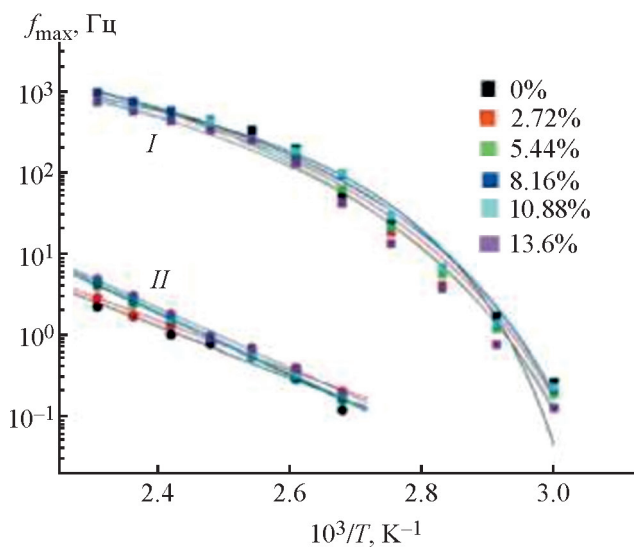


Рис. 3. Температурные зависимости частот f_{max} , соответствующих максимуму кривых $M''(f)$ α -перехода (I) и межфазной поляризации (II) при различных концентрациях наполнителя.

Цифры обозначают концентрацию BaTiO₃ в эпоксидном нанокompозите на основе бисфенола А и циклоалифатического амина [75].*

* Разрешение на публикацию получено 03.03.2022, © 2008 Budapest University of Technology and Economics.

ция 0.5 мас%) и Al_2O_3 — до $\sim 4 \cdot 10^{17}$ (концентрация 5 мас%). Вероятно, это обусловлено тем, что введение наночастиц в композит приводит к появлению избыточных свободных зарядов, наибольшее количество которых несут частицы TiO_2 . Влияние типа наполнителя на удельное DC-сопротивление нанокомпозита, так же как на AC-диэлектрическую прочность, не очень существенно. Вероятность пробоя анализировали с применением распределения Вейбула:

$$F(x) = 1 - \exp\left\{-\left(\frac{x}{\lambda}\right)^\beta\right\}, \quad (6)$$

где λ — параметр масштаба переменной x , β — параметр формы зависимости.

Наличие наночастиц приводит к увеличению вероятности пробоя, значительно снижая значение λ . Так, для матрицы параметр масштаба $\lambda = 52.3 \text{ кВ} \cdot \text{мм}^{-1}$, а для композита с 0.5% ZnO $\lambda = 28.6 \text{ кВ} \cdot \text{мм}^{-1}$. Для композита с наночастицами Al_2O_3 параметр масштаба составляет 36–40 $\text{кВ} \cdot \text{мм}^{-1}$.

При малых концентрациях (менее 10%) размер наночастиц не имеет значения, а при высоком наполнении (более 10%) диэлектрическая прочность композитов с крупными частицами ($\sim 500 \text{ нм}$) снижается значительно больше, чем с мелкими ($\sim 65 \text{ нм}$) [76].

Как показано в [74], на AC-диэлектрическую прочность эпоксидных нанокомпозитов существенное влияние оказывает не только тип наполнителя, но также структура межфазного слоя. С помощью широкополосной диэлектрической спектроскопии были изучены эпоксидные нанокомпозиты с высоким наполнением (50 об% наночастиц BaTiO_3), характеризующиеся различными типами химической структуры поверхности [17]. Предполагалось, что путем сравнения систем по температурной зависимости проводимости можно оценить влияние межфазного слоя на электрофизические свойства композита. Оказалось, что температурная зависимость проводимости подчиняется закону Аррениуса, и, таким образом, роль матрицы является ничтожной. Другими словами, величина E_a зависит от химической природы групп, привитых к поверхности наночастиц, т. е. от строения межфазного слоя. Самая низкая E_a наблюдается в случае композитов с межфазным слоем, имеющим сетчатую структуру и образованным за счет химических связей с участием амино- и эпоксидных групп. По-видимому, в этой системе формируется предельно плотный межфазный слой. Подвижность полимерных цепей ограничена, и дипольный или ориентационный вклад в поляризуемость будет минимальным. В то же время самой большой E_a характеризуется композит с межфазным слоем, полученным с участием сверхраз-

ветвленного ароматического полиамида и имеющим наиболее подвижный молекулярный фрагмент, обеспечивающий высокую проводимость.

В работе [77] порошок Ag , состоящий из наночастиц размером $\sim 70 \text{ нм}$, был использован для получения эпоксидных нанокомпозитов, характеризующихся высокой электропроводностью. DC-проводимость композита описывается соотношением (7), определяющим порог перколяции φ_c , значение объемной доли наночастиц, при которой они образуют бесконечную структуру (перколяционный кластер) [78]:

$$\sigma \propto \begin{cases} 0, & \varphi < \varphi_c, \\ (\varphi - \varphi_c)^\beta, & \varphi > \varphi_c, \end{cases} \quad (7)$$

где σ — проводимость, j — объемная доля наночастиц, β — критический показатель перколяции.

При переходе через порог перколяции ($\varphi_c = 1\%$ и $\beta = 5$) DC-проводимость существенно возрастает. Обычно для сферических частиц $\varphi_c = 15\%$, $\beta = 2$ [79]. Авторы связывают это несоответствие с агрегацией наночастиц в цепочечные структуры с большим аспектным отношением, вследствие чего порог перколяции снижается. К аналогичным выводам пришли и авторы работы [80], изучавшие влияние чешуйчатых частиц Al с высоким аспектным отношением на механические свойства эпоксидных композитов. Другим возможным объяснением является укрупнение наночастиц, что, как установлено в работе [79], может приводить к уменьшению значения φ_c .

В то же время данные AC-проводимости (рис. 4), полученные в работе [77], противоречат приведенным выше результатам. При низких частотах и достаточно высоких концентрациях наночастиц Ag кривая зависимости σ_{ac} от частоты выходит на плато, что отчетливо наблюдается при концентрации наночастиц 8.3%. Следовательно, в данном случае $\varphi_c \cong 0.1$. Порог перколяции φ_c композита, содержащего в качестве наполнителя частицы Ag размером $\sim 200 \text{ нм}$, составил 0.23 [81]. Авторы, основываясь на данных электронной микроскопии, считают, что в присутствии добавки надмолекулярная структура матрицы становится более однородной.

В работе [22] наночастицы Ag размером 15–20 нм были получены *in situ* восстановлением AgSbF_6 . Порог перколяции по AC-проводимости не был достигнут даже при 20 мас% прекурсора; это соответствовало $\sim 5 \text{ мас}\%$ или $\sim 0.5 \text{ об}\%$ наночастиц Ag .

При концентрациях наполнителя, не превышающих φ_c , методом диэлектрической спектроскопии определяют релаксационные свойства матрицы и влияние на них наличия наночастиц. В работе [23] пока-

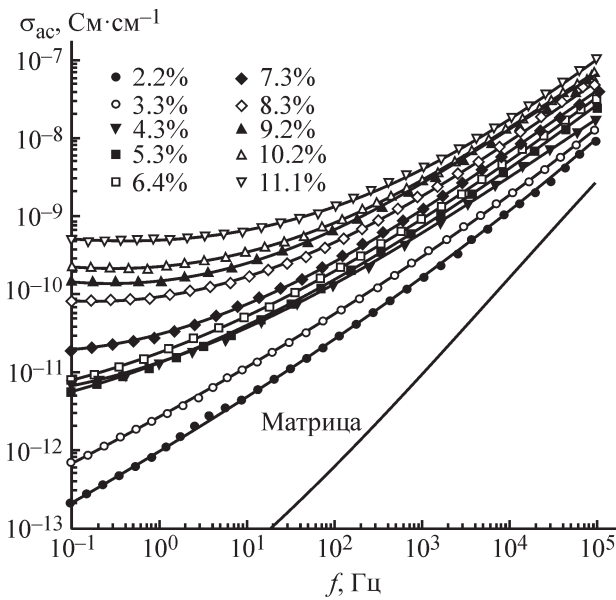


Рис. 4. Частотные зависимости АС-проводимости эпоксидного нанокompозита на основе бисфенола А при различных концентрациях наночастиц Ag [77].* Цифры обозначают концентрацию наночастиц Ag в композите.

зано, что зависимость комплексной диэлектрической проницаемости ϵ^* от частоты ω описывается уравнением Гавриляка–Негами

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{[1 + (i\omega\tau)^\alpha]^\beta}, \quad (8)$$

где ϵ_∞ и ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость при предельно высоких и низких частотах; τ — время релаксации, α и β — параметры, характеризующие различные типы релаксации: $\alpha = \beta = 1$ — уравнение Дебая, $\alpha = 0, \beta \neq 0$ — уравнение Коула–Дэвидсона, $\alpha \neq 0, \beta = 0$ — уравнение Коула–Коула.

В присутствии наночастиц Ag низкотемпературные пики на кривых $\epsilon''(\omega)$, соответствующие β -релаксации, смещаются в сторону высоких частот, что, по всей вероятности, характеризует эффект пластификации. Это связано с уменьшением E_a с 61 (матрица) до 50 кДж·моль⁻¹ (4.1 мас% Ag), рассчитанной из аррениусовской зависимости $\tau(T)$. Пики на кривых мнимой части M'' электрического модуля M^* , связанные с межфазной поляризацией, также смещаются в сторону высоких частот с ростом концентрации Ag, а значения E_a растут до 159 кДж·моль⁻¹, что свидетельствует об увеличении неоднородности системы.

* Использовано в соответствии с лицензией Creative Commons Attribution (CC BY 4.0) © 2006 AIP Publishing LLC.

Методом широкополосной диэлектрической спектроскопии (10^{-2} – 10^5 Гц) изучено влияние концентрации наночастиц Ag в диапазоне ≤ 0.8 мас% на сквозную проводимость σ_{dc} эпоксидных нанокompозитов (рис. 5) [82]. Выше T_g форма зависимости σ_{dc} соответствует закону Фогеля–Фулчера–Гаммана (T_0 не зависит от температуры), ниже T_g — аррениусовская с $E_a \approx 1.2$ эВ. В области $T > T_g$ значение σ_{dc} увеличивается с повышением концентрации наночастиц. По-видимому, вид температурной зависимости проводимости связан с изменением механизма проводимости после потери подвижности ионов при температурах ниже T_g .

Магнитные свойства эпоксидных нанокompозитов. Магнитные свойства эпоксидных нанокompозитов определяются наночастицами, обладающими магнитным моментом [83]. В частности, магнетит Fe_3O_4 характеризуется высокой величиной намагниченности насыщения ($M_c \sim 92$ – 100 эме·г⁻¹), что позволяет, включив его в полимерную матрицу, использовать композит в таких технических приложениях, как магнитно-резонансная томография, биомедицинские датчики, экранирование электромагнитных помех, гибкие электронные устройства, магнитооптические запоминающие устройства и т. п.

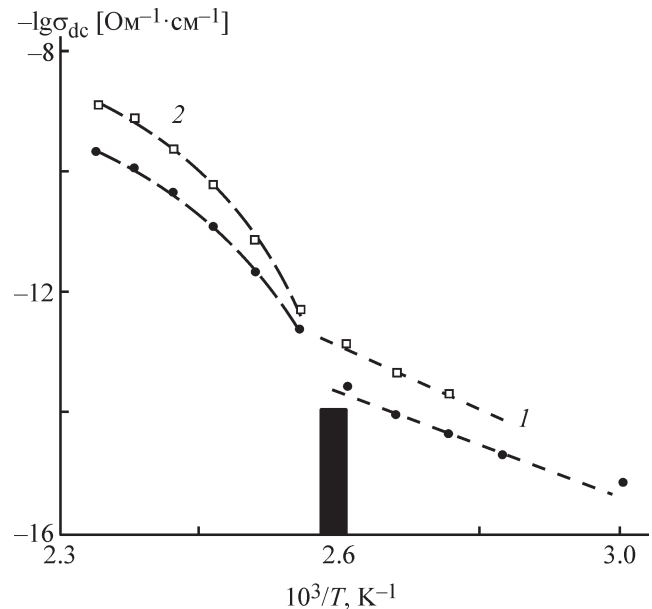


Рис. 5. Температурные зависимости сквозной проводимости пленок нанокompозита на основе ЭД-20 с содержанием миристата Ag 0.032 (1) и 0.7 мас% (2).

Черным прямоугольником показан диапазон T_g [82].**

** Разрешение на публикацию получено 19.02.2022, © 2017 Springer Nature.

Из-за недостатка у наночастиц Fe_3O_4 поверхностных функциональных групп, способных взаимодействовать с эпоксидной матрицей, частицы легко агломерируют за счет сильного магнитного диполь-дипольного взаимодействия. В работе [84] были получены магнитные эпоксидные нанокompозиты с наполнителем Fe_3O_4 , функционализированным полианилином, полученным методом полимеризации, инициируемой на поверхности частиц. Эксперименты показали, что при намагничивании эпоксидных нанокompозитов, содержащих 15 мас% как функционализированных, так и нефункционализированных наночастиц, не наблюдается петля магнитного гистерезиса. Ее отсутствие на всех кривых намагничивания при практически нулевой коэрцитивной силе свидетельствует о суперпарамагнитном поведении композита. По-видимому, это связано с тем, что размеры наночастиц Fe_3O_4 ниже критического значения (10–20 нм), и каждая частица может представлять собой один магнитный домен с большим постоянным магнитным моментом и вести себя как гигантский парамагнитный атом. Такая наночастица может быстро реагировать на приложенное магнитное поле с низкой коэрцитивностью и незначительной остаточной намагниченностью. Для всех образцов даже в сильном магнитном поле (H) не удалось достичь намагниченности насыщения M_c , и ее определяли путем экстраполяции зависимости $M_c(H^{-1})$. Рассчитанные таким образом значения M_c для наночастиц оказались значительно ниже, чем для объемных образцов Fe_3O_4 : намагниченность 15%-ного эпоксидного нанокompозита составила около $9.5 \text{ эме} \cdot \text{г}^{-1}$. Ферромагнитными свойствами, как и магнетит, обладает яkobсит MnFe_2O_4 , наночастицы которого использовались для получения магнитных эпоксидных нанокompозитов (табл. 3) [18].

Увеличение коэрцитивности и магнитного момента нанокompозитов может быть связано с наличием водородных связей в эпоксидной матрице. Намагниченность композита определяется простран-

ственным расположением системы водородных связей, согласованное движение которых играет роль обменных путей между магнитными центрами и вызывает их перемагничивание [85].

На величину M_c влияет дипольное взаимодействие наночастиц, которое увеличивается с ростом концентрации наполнителя. По-видимому, этим можно объяснить данные, представленные в табл. 3. Эта зависимость подтверждается результатами исследований магнитных свойств эпоксидных нанокompозитов с включениями наночастиц феррита бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (рис. 6) [19]. Как намагниченность насыщения, так и остаточная намагниченность линейно возрастают с концентрацией $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. Предельные значения этих параметров составляют 14.0 и $4.1 \text{ эме} \cdot \text{г}^{-1}$ соответственно. При этом коэрцитивность одинакова для всех систем: $H_c = 1.3 \text{ кЭ}$.

Для придания магнитных свойств эпоксидным нанокompозитам использовали графен с нанесенным продуктом термического разложения $\text{Fe}(\text{CO})_5$ — смесью Fe и Fe_2O_3 [86]. Намагниченность насыщения композита составляла 0.04 , 0.16 и $0.45 \text{ эме} \cdot \text{г}^{-1}$ для 1.0 , 3.0 и $5.0 \text{ мас}\%$ соответственно. M_c чистого наполнителя — $14.7 \text{ эме} \cdot \text{г}^{-1}$. Расчетные значения M_c составляют 0.15 , 0.44 и $0.74 \text{ эме} \cdot \text{г}^{-1}$. Снижение экспериментальной величины M_c по сравнению с расчетной, по мнению авторов, может быть связано с окислением железа в процессе отверждения. Коэрцитивность обратно пропорциональна содержанию наполнителя: 67.2 , 46.5 и 12.3 Э соответственно.

Для защиты металлов переменной валентности от окисления используют наночастицы со структурой ядро–оболочка, используя в качестве оболочек благородные металлы, углерод и оксиды железа [87]. Оксид FeO использовался в работе [88]: Fe (ядро) + FeO (оболочка) с размером частиц $15\text{--}25 \text{ нм}$ и толщиной слоя оксида 0.5 нм . Намагниченность насыщения увеличивается с ростом концентрации наночастиц. $M_c = 17 \text{ эме} \cdot \text{г}^{-1}$ для эпоксидных нанокompозитов с $20 \text{ мас}\%$, что составляет $\sim 16\%$ от блочного наполни-

Таблица 3
Магнитные свойства эпоксидных нанокompозитов с MnFe_2O_4 [18]*

Система	Коэрцитивность H_c , Э	Намагниченность насыщения M_c , $\text{эме} \cdot \text{г}^{-1}$	Магнитный момент m , $\mu\text{В}$
MnFe_2O_4	14.9	31.68	1.244
Эпоксидный нанокompозит с 5% MnFe_2O_4	44.7	1.84	1.373
Эпоксидный нанокompозит с 10% MnFe_2O_4	43.9	4.21	1.354

* Использовано в соответствии с лицензией Creative Commons Attribution (CC BY 4.0) © 2015 AIP Publishing LLC.

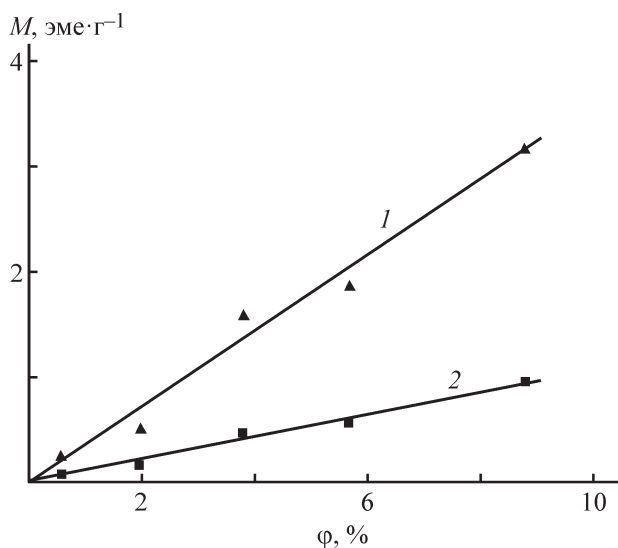


Рис. 6. Зависимость намагниченности насыщения (1) и остаточной намагниченности (2) эпоксидного нанокмозита на основе бисфенола А и циклоалифатического амина от объемной доли наполнителя $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ в композите [19].*

теля. При диспергировании коэрцитивность увеличивается с 62.33 до 20.13 Э, что связано с уменьшением межчастичного дипольного взаимодействия из-за увеличения расстояния между однодоменными наночастицами по сравнению с тесно контактирующими в блоке [89, 90].

Замена оболочки наночастиц с FeO на углеродную [86] приводит к уменьшению намагниченности насыщения и увеличению коэрцитивности, что также можно объяснить уменьшением межчастичного дипольного взаимодействия.

Термические свойства. В соответствии с законом Видемана–Франца в металлах коэффициент теплопроводности K прямо пропорционален величине удельной электропроводности. Поскольку заметное повышение теплопроводности полимерных композитов возможно только выше порога перколяции, использование металлических наночастиц с целью добиться высокой теплопроводности весьма проблематично. Действительно, для частиц с аспектным отношением порядка единицы $\phi_c = 0.15$, т. е. массовая доля металлического наполнителя чрезвычайно велика. Примером может служить работа [91], где $K = 27 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ при объемном содержании наночастиц серебра 45%, что соответствует 86 мас%.

Трибологические свойства. Эпоксидные полимеры занимают важное место среди материалов, исполь-

зуемых в качестве покрытий, в том числе трущихся поверхностей [92–95]. Повышение прочностных характеристик полимерных материалов обычно приводит к снижению коэффициента трения и износа пар трения. Наночастицы оксидов металлов являются эффективными добавками к эпоксидам, улучшающими трибологические параметры. Преимущество использования полимерных нанокмозитов как материалов для узлов трения заключается в их повышенных прочностных характеристиках, связанных с особенностями взаимодействия полимер–наночастицы: наночастицы прочно удерживаются в матрице, и свойства поверхности образца композита не зависят от дисперсности наполнителя [96, 97].

Включение гибридных наночастиц ZrO_2 /оксид графена в эпоксидную матрицу в количестве 0.1 мас% снизило коэффициент трения на 28% и удвоило износостойкость нанокмозитов [98].

В работе [99] в качестве наполнителя использовались наночастицы тройного гибрида углеродные нанотрубки/оксид графена/ MoS_2 . Показано, что эпоксидные нанокмозиты имеют самый низкий коэффициент трения и скорость износа по сравнению с другими композитными покрытиями, армированными одним наполнителем или бинарными гибридами. Коэффициент трения и скорость износа составили 0.042 и $3.44 \cdot 10^{-5} \text{ мм}^3 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ соответственно, т. е. снизились на 90 и 95% по сравнению с таковыми для чистого полимера. Это объяснялось равномерным диспергированием углеродных нанотрубок, оксида графена и MoS_2 в тройном гибриде, образованием пленки на поверхностях трения, а также тем, что углеродные нанотрубки и оксид графена придают композиту способность нести нагрузку, а MoS_2 — самосмазывающиеся свойства.

В работе [100] приведены результаты, показывающие, что введение наночастиц Al_2O_3 в концентрации 0.4 мас% снизило коэффициент трения на 32% и увеличило износостойкость нанокмозита при различных приложенных нормальных нагрузках и времени скольжения. Аналогичные результаты по влиянию содержания наночастиц Al_2O_3 на свойства нанокмозитов получены в работе [101].

Показано, что при использовании эпоксидного нанокмозита с наполнителем TiO_2 удельная скорость износа снижается более чем в 10 раз, снижается степень изнашивания и повышается износостойкость, если концентрация наночастиц не превышает 5 мас% [102]. Однако дальнейшее увеличение загрузки наполнителя приводит к увеличению скорости износа. Влияние дисперсных наполнителей на износостойкость нанокмозитов с эпоксидной матрицей авторы

* Разрешение на публикацию получено 03.03.2022, © 2008 Budapest University of Technology and Economics.

Таблица 4
Примеры эпоксидных нанокомпозигов с металлосодержащими наполнителями

Нанопополнитель	Компоненты эпоксидной матрицы	Метод получения	Применение	Литературный источник
Ag	Металлические наночастицы			
	Диглицидиловый эфир бисфенола А (JER828 и JER834) и диаминодифенилметан/полиэфирулеуфон	<i>ex situ</i>	Электропроводящие клеи	[103]
	3,4-Эпоксициклогексилметил-3',4'-эпоксициклогексанкарбоксилат (ERL-4221E) и гексагидро-4-метилфталевый ангидрид	<i>in situ</i>	Композиционные материалы с высокой диэлектрической проницаемостью	[27]
	Бисфенол А (ЭД-20) и 4,4'-диаминодифенилметан	<i>in situ</i>	Материалы для оптических устройств	[29, 30, 82, 104, 105]
Al, функционализированный оксидами церия и тонкими пленками SiO ₂ -NH ₂	Бисфенол А (Araldite GZ7 7071 × 75) и полиамид (CRAYAMID 115)	<i>ex situ</i>	Защитные покрытия	[36]
	Металлооксидные наночастицы			
TiO ₂	Бисфенол А (E-42), полиамидная смола (NY-150) и дибутилфталат	<i>ex situ</i>	Защитные покрытия	[106]
	Диглицидиловый эфир бисфенола А и полиамид	<i>ex situ</i>	Антикоррозийные полимерные покрытия	[107]
	Диглицидиловый эфир бисфенола А и полиамин	<i>ex situ</i>	Изоляционные материалы	[108]
	Диглицидиловый эфир бисфенола А и полиамидная смола	<i>ex situ</i>	Полимерные добавки к порландцементным растворам	[109]
	Бисфенол А и алифатический полиамин	<i>ex situ</i>	Структурное усиление железобетонных элементов	[110]
	Диглицидиловый эфир бисфенола А (D.E.R. 332) и 3,3'-диметил-4,4'-диаминодихлоргексилметан	<i>ex situ</i>	Термореактивные композиционные материалы	[111]
	Бисфенол А (Epon 828) и триэтилентетрамин	<i>ex situ</i>	Трибологические материалы	[112]
	Бисфенол А и эпихлоргидрин	<i>ex situ</i>	Изоляционные материалы	[73]
	Бисфенол А (CY1300) и полиамин (NY956)	<i>ex situ</i>	Материалы для хранения и сбора энергии	[113]
	Бисфенол А (E 51) и метилтетрагидрофталевый ангидрид	<i>ex situ</i>	Теплоизоляционные материалы	[114]
TiO ₂ или Al ₂ O ₃	Диглицидиловый эфир бисфенола А и триэтилентетрамин	<i>ex situ</i>	Изоляционные материалы	[115]
MgO				

Таблица 4 (продолжение)

Нанонаполнитель	Компоненты эпоксидной матрицы	Метод получения	Применение	Литературный источник
ZnO	Диглицидиловый эфир бисфенола А (Epikote 1001-X-75) и полиаминоамидная смола (Stauamid 115) Бисфенол А (Epoxyol 2004A) и циклоалифатический амин (Epoxyol 2004B) Бисфенол А (Araldite G27 7071 × 75) и полиамин Бисфенол А (CY1300) и триэтилентетрамин Диглицидиловый эфир бисфенола А (D.E.R. 332) и 2,2'-диамино-1,1'-бинафталин Бисфенол А (Epon 862) и 2,4-диэтил-6-метилбензол-1,3-диамин Бисфенол А и циклоалифатический амин Бисфенол А (GY 250) и триэтилентетрамин (Aragur NY951)	<i>ex situ</i> <i>ex situ</i> <i>ex situ</i> <i>ex situ</i> <i>ex situ</i> <i>ex situ</i> <i>ex situ</i>	Защитные покрытия Диэлектрические материалы Защитные покрытия Диэлектрические материалы для электронных корпусов Защитные покрытия Флуоресцентные материалы Прозрачные нанокмпозитные покрытия Защитные покрытия	[44] [72] [116] [76] [43] [117] [118] [119]
ZnO, функционализированный полидопамином	Бисфенол А и метилтетрагидрофталевый ангидрид Бисфенол А (E 51) и метилтетрагидрофталевый ангидрид Бисфенол А и 4,4'-диаминодифенилметан Бисфенол А (Epon 828) и метилтетрагидрофталевый ангидрид	<i>ex situ</i> <i>ex situ</i> <i>ex situ</i> <i>ex situ</i>	Изоляционные материалы Изоляционные материалы Теплопроводящие материалы Материалы для электронного и электрического оборудования Диэлектрики	[120] [121] [122] [123]
Al ₂ O ₃ , функционализированный аминобутилтриэтоксисиланом	3,4-Эпоксициклогексилметил-3',4'-эпоксициклогексанкарбоксилат (6105) и метилгексагидрофталевый ангидрид Бисфенол А (GY 260) и тетраэтиленпентамин Бисфенол А (LY556) и триэтилентетрамин	<i>ex situ</i> <i>ex situ</i> <i>ex situ</i>	Диэлектрики Материалы для конденсаторов Диэлектрические материалы	[124] [125] [126]

Таблица 4 (продолжение)

Нанонаполнитель	Компоненты оксидной матрицы	Метод получения	Применение	Литературный источник
α -Al ₂ O ₃ , функционализированный 3-аминопропилтриэтоксисиланом	Бисфенол А (OP581), новоланная смола, циклоолифатическое соединение и метилгексагидрофталевый ангидрид	<i>ex situ</i>	Материал термингерфейса для светодиодных фар	[127]
Fe ₂ O ₃	Диглицидиловый эфир бисфенола А и триэтилентетрамин	<i>ex situ</i>	Нагревательный элемент	[128]
	Диглицидиловый эфир бисфенола А (D.E.R. 332) и полипропиленмин октааминный дендример	<i>ex situ</i>	Защитные покрытия и клеи	[45]
γ -Al ₂ O ₃ , ZnO	Диглицидиловый эфир бисфенола А (NPES 903H) и <i>o</i> -толилбигуанидин	<i>ex situ</i>	Защитные покрытия	[42]
Fe ₂ O ₃ , ZnO или Al ₂ O ₃	Бисфенол А (Epon 828) и амидоамин	<i>ex situ</i>	Защитные покрытия	[47]
Fe ₃ O ₄	Диглицидиловый эфир бисфенола А (Araldite GZ7 7071X75) и полиаминоамидная смола (Stauamid 115)	<i>ex situ</i>	Защитные покрытия	[66]
Fe ₃ O ₄ , модифицированный β -циклодекстрином	Диглицидиловый эфир бисфенола А (D3415) и полиаминоамид (Stauamid 115)	<i>ex situ</i>	Магнитные композиционные материалы	[129]
	Многокомпонентные нанопополнители			
Li _{10.5} Al _{10.35} Fe _{2.15} O ₄ /Al ₂ O ₃	Диглицидиловый эфир бисфенола А и триэтилентетрамин	<i>ex situ</i>	Материалы для подавления электромагнитных помех	[130]
Ti ₃ AlC ₂ , TiC	Бисфенол А (Epon 828), эпихлоргидрин и триэтилентетрамин	<i>ex situ</i>	Трибологические материалы	[131]
Fe ₃ O ₄ + Ni	Бисфенол А (Sikadur 52 A), эпихлоргидрин и полиамин	<i>ex situ</i>	Магнитные материалы	[132]
Fe ₂ O ₃ /серебряные хлопья	Бисфенол А (Araldite GY 250) и триэтилентетрамин	<i>ex situ</i>	Полимерные клеи с высокой теплопроводностью	[133]
Zn-ZnO	Бисфенол А (Araldite GY 225) и ароматический ангидрид (Aragur HY 925)	<i>ex situ</i>	Теплопроводные оксидные диэлектрики	[134]
Al/Al ₂ O ₃	Бисфенол А (CY1300) и триэтилентетрамин	<i>ex situ</i>	Материалы для конденсаторов	[135]
Zn/ZnO/Al ₂ O ₃	Бисфенол А и 2,2-бис-(4-цианагофенил)пропан	<i>ex situ</i>	Теплопроводные и изоляционные материалы	[136]
CeO ₂ /ZrO ₂	Бисфенол А и триэтилентетрамин (HY951)	<i>ex situ</i>	Материалы для судостроения и производства панелей самолетов в условиях повышенных температур, коррозии или больших нагрузок	[137]

Таблица 4 (продолжение)

Нанонаполнитель	Компоненты эпоксидной матрицы	Метод получения	Применение	Литературный источник
TiO ₂ /Ti ₃ C ₂	Диглицидиловый эфир бисфенола А (Е-51) и метилтетрагидрофталевый ангидрид	<i>ex situ</i>	Трибологические материалы	[138]
BaZrO ₃ /BaTiO ₃	Бисфенол А (Ерохол 2004А) и циклоалифатический амин (Ерохол 2004В)	<i>ex situ</i>	Гибридные композитные нанодиэлектрики	[139]
Квантовые точки CdSe, функционализированные амидо-группами	Квантовые точки Бисфенол А (Ероп 828) и триэпилентетрамин	<i>ex situ</i>	Материалы для герметизации белых светодиодов	[69, 98]
TiO ₂ /восстановленный оксид графена, модифицированный полидопаминном и аминогруппами	Гибридные нанонаполнители Диглицидиловый эфир бисфенола А и 4,4'-диаминодифенилметан	<i>ex situ</i>	Трибологические материалы	[99]
Углеродные нанотрубки/оксид графена/MoS ₂	Бисфенол А (Э-44) и 4,4'-диаминодифенилметан	<i>ex situ</i>	Трибологические материалы	[140]
Оксид графена/металлоорганическая каркасная структура (комплекс Се с бензол-1,3,5-трикарбоновой кислотой)	Бисфенол А (ЕPIRAN-01-Х75), эпихлоргидрин и полиамидная смола	<i>ex situ</i>	Защитные покрытия	[141]
Fe ₃ O ₄ /SiO ₂	Диглицидиловый эфир бисфенола А и триэпилентетрамин	<i>ex situ</i>	Защитные покрытия	[48]
Al/графитовые нанопластины	Диглицидиловый эфир бисфенола F (YDF-170) и изофорон-диамин	<i>ex situ</i>	Теплопроводные материалы	[142]
Квантовые точки ZnO/многослойные углеродные нанотрубки	Бисфенол А (D.E.R.™ 354) и диэтилтолуолдиамин	<i>ex situ</i>	Композиты, армированные углеродным волокном	[143]
Au/графен	Диглицидиловый эфир бисфенола А (Еrikote 1001-Х-75) и полиаминоамидная смола (Crayamid 100)	<i>ex situ</i>	Сенсор допамина на основе гигантского (поверхностно усиленного) комбинационного рассеяния	[144]
ZnMoO ₄ /многослойные углеродные нанотрубки	Бисфенол А (KER 828, KH 816 и 99 PML) и полиэфируретан	<i>ex situ</i>	Материалы с механической прочностью	[145]
TiO ₂ /оксид графена	Бисфенол А, новолачная смола и полиамин	<i>ex situ</i>	Трибологические материалы	[146]

Таблица 4 (продолжение)

Нанонаполнитель	Компоненты оксидной матрицы	Метод получения	Применение	Литературный источник
Ag/BN	Диглицидиловый эфир бисфенола А (E-51), аддукт диэтилентриамины и бутилглицидилового эфира (593)	<i>ex situ</i>	Материалы для силового оборудования и электронных устройств	[147]
Fe@C	Бисфенол F (Epon 862) и полиамин (EpiCure W)	<i>ex situ</i>	Магнитные материалы	[86]
Графен/Fe@Fe ₂ O ₃	Бисфенол F (Epon 862) и полиамин (EpiCure W)	<i>ex situ</i>	Магнитные материалы	[148]
Дихалькогениды				
MoS ₂	Диглицидиловый эфир бисфенола F (NPEF-170) и 3,3'-диметил-4,4'-диаминодициклогексилметан	<i>ex situ</i>	Защитные покрытия	[149]
Нанолиты и квантовые точки MoS ₂	Бисфенол А и 4,4'-диаминодифенилметан	<i>ex situ</i>	Многофункциональные композиты	[150]
	Соли			
BaFe ₁₂ O ₁₉	Бисфенол А (Epoхol 2004А) и циклоалифатический амин (Epoхol 2004В)	<i>ex situ</i>	Магнитные материалы	[19]
BaMnO ₄	Бисфенол А (Epoхol 2004А) и циклоалифатический амин (Epoхol 2004В)	<i>ex situ</i>	Материалы для хранения и накопления энергии	[75]
MnFe ₂ O ₄	Бисфенол А (Epon 862) и полиамид (EpiCure W)	<i>ex situ</i>	Магнитные нанокompозиты	[18]
BaTiO ₃	Бисфенол А (JER 828) и полиамин (JER 113)	<i>ex situ</i>	Диэлектрические полимерные нанокompозиты	[17]
	Бисфенол А (Epoхol 2004А) и циклоалифатический амин (Epoхol 2004В)	<i>ex situ</i>	Материалы с высокой диэлектрической проницаемостью	[151]
	Бисфенол F и дициандиамид	<i>ex situ</i>	Материалы для беспроводных устройств	[152]
ZnTiO ₃	Бисфенол А (Epoхol 2004А) и циклоалифатический амин (Epoхol 2004В)	<i>ex situ</i>	Материалы для хранения и накопления энергии	[153]
Y ₃ Fe ₅ O ₁₂	Бисфенол А (Epoхol 2004А) и циклоалифатический амин (Epoхol 2004В)	<i>ex situ</i>	Материалы для хранения и накопления энергии	[154]
BaSrTiO ₃	Бисфенол А (Epoхol 2004А) и циклоалифатический амин (Epoхol 2004В)	<i>ex situ</i>	Композитные нанодиэлектрики	[155]

[102] объясняют следующим образом. Во время испытаний на износ эпоксидная смола без наполнителя становится хрупкой и образуются трещины, перпендикулярные направлению скольжения. Поэтому возникают материальные волны и образуются обломки. При включении в эпоксидную матрицу однородных наночастиц TiO_2 распространение трещин в эпоксидной матрице в определенной степени затрудняется под воздействием частиц на поверхности трения или вблизи нее. Это приводит к снижению волнистости поверхности материала и уменьшению количества обломков. Чем больше частиц, тем больше площадь контакта между ними и трущимися поверхностями и, следовательно, тем выше износостойкость, объясняющаяся наличием наночастиц TiO_2 . Скорость износа возрастает при содержании TiO_2 до 10 мас%. Это объясняется тем, что при меньшей концентрации частицы в эпоксидной матрице достаточно диспергированы, но при увеличении содержания частиц они агрегируют, что и приводит к увеличению скорости износа.

В табл. 4 обобщены примеры различных типов эпоксидных нанокompозитов с металлосодержащими наполнителями, включая коммерчески доступные компоненты эпоксидных матриц, методы получения и области применения.

Заключение

Включение металлосодержащих наполнителей в эпоксидную матрицу может быть проведено двумя основными способами: *ex situ* и *in situ*. Независимо от способа введения наполнитель в большей или меньшей степени изменяет структуру матрицы. В свою очередь матрица определяет размер и форму образующихся наночастиц, влияет на характер распределения наночастиц по объему, что особенно важно, когда речь идет о расслоении. Все это позволяет целенаправленно получать новые композиционные материалы для конкретных применений.

Свойства эпоксидных нанокompозитов определяются структурой матрицы, типом и характером распределения наночастиц по объему композита. В результате взаимодействия металлосодержащих наполнителей с эпоксидным полимером формируются межфазные слои, структура которых определяет механические, электрофизические, магнитные, термические и трибологические свойства эпоксидных нанокompозитов с металлосодержащими наполнителями. Для разработки высокоэффективных методов получения и улучшения свойств эпоксидных нанокompозитов необходимы углубленные исследования

химической и физической структуры сформировавшейся эпоксидной матрицы, особенностей химизма процессов отверждения эпоксидного связующего, взаимодействия матрицы с наполнителем, влияния металлосодержащих наполнителей на кинетику формирования, структуру и свойства эпоксидных нанокompозитов.

Конфликт интересов

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

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках госзадания Института проблем химической химии РАН (регистрационный номер темы АААА-А19119032690060-9).

Информация об авторах

Иржак Вадим Исакович, д.х.н., проф.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6468-0936>

Уфлянд Игорь Ефимович, д.х.н., проф.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7164-8168>

Список литературы

- [1] Иржак В. И. Эпоксидные полимеры и нанокompозиты. Черноголовка: Редакционно-издательский отдел ИПХФ РАН, 2021. 319 с.
- [2] Старокадомский Д., Решетник М., Матвеева Л. Структура и характеристики эпоксидных композитов с микродисперсным цементным наполнителем // Пласт. массы. 2020. № 11–12. С. 23–27. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2020-11-12-23-27>
- [3] Иржак Т. Ф., Иржак В. И. Эпоксидные нанокompозиты // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. 2017. Т. 59. № 6. С. 485–522 [Irzhak T. F., Irzhak V. I. Epoxy nanocomposites // Polym. Sci. Ser. A. 2017. V. 59. N 6. P. 791–825. <https://doi.org/10.7868/S2308112017060049>].
- [4] Tee Z. Y., Yeap S. P., Hassan C. S., Kiew P. L. Nano and non-nano fillers in enhancing mechanical properties of epoxy resins: A brief review // Polym.-Plast. Technol. Mater. 2022. <https://doi.org/10.1080/25740881.2021.2015778>
- [5] Uflyand I. E., Irzhak T. F., Irzhak V. I. Formation of fiber composites with an epoxy matrix: State-of-the-art and future development // Mater. Manuf. Proc. 2022. <https://doi.org/10.1080/10426914.2021.2016820>
- [6] Uflyand I. E., Irzhak V. I. Recent advances in the study of structure and properties of fiber composites with an epoxy matrix // J. Polym. Res. 2021. V. 28. ID 440. <https://doi.org/10.1007/s10965-021-02783-9>

- [7] Ding K. H., Wang G. L., Zhang M. Preparation and optical properties of transparent epoxy composites containing ZnO nanoparticles // *J. Appl. Polym. Sci.* 2012. V. 126. N 2. P. 734–739. <https://doi.org/10.1002/app.36759>
- [8] Tao P., Viswanath A., Schadler L. S., Benicewicz B. C., Siegel R. W. Preparation and optical properties of indium tin oxide/epoxy nanocomposites with polyglycidyl methacrylate grafted nanoparticles // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2011. V. 3. N 9. P. 3638–3645. <https://doi.org/10.1021/am200841n>
- [9] Tao P., Li Y., Siegel R. W., Schadler L. S. Transparent dispensible high-refractive index ZrO₂/epoxy nanocomposites for LED encapsulation // *J. Appl. Polym. Sci.* 2013. V. 130. N 5. P. 3785–3793. <https://doi.org/10.1002/app.39652>
- [10] Irzhak V. I., Dzhardimalieva G. I., Uflyand I. E. Structure and properties of epoxy polymer nanocomposites reinforced with carbon nanotubes // *J. Polym. Res.* 2019. V. 26. ID 220. <https://doi.org/10.1007/s10965-019-1896-0>
- [11] Kausar A. Fullerene nanofiller reinforced epoxy nanocomposites — developments, progress and challenges // *Mater. Res. Innov.* 2021. V. 25. N 3. P. 175–185. <https://doi.org/10.1080/14328917.2020.1748794>
- [12] Karak N. Nanocomposites of epoxy and metal oxide nanoparticles // *ACS Symp. Ser.* 2021. V. 1385. P. 299–330. <https://doi.org/10.1021/bk-2021-1385.ch010>
- [13] Karak N. Nanocomposites of epoxy and metal nanoparticles // *ACS Symp. Ser.* 2021. V. 1385. P. 267–297. <https://doi.org/10.1021/bk-2021-1385.ch009>
- [14] Rentería V., Franco A. Metal nanoparticles dispersed in epoxy resin: Synthesis, optical properties and applications // Ed. C. Geddes. *Reviews in Plasmonics.* V. 2017. Cham: Springer, 2019. P. 191–228. https://doi.org/10.1007/978-3-030-18834-4_8
- [15] Zhai W., Wu Z.-M., Wang X., Song P., He Y., Wang R.-M. Preparation of epoxy-acrylate copolymer@nano-TiO₂ Pickering emulsion and its antibacterial activity // *Prog. Org. Coat.* 2015. V. 87. P. 122–128. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.05.019>
- [16] Джардималиева Г. И., Кыдралиева К. А., Метелица А. В., Уфлянд И. Е. Наноматериалы. Свойства и сферы применения. СПб: Лань, 2020. С. 138–148.
- [17] Huang X., Xie L., Yang K., Wu C., Jiang P., Li S., Wu S., Tatsumi K., Tanaka T. Role of interface in highly filled epoxy/BaTiO₃ nanocomposites. Part I — correlation between nanoparticle surface chemistry and nanocomposite dielectric property // *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* 2014. V. 21. N 2. P. 467–479. <https://doi.org/10.1109/TDEI.2013.004165>
- [18] Huang J., Cao Y., Zhang X., Li Y., Guo J., Wei S., Peng X., Shen T. D., Guo Z. Magnetic epoxy nanocomposites with superparamagnetic MnFe₂O₄ nanoparticles // *AIP Adv.* 2015. V. 5. N 9. ID 097183. <https://doi.org/10.1063/1.4932381>
- [19] Kanapitsas A., Tsonos C., Psarras G. C., Kriptou S. Barium ferrite/epoxy resin nanocomposite system: Fabrication, dielectric, magnetic and hydration studies // *eXPRESS Polym. Lett.* 2016. V. 10. N 3. P. 227–236. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2016.21>
- [20] Irzhak T. F., Irzhak V. I. Synthesis of epoxy nanocomposites / Ed. N. Ramdani. *Nanotechnology in aerospace and structural mechanics.* Hershey, Pennsylvania, USA: IGI Global, 2019. P. 34–79. <https://doi.org/10.4018/978-1-5225-7921-2.ch002>
- [21] Sangermano M., Sordo F., Giovine M., Kortaberria G. UV-cured epoxy-ZnO composites: Preparation and characterization // *Macromol. Mater. Eng.* 2013. V. 298. N 12. ID 1304. <https://doi.org/10.1002/mame.201200444>
- [22] Vescovo L., Sangermano M., Scarazzin R., Kortaberria G., Mondragon J. In-situ-synthesized silver/epoxy nanocomposites: Electrical characterization by means of dielectric spectroscopy // *Macromol. Chem. Phys.* 2010. V. 211. N 17. P. 1933–1939. <https://doi.org/10.1002/macp.201000138>
- [23] Kortaberria G., Arruti P., Modragon I., Vescovo L., Sangermano M. Dynamics of in situ synthesized silver-epoxy nanocomposites as studied by dielectric relaxation spectroscopy // *J. Appl. Polym. Sci.* 2011. V. 120. N 4. P. 2361–2367. <https://doi.org/10.1002/app.33440>
- [24] Yagci Y., Sahin O., Ozturk T., Marchi S., Grassini S., Sangermano M. Synthesis of silver/epoxy nanocomposites by visible light sensitization using highly conjugated thiophene derivatives // *React. Funct. Polym.* 2011. V. 71. N 8. P. 857–862. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2011.05.012>
- [25] Yagci Y., Sangermano M., Rizza G. A visible light photochemical route to silver-epoxy nanocomposites by simultaneous polymerization-reduction approach // *Polymer.* 2008. V. 49. N 24. P. 5195–5198. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.09.068>
- [26] Yagci Y., Sangermano M., Rizza G. Synthesis and characterization of gold-epoxy nanocomposites by visible light photoinduced electron transfer and cationic polymerization processes // *Macromolecules.* 2008. V. 41. N 20. P. 7268–7270. <https://doi.org/10.1021/ma801776y>
- [27] Lu J., Moon K. S., Wong C. P. Silver/polymer nanocomposite as a high-k polymer matrix for dielectric composites with improved dielectric performance // *J. Mater. Chem.* 2008. V. 18. N 40. P. 4821–4826. <https://doi.org/10.1039/B807566B>
- [28] Gao H., Liu L., Luo Y., Jia D. In-situ preparation of epoxy/silver nanocomposites by thermal

- decomposition of silver–imidazole complex // *Mater. Lett.* 2011. V. 65. N 23–24. P. 3529–3532. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.07.086>
- [29] Богданова Л. М., Шершнева В. А., Спиринов М. Г., Иржак В. И., Закиев С. Е., Джардималиева Г. И. Эволюция наночастиц серебра, синтезированных *in situ*, в стеклообразной эпоксидной матрице // *ЖФХ*. 2019. Т. 93. № 7. С. 1043–1047 [Bogdanova L. M., Shershnev V. A., Spirin M. G., Irzhak V. I., Zakiev S. E., Dzhardimalieva G. I. Evolution of silver nanoparticles synthesized *in situ* in a glass-like epoxy matrix // *Russ. J. Phys. Chem.* 2019. V. 93. N 7. P. 1317–1321. <https://doi.org/10.1134/S0044453719070057>].
- [30] 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 [Bogdanova L. M., Kuzub L. I., Dzhevadyan 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/10.7868/S2308112014030031>].
- [31] Bogdanova L., Lesnichaya V., Spirin M., Shershnev V., Irzhak V., Kydraliev K., Zarrelli M., Dzhardimalieva G. Mechanical properties of polycondensate epoxy nanocomposites filled with Ag nanoparticles synthesized *in situ* // *Mater. Today: Proceed.* 2021. V. 34. Part 1. P. 156–159. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.02.138>
- [32] Bogdanova L., Kuzub L., Dzhevadyan E., Rabenok E., Novikov G., Pomogailo A. *In situ* synthesis and properties of epoxy nanocomposites // *Macromol. Symp.* 2012. V. 317–318. P. 117–122. <https://doi.org/10.1002/masy.201100099>
- [33] Иржак Т. Ф., Иржак В. И. О механизме процесса «дигестивного созревания» // *ЖФХ*. 2020. Т. 94. № 7. С. 1073–1077. <https://doi.org/10.31857/S0044453720070146> [Irzhak T. F., Irzhak V. I. On the digestive ripening mechanism // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2020. V. 94. N 7. P. 1439–1442. <https://doi.org/10.1134/S0036024420070146>].
- [34] Высоцкий В. В., Урюпина О. Я., Ролдугин В. И., Плачев Ю. А. Формирование наночастиц серебра в водных растворах карбоксимецеллюлозы и эволюция их размеров // *Коллоид. журн.* 2009. Т. 71. № 2. С. 164–170 [Vysotsky V. V., Uryupina O. Y., Roldughin V. I., Plachev Yu. A. Formation of silver nanoparticles in aqueous carboxymethyl cellulose solutions and the evolution of their sizes // *Colloid J.* 2009. V. 71. N 2. P. 156–162. <https://doi.org/10.1134/S1061933X09020021>].
- [35] Li Y.-Q., Yang Y., Fu S.-Y. Photo-stabilization properties of transparent inorganic UV-filter/epoxy nanocomposites // *Compos. Sci. Technol.* 2007. V. 67. N 15–16. P. 3465–3471. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2007.03.010>
- [36] Ramezanzadeh B., Rostami M., Niroumandrad S. Enhancement of the physical/mechanical properties of an epoxy composite by addition of aluminum nanoparticles through modification with cerium oxides and functionalization by SiO₂—NH₂ thin films // *Prog. Org. Coat.* 2017. V. 112. P. 244–253. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.07.005>
- [37] Yi D. K. Fabrication and optical studies of epoxy-quantum-dot nanocomposites // *Mater. Lett.* 2016. V. 182. P. 85–89. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.06.092>
- [38] Kausar A. Epoxy and quantum dots-based nanocomposites: Achievements and applications // *Mater. Res. Innov.* 2020. V. 24. N 4. P. 235–243. <https://doi.org/10.1080/14328917.2019.1636175>
- [39] Eksik O., Gao J., Shojaee S. A., Thomas A., Chow P., Bartolucci S. F., Koratkar N. Epoxy nanocomposites with two-dimensional transition metal dichalcogenide additives // *ACS Nano*. 2014. V. 8. N 5. P. 5282–5289. <https://doi.org/10.1021/nn5014098>
- [40] Sanctuary R., Baller J., Zielinski B., Becker N., Krüger J. K., Philipp M., Ziehmer M. Influence of Al₂O₃ nanoparticles on the isothermal cure of an epoxy resin // *J. Phys. Condens. Matter*. 2008. V. 21. N 3. ID 035118. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/3/035118>
- [41] Baller J., Thomassey M., Ziehmer M., Sanctuary R. The catalytic influence of alumina nanoparticles on epoxy curing // *Thermochim. Acta*. 2011. V. 517. N 1–2. P. 34–39. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.01.029>
- [42] Karasinski E. N., Da Luz M. G., Lepienski C. M., Coelho L. A. F. Nanostructured coating based on epoxy/metal oxides: Kinetic curing and mechanical properties // *Thermochim. Acta*. 2013. V. 569. P. 167–176. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2013.07.015>
- [43] Zabih O., Mostafavi S. M., Ravari F., Khodabandeh A., Hooshafza A., Zare K., Shahzadeh M. The effect of zinc oxide nanoparticles on thermo-physical properties of diglycidyl ether of bisphenol A/2,2'-diamino-1,1'-binaphthalene nanocomposites // *Thermochim. Acta*. 2011. V. 521. N 1–2. P. 49–58. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.04.003>
- [44] Ghaffari M., Ehsani M., Vandavand M., Avazverdi E., Askari A., Goudarzi A. Studying the effect of micro- and nano-sized ZnO particles on the curing kinetic of epoxy/polyaminoamide system // *Prog. Org. Coat.* 2015. V. 89. P. 277–283. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.08.016>
- [45] Zabih O., Hooshafza A., Moztarzadeh F., Payravand H., Afshar A., Alizadeh R. Isothermal curing behavior and thermo-physical properties of epoxy-based thermoset nanocomposites reinforced with

- Fe₂O₃ nanoparticles // *Thermochim. Acta*. 2012. V. 527. P. 190–198.
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.10.026>
- [46] *Omran A., Rostami A. A., Ravari F., Mashak A.* Curing behavior and structure of a novel nanocomposite from glycerol diglycidyl ether and 3,3-dimethylglutaric anhydride // *Thermochim. Acta*. 2011. V. 517. N 1–2. P. 9–15. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.01.024>
- [47] *Hong S. G., Tsai J. S.* The adsorption and curing behaviors of the epoxy/amidoamine system in the presence of metal oxides // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2001. V. 63. N 1. P. 31–46.
<https://doi.org/10.1023/A:1010119900035>
- [48] *Jouyandeh M., Shabanian M., Khaleghi M., Paran S. M. R., Ghiyasi S., Vahabi H., Saeb M. R.* Acid-aided epoxy-amine curing reaction as reflected in epoxy/Fe₃O₄ nanocomposites: Chemistry, mechanism, and fracture behavior // *Prog. Org. Coat.* 2018. V. 125. P. 384–392.
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.09.024>
- [49] *Иржак В. И.* Межфазный слой в полимерных нанокompозитах // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. С*. 2020. Т. 62. № 1. С. 55–65.
<https://doi.org/10.31857/S2308114720010033>
[Irzhak V. I. The interphase layer in polymer nanocomposites // *Polym. Sci. Ser. C*. 2020. V. 62. N 1. P. 51–61.
<https://doi.org/10.1134/S1811238220010038>].
- [50] *Winey K. I., Vaia R. A.* Polymer Nanocomposites // *MRS Bull.* 2007. V. 32. N 4. P. 314–322.
<https://doi.org/10.1557/mrs2007.229>
- [51] *Hull D., Clyne T. W.* An introduction to composite materials. 2nd Ed. Cambridge Solid State Sci. Ser. Cambridge: University Press, 1996. C. 133–157.
- [52] *Zare Y., Rhee K. Y.* Calculation of tunneling distance in carbon nanotubes nanocomposites: Effect of carbon nanotube properties, interphase and networks // *J. Mater. Sci.* 2020. V. 55. N 13. P. 5471–5480.
<https://doi.org/10.1007/s10853-019-04176-2>
- [53] *Allaoui A., El Bounia N.* How carbon nanotubes affect the cure kinetics and glass transition temperature of their epoxy composites? — A review // *eXPRESS Polym. Lett.* 2009. V. 3. N 9. P. 588–594.
<https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2009.73>
- [54] *Chen F., Clough A., Reinhard B. M., Grinstaff M. W., Jiang N., Koga T., Tsui O. K. C.* Glass transition temperature of polymer–nanoparticle composites: Effect of polymer–particle interfacial energy // *Macromolecules*. 2013. V. 46. N 11. P. 4663–4669.
<https://doi.org/10.1021/ma4000368>
- [55] *Baghdadi Y. N., Youssef L., Bouhadir K., Harb M., Mustapha S., Patra D., Tehrani-Bagha A. R.* Thermal and mechanical properties of epoxy resin reinforced with modified iron oxide nanoparticles // *J. Appl. Polym. Sci.* 2021. V. 138. N 23. ID 50533.
<https://doi.org/10.1002/app.50533>
- [56] *Balguri P. K., Harris Samuel D. G., Indira C., Penki T. R., Thumu U.* Manganese dioxide nanostructures reinforced epoxy nanocomposites: A study of mechanical properties // *Polym.-Plast. Technol. Mater.* 2022.
<https://doi.org/10.1080/25740881.2021.1991953>
- [57] *Demir B., Chan K.-Y., Yang D., Mouritz A., Lin H., Jia B., Lau K.-T., Walsh T. R.* Epoxy-gold nanoparticle nanocomposites with enhanced thermo-mechanical properties: An integrated modelling and experimental study // *Compos. Sci. Technol.* 2019. V. 174. P. 106–116.
<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2019.02.020>
- [58] *El-Masry M. M., Ramadan R., Ahmed M. K.* The effect of adding cobalt ferrite nanoparticles on the mechanical properties of epoxy resin // *Results Mater.* 2020. V. 8. ID 100160.
<https://doi.org/10.1016/j.rinma.2020.100160>
- [59] *Goyat M. S., Hooda A., Gupta T. K., Kumar K., Halder S., Ghosh P. K., Dehiya B. S.* Role of non-functionalized oxide nanoparticles on mechanical properties and toughening mechanisms of epoxy nanocomposites // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. N 16. P. 22316–22344.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.05.083>
- [60] *Hoseini M., Dini G., Bahadori M.* Dielectric strength and mechanical properties of epoxy resin filled with self-propagating high-temperature synthesized Al₂O₃/SiC nanoparticles // *J. Compos. Mater.* 2020. V. 54. N 17. P. 2231–2243.
<https://doi.org/10.1177/0021998319891202>
- [61] *Mahmud A., Dev C., Meem M. T., Gafur M. A., Hoque M. A.* Preparation and mechanical properties of green epoxy/chitosan/silver nanocomposite // *Green Mater.* 2021. <https://doi.org/10.1680/jgrma.21.00020>
- [62] *Pinto D., Bernardo L., Amaro A., Lopes S.* Mechanical properties of epoxy nanocomposites using titanium dioxide as reinforcement — A review // *Constr. Build. Mater.* 2015. V. 95. P. 506–524.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.07.124>
- [63] *Tang Y., Su K., Man R., Hillman M. C., Du J.* Investigation of internal cracks in epoxy-alumina using in situ mechanical testing coupled with micro-CT // *JOM*. 2021. V. 73. N 8. P. 2452–2459.
<https://doi.org/10.1007/s11837-021-04714-x>
- [64] *Thipperudrappa S., Hiremath A., Kurki Nagaraj B.* Synergistic effect of ZnO and TiO₂ nanoparticles on the thermal stability and mechanical properties of glass fiber-reinforced LY556 epoxy composites // *Polym. Compos.* 2021. V. 42. N 9. P. 4831–4844.
<https://doi.org/10.1002/pc.26193>
- [65] *Wetzel B., Rosso P., Hauptert F., Friedrich K.* Epoxy nanocomposites-fracture and toughening mechanisms // *Eng. Fract. Mech.* 2006. V. 73. N 16. P. 2375–2398.
<https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2006.05.018>
- [66] *Javidparvar A. A., Ramezanzadeh B., Ghasemi E.* Effects of surface morphology and treatment of iron

- oxide nanoparticles on the mechanical properties of an epoxy coating // *Progr. Org. Coat.* 2016. V. 90. P. 10–20. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.09.018>
- [67] Sun T., Fan H., Wang Z., Liu X., Wu Z. Modified nano Fe₂O₃-epoxy composite with enhanced mechanical properties // *Mater. Design.* 2015. V. 87. P. 10–16. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.07.177>
- [68] Sun D., Sue H.-J., Miyatake N. Optical properties of ZnO quantum dots in epoxy with controlled dispersion // *J. Phys. Chem. C.* 2008. V. 112. N 41. P. 16002–16010. <https://doi.org/10.1021/jp805104h>
- [69] Zou W., Du Z., Li H., Zhang C. Fabrication of carboxyl functionalized CdSe quantum dots via ligands self-assembly and CdSe/epoxy fluorescence nanocomposites // *Polymer.* 2011. V. 52. N 9. P. 1938–1943. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.02.043>
- [70] Martinez-Garcia J. C., Serraiña-Ferrer A., Lopeandia-Fernández A., Lattuada M., Sapkota J., Rodriguez-Viejo J. A generalized approach for evaluating the mechanical properties of polymer nanocomposites reinforced with spherical fillers // *Nanomaterials.* 2021. V. 11. N 4. ID 830. <https://doi.org/10.3390/nano11040830>
- [71] Martinez-Garcia J. C., Rzoska S. J., Drozd-Rzoska A., Starzonek S., Mauro J. C. Fragility and basic process energies in vitrifying systems // *Sci. Rep.* 2015. V. 5. ID 8314. <https://doi.org/10.1038/srep08314>
- [72] Mathioudakis G. N., Patsidis A. C., Psarras G. C. Dynamic electrical thermal analysis on zinc oxide/epoxy resin nanodielectrics // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2014. V. 116. N 1. P. 27–33. <https://doi.org/10.1007/s10973-013-3510-8>
- [73] Eker Y. R., Özcan M., Özkan A. O., Kırkıcı H. The influence of Al₂O₃ and TiO₂ additives on the electrical resistivity of epoxy resin-based composites at low temperature // *Macromol. Mater. Eng.* 2019. V. 304. N 7. ID 1800670. <https://doi.org/10.1002/mame.201800670>
- [74] Wang Q., Chen G. Effect of pre-treatment of nanofillers on the dielectric properties of epoxy nanocomposites // *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* 2014. V. 21. N 4. P. 1809–1816. <https://doi.org/10.1109/TDEI.2014.004278>
- [75] Patsidis A., Psarras G. C. Dielectric behaviour and functionality of polymer matrix — ceramic BaTiO₃ composites // *eXPRESS Polym. Lett.* 2008. V. 2. N 10. P. 718–726. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2008.85>
- [76] Singha S., Thomas M. J. Influence of filler loading on dielectric properties of epoxy-ZnO nanocomposites // *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* 2009. V. 16. N 2. P. 531–542. <https://doi.org/10.1109/TDEI.2009.4815189>
- [77] Gonon P., Boudefel A. Electrical properties of epoxy/silver nanocomposites // *J. Appl. Phys.* 2006. V. 99. N 2. ID 024308. <https://doi.org/10.1063/1.2163978>
- [78] Иржак В. И. Порог перколяции в полимерных нанокompозитах // *Коллоид. журн.* 2021. Т. 83. № 1. С. 51–56. <https://doi.org/10.31857/S0023291221010067> [Irzhak V. I. Percolation threshold in polymer nanocomposites // *Colloid J.* 2021. V. 83. N 1. P. 64–69. <https://doi.org/10.1134/S1061933X21010063>].
- [79] Chiteme C., McLachlan D. S. ac and dc conductivity, magnetoresistance, and scaling in cellular percolation systems // *Phys. Rev. B.* 2003. V. 67. N 2. ID 024206. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.024206>
- [80] Rao C. P., Periyapatna R., Haradanahalli M. Effect of high aspect ratio flaky aluminum on mechanical properties of epoxy-based particulate composites // *J. Vinyl Addit. Technol.* 2021. V. 27. N 4. P. 711–721. <https://doi.org/10.1002/vnl.21844>
- [81] Nam S., Cho H. W., Kim T., Kim D., Sung B. J., Lim S., Kim H. Effects of silica particles on the electrical percolation threshold and thermomechanical properties of epoxy/silver nanocomposites // *Appl. Phys. Lett.* 2011. V. 99. N 4. ID 043104. <https://doi.org/10.1063/1.3615690>
- [82] Новиков Г. Ф., Рабенюк Е. В., Богданова Л. М., Иржак В. И. Диэлектрические свойства пленок эпоксидного Ag-ЭД20 нанокompозита, синтезированного in situ. Температурная зависимость сквозной проводимости // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. А.* 2017. Т. 59. № 5. С. 447–456 [Novikov G. F., Rabenok E. V., Bogdanova L. M., Irzhak V. I. Dielectric properties of films of Ag-ED20 epoxy nanocomposite synthesized in situ. Temperature dependence of direct current conductivity // *Polym. Sci. Ser. A.* 2017. V. 59. N 5. P. 741–750. <https://doi.org/10.7868/S2308112017050145>].
- [83] Li L., Zheng S. Poly(ϵ -caprolactone)-grafted Fe₃O₄ nanoparticles: Preparation and superparamagnetic nanocomposites with epoxy thermosets // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2015. V. 54. N 1. P. 171–180. <https://doi.org/10.1021/ie5038193>
- [84] Gu H., Tadakamalla S., Huang Y., Colorado H. A., Luo Z., Haldolaarachchige N., Young D. P., Wei S., Guo Z. Polyaniline stabilized magnetite nanoparticle reinforced epoxy nanocomposites // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2012. V. 4. N 10. P. 5613–5624. <https://doi.org/10.1021/am301529t>
- [85] O'Neal K. R., Brinzari T. V., Wright J. B., Ma C., Giri S., Schlueter J. A., Wang Q., Jena P., Liu Z., Musfeldt J. L. Pressure-induced magnetic crossover driven by hydrogen bonding in CuF₂(H₂O)₂(3-chloropyridine) // *Sci. Rep.* 2014. V. 4. ID 6054. <https://doi.org/10.1038/srep06054>
- [86] Zhang X., Alloul O., He Q., Zhu J., Verde M. J., Li Y., Wei S., Guo Z. Strengthened magnetic epoxy nanocomposites with protruding nanoparticles on the graphene nanosheets // *Polymer.* 2013. V. 54. N 14. P. 3594–3604. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.04.062>

- [87] Wei S., Wang Q., Zhu J., Sun L., Lin H., Guo Z. Multifunctional composite core-shell nanoparticles // *Nanoscale*. 2011. V. 3. N 11. P. 4474–4502. <https://doi.org/10.1039/C1NR11000D>
- [88] Zhu J., Wei S., Ryu J., Sun L., Luo Z., Guo Z. Magnetic epoxy resin nanocomposites reinforced with core-shell structured Fe@FeO nanoparticles: Fabrication and property analysis // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2010. V. 2. N 7. P. 2100–2107. <https://doi.org/10.1021/am100361h>
- [89] Cho H. W., Nam S., Lim S., Kim D., Kim H., Sung B. J. Effects of size and interparticle interaction of silica nanoparticles on dispersion and electrical conductivity of silver/epoxy nanocomposites // *J. Appl. Phys.* 2014. V. 115. N 15. ID 154307. <https://doi.org/10.1063/1.4871669>
- [90] Thieu N. A. T., Vu M. C., Kim D. H., Choi W. K., Kim S.-R. Effect of aspect ratio of vertically aligned copper nanowires in the presence of cellulose nanofibers on the thermal conductivity of epoxy composites // *Polym. Adv. Technol.* 2020. V. 31. N 10. P. 2351–2359. <https://doi.org/10.1002/pat.4954>
- [91] Pashayi K., Fard H. R., Lai F., Iruvanti S., Plawsky J., Borca-Tasciuc T. High thermal conductivity epoxy-silver composites based on self-constructed nanostructured metallic networks // *J. Appl. Phys.* 2012. V. 111. N 10. ID 104310. <https://doi.org/10.1063/1.4716179>
- [92] Liu D., Zhao W., Liu S., Cen Q., Xue Q. In situ regulating of surface morphologies, anti-corrosion and tribological properties of epoxy resin coatings by heat treatment // *Surf. Topogr. Metrol. Prop.* 2017. V. 5. N 2. ID 024003. <https://doi.org/10.1088/2051-672X/aa72b4>
- [93] Tian J., Li C., Xian G. Reciprocating friction and wear performances of nanometer sized-TiO₂ filled epoxy composites // *Polym. Compos.* 2021. V. 42. N 4. P. 2061–2072. <https://doi.org/10.1002/pc.25959>
- [94] Yang J., Xu Y., Su C., Nie, S., Li Z. Synthesis of hierarchical nanohybrid CNT@Ni-PS and its applications in enhancing the tribological, curing and thermal properties of epoxy nanocomposites // *Front. Chem. Sci. Eng.* 2021. V. 15. N 5. P. 1281–1295. <https://doi.org/10.1007/s11705-020-2007-9>
- [95] Yang W., Feng W., Liao Z., Yang Y., Miao G., Yu B., Pei X. Protection of mild steel with molecular engineered epoxy nanocomposite coatings containing corrosion inhibitor functionalized nanoparticles // *Surf. Coat. Technol.* 2021. V. 406. ID 126639. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126639>
- [96] Dass K., Chauhan S. R., Gaur B. Study on the effects of nanoparticulates of SiC, Al₂O₃, and ZnO on the mechanical and tribological performance of epoxy-based nanocomposites // *Part. Sci. Technol.* 2017. V. 35. N 5. P. 589–606. <https://doi.org/10.1080/02726351.2016.1184730>
- [97] Yazman Ş., Uyaner M., Karabörk F., Akdemir A. Effects of nano reinforcing/matrix interaction on chemical, thermal and mechanical properties of epoxy nanocomposites // *J. Compos. Mater.* 2021. V. 55. N 28. P. 4257–4272. <https://doi.org/10.1177/00219983211037059>
- [98] Che Y., Sun Z., Zhan R., Wang S., Zhou S., Huang J. Effects of graphene oxide sheets-zirconia spheres nanohybrids on mechanical, thermal and tribological performances of epoxy composites // *Ceram. Int.* 2018. V. 44. N 15. P. 18067–18077. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.010>
- [99] Chen B., Li X., Jia Y., Xu L., Liang H., Li X., Yan F. Fabrication of ternary hybrid of carbon nanotubes/graphene oxide/MoS₂ and its enhancement on the tribological properties of epoxy composite coatings // *Compos. A*. 2018. V. 115. P. 157–165. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2018.09.021>
- [100] Fouly A., Alkalla M. Effect of low nanosized alumina loading fraction on the physicomechanical and tribological behavior of epoxy // *Tribol. Int.* 2020. V. 152. ID 106550. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2020.106550>
- [101] Zheng Y.-P., Zhang J.-X., Li Q., Chen W., Zhang X. The influence of high content nano-Al₂O₃ on the properties of epoxy resin composites // *Polym.-Plast. Technol. Eng.* 2009. V. 48. N 4. P. 384–388. <https://doi.org/10.1080/03602550902725381>
- [102] Srivastava S., Tiwari R. K. Synthesis of epoxy-TiO₂ nanocomposites: A study on sliding wear behavior, thermal and mechanical properties // *Int. J. Polym. Mater.* 2012. V. 61. N 13. P. 999–1010. <https://doi.org/10.1080/00914037.2011.617326>
- [103] Kishi H., Tanaka S., Nakashima Y., Saruwatari T. Self-assembled three-dimensional structure of epoxy/polyethersulphone/silver adhesives with electrical conductivity // *Polymer*. 2016. V. 82. P. 93–99. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.11.043>
- [104] Кузуб Л. И., Гурьева Л. Л., Ходос И. И., Бадамшина Э. Р. Влияние концентрации прекурсора на формирование наночастиц серебра с олигостирилмонокарбоксилатными лигандами в эпоксидном олигомере ЭД-20 // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б*. 2020. Т. 62. № 3. С. 222–229. <https://doi.org/10.31857/S2308113920030092> [Kuzub L. I., Gurieva L. L., Khodos I. I., Badamshina E. R. Influence of precursor concentration on the formation of silver nanoparticles with oligostyrylmonocarboxylate ligands in ED-20 epoxy oligomer // *Polym. Sci. Ser. B*. 2020. V. 62. N 3. P. 299–305. <https://doi.org/10.1134/S1560090420030094>].
- [105] Новиков Г. Ф., Рабенко Е. В., Богданова Л. М., Иржак В. И. Температурная зависимость сквозной проводимости в пленках нанокompозита Ag-ЭД20 // *ЖФХ*. 2017. Т. 91. № 10. С. 1760–1764

- [Novikov G. F., Rabenok E. V., Bogdanova L. M., Irzhak V. I. Temperature dependence of direct current conductivity in Ag-ED20 nanocomposite films // Russ. J. Phys. Chem. 2017. V. 91. N 10. P. 1971–1975. <https://doi.org/10.7868/S0044453717100302>].
- [106] Ali F., Waseem M., Khurshid R., Afzal A. TiO₂ reinforced high-performance epoxy-co-polyamide composite coatings // Prog. Org. Coat. 2020. V. 146. ID 105726. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105726>
- [107] Ghosal A., Ahmad S. High performance anti-corrosive epoxy–titania hybrid nanocomposite coatings // New J. Chem. 2017. V. 41. N 11. P. 4599–4610. <https://doi.org/10.1039/C6NJ03906E>
- [108] Goyat M. S., Rana S., Halder S., Ghosh P. K. Facile fabrication of epoxy-TiO₂ nanocomposites: A critical analysis of TiO₂ impact on mechanical properties and toughening mechanisms // Ultrason. Sonochem. 2018. V. 40. Part A. P. 861–873. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.07.040>
- [109] Guo S.-Y., Zhang X., Ren J., Chen J.-Z., Zhao T.-J., Li T.-W., Zhang L. Preparation of TiO₂/epoxy resin composite and its effect on mechanical and bonding properties of OPC mortars // Constr. Build. Mater. 2021. V. 272. ID 121960. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121960>
- [110] Krzywiński K., Sieradzki A., Sadowski Ł., Królicka A., Chastre C. Thermal wear of epoxy composite modified with rutile titanium dioxide // Compos. Struct. 2022. V. 282. ID 115127. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2021.115127>
- [111] Malekshahinezhad K., Ahmadi-khaneghah A., Behniafar H. Amine-functionalized TiO₂ nanoparticles covalently loaded into epoxy networks via thermal and microwave curing processes // Macromol. Res. 2020. V. 28. N 6. P. 567–572. <https://doi.org/10.1007/s13233-020-8067-3>
- [112] Zaer-Miri S., Khosravi H. Assessment of the wear behavior and interlaminar shear properties of modified nano-TiO₂/jute fiber/epoxy multiscale composites // J. Ind. Text. 2019. <https://doi.org/10.1177/1528083719893718>
- [113] Kavitha D., Sindhu T. K., Nambiar T. N. P. Impact of permittivity and concentration of filler nanoparticles on dielectric properties of polymer nanocomposites // IET Sci. Meas. Technol. 2017. V. 11. N 2. P. 179–185. <https://doi.org/10.1080/10.1049/iet-smt.2016.0226>
- [114] Ge G., Tang Y., Li Y., Huang L. Effect of environmental temperature on the insulating performance of epoxy/MgO nanocomposites // Appl. Sci. 2020. V. 10. N 20. ID 7018. <https://doi.org/10.3390/app10207018>
- [115] Guvvala N., Rao B. N., Sarathi R. Effect of gamma irradiation on space charge and charge trap characteristics of epoxy–MgO nanocomposites // Micro Nano Lett. 2019. V. 14. N 13. P. 1334–1339. <https://doi.org/10.1049/mnl.2019.0247>
- [116] Ramezanzadeh B., Attar M. M., Farzam M. Effect of ZnO nanoparticles on the thermal and mechanical properties of epoxy-based nanocomposite // J. Therm. Anal. Calorim. 2010. V. 103. N 2. P. 731–739. <https://doi.org/10.1007/s10973-010-0996-1>
- [117] Liang C., Song P., Gu H., Ma C., Guo Y., Zhang H., Xu X., Zhang Q., Gu J. Nanopolydopamine coupled fluorescent nanozinc oxide reinforced epoxy nanocomposites // Compos. Part A: Appl. Sci. Manuf. 2017. V. 102. P. 126–136. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2017.07.030>
- [118] Sari M. G., Saeb M. R., Shabani M., Khaleghi M., Vahabi H., Vagner C., Zarrintaj P., Khalili R., Paran S. M. R., Ramezanzadeh B., Mozafari M. Epoxy/starch-modified nano-zinc oxide transparent nanocomposite coatings: A showcase of superior curing behavior // Prog. Org. Coat. 2018. V. 115. P. 143–150. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.11.016>
- [119] Suresh S., Nisha P., Saravanan P., Jayamoorthy K., Karthikeyan S. Investigation of the thermal and dielectric behavior of epoxy nano-hybrids by using silane modified nano-ZnO // Silicon. 2018. V. 10. P. 1291–1303. <https://doi.org/10.1007/s12633-017-9604-3>
- [120] Khan M. Z., Waleed A., Khan A., Hassan M. A. S., Paracha Z. J., Farooq U. Significantly improved surface flashover characteristics of epoxy resin/Al₂O₃ nanocomposites in air vacuum and SF₆ by gas-phase fluorination // J. Electron. Mater. 2020. V. 49. N 5. P. 3400–3408. <https://doi.org/10.1007/s11664-020-08001-4>
- [121] Huang L., Lv X., Tang Y., Ge G., Zhang P., Li Y. Effect of alumina nanowires on the thermal conductivity and electrical performance of epoxy composites // Polymers. 2020. V. 12. N 9. ID 2126. <https://doi.org/10.3390/polym12092126>
- [122] Lee W., Wie J., Kim J. Enhancement of thermal conductivity of alumina/epoxy composite using poly(glycidyl methacrylate) grafting and crosslinking // Ceram. Int. 2021. V. 47. N 13. P. 18662–18668. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.03.198>
- [123] Wang Z., Cheng Y., Wang H., Yang M., Shao Y., Chen X., Tanaka T. Sandwiched epoxy–alumina composites with synergistically enhanced thermal conductivity and breakdown strength // J. Mater. Sci. 2017. V. 52. P. 4299–4308. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-0511-6>
- [124] Yu J., Huo R., Wu C., Wu X., Wang G., Jiang P. Influence of interface structure on dielectric properties of epoxy/alumina nanocomposites // Macromol. Res. 2012. V. 20. N 8. P. 816–826. <https://doi.org/10.1007/s13233-012-0122-2>
- [125] Nisha P., Dhanalekshmi K. I., Ravichandran C. Effect of 4-aminobutyltriethoxysilane modified

- Al₂O₃ nanoparticles on the dielectric properties of epoxy nanocomposites for high voltage applications // *Silicon*. 2020. V. 13. P. 1009–1015.
<https://doi.org/10.1007/s12633-020-00471-9>
- [126] *Pandey J. C., Singh M.* Evidences of interphase formation and concomitant change in the dielectric properties of epoxy-alumina nanocomposites // *Polym. Test*. 2020. ID 106802.
<https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106802>
- [127] *Permal A., Devarajan M., Hung H. L., Zahner T., Lacey D., Ibrahim K.* Controlled high filler loading of functionalized Al₂O₃-filled epoxy composites for LED thermal management // *J. Mater. Eng. Perform.* 2018. V. 27. P. 1296–1307.
<https://doi.org/10.1007/s11665-018-3151-y>
- [128] *Gnanavel M., Maridurai T.* Effect of surface modification and particle size on dielectric properties of iron(III)oxide-epoxy composite film // *Dig. J. Nanomat. Biostructures*. 2018. V. 13. N 1. P. 39–48.
- [129] *Saeb M. R., Rastin H., Shabanian M., Ghaffari M., Bahlakeh G.* Cure kinetics of epoxy/ β -cyclodextrin-functionalized Fe₃O₄ nanocomposites: Experimental analysis, mathematical modeling, and molecular dynamics simulation // *Prog. Org. Coat.* 2017. V. 110. P. 172–181.
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.05.007>
- [130] *Abosheiasha H. F., Mansour D.-E. A., Darwish M. A., Assar S. T.* Synthesis and investigation of structural thermal magnetic and dielectric properties of multifunctional epoxy/Li_{0.5}Al_{0.35}Fe_{2.15}O₄/Al₂O₃ nanocomposites // *J. Mater. Res. Technol.* 2022. V. 16. P. 1526–1546.
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.11.149>
- [131] *Aghamohammadi H., Heidarpour A., Jamshidi R., Bayat O.* Tribological behavior of epoxy composites filled with nanodiamond and Ti₃AlC₂-TiC particles: A comparative study // *Ceram. Int.* 2019. V. 45. N 7. Part A. P. 9106–9113.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.01.249>
- [132] *Kaadhm E. Q., Salman K. D., Reja A. H.* Magnetic and dielectric properties of epoxy composites reinforced with hybrid nanoparticle iron oxide (Fe₃O₄) and nickel (Ni) // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2021. V. 1973. N 1. ID 012052.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1973/1/012052>
- [133] *Kumar R., Nayak S. K.* Fabrication of high thermal conductive epoxy composite by adding hybrid of expanded graphite, iron (III) oxide, and silver flakes // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2020. V. 31. N 18. P. 16008–16019.
<https://doi.org/10.1007/s10854-020-04163-3>
- [134] *Mathews J. M., Santhosh B., Vaisakh S. S., Ananthakumar S.* Zn-dust derived Zn/ZnO cermet fillers for thermally conductive high-k epoxy dielectrics // *Mater. Today: Proceed.* 2020. V. 25. P. 155–162.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.12.249>
- [135] *Paul S., Sindhu T. K.* A Neural network model for predicting the dielectric permittivity of epoxy-aluminum nanocomposite and its experimental validation // *IEEE Trans. Compon. Packaging Manuf. Technol.* 2015. V. 5. N 8. P. 1122–1128.
<https://doi.org/10.1109/TCPMT.2015.2451078>
- [136] *Wang Y., Zhu L., Zhou J., Jia B., Jiang Y., Wang J., Wang M., Cheng Y., Wu K.* Dielectric properties and thermal conductivity of epoxy resin composite modified by Zn/ZnO/Al₂O₃ core-shell particles // *Polym. Bull.* 2019. V. 76. N 8. P. 3957–3970.
<https://doi.org/10.1007/s00289-018-2581-x>
- [137] *Yamunadevi V., Palaniradja K., Thiagarajan A., Ganeshan P., Raja K.* Characterization and dynamic mechanical analysis of woven roven glass fiber/cerium-zirconium oxide epoxy nanocomposite materials // *Mater. Res. Express*. 2019. V. 6. N 9. ID 095057. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab2f64>
- [138] *Zhang Y., He X., Cao M., Shen X., Yang Y., Yi J., Guan J., Shen J., Xi M., Zhang Y., Tang B.* Tribological and thermo-mechanical properties of TiO₂ nanodot-decorated Ti₃C₂/epoxy nanocomposites // *Materials*. 2021. V. 14. N 10. ID 2509. <https://doi.org/10.3390/ma14102509>
- [139] *Tsikriteas Z. M., Manika G. C., Patsidis A. C., Psarras G. C.* Probing the multifunctional behaviour of barium zirconate/barium titanate/epoxy resin hybrid nanodielectrics // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2020. V. 142. N 1. P. 231–243.
<https://doi.org/10.1007/s10973-020-09855-w>
- [140] *Zou W., Du Z., Li H., Zhang C.* A transparent and luminescent epoxy nanocomposite containing CdSe QDs with amido group-functionalized ligands // *J. Mater. Chem.* 2011. V. 21. N 35. P. 13276.
<https://doi.org/10.1039/c1jm11125f>
- [141] *Zhan Y., Wang Y., Wang M., Ding X., Wang X.* Improving the curing and mechanical properties of short carbon fibers/epoxy composites by grafting nano ZIF-8 on fibers // *Adv. Mater. Interfaces*. 2020. V. 7. N 2. ID 1901490.
<https://doi.org/10.1002/admi.201901490>
- [142] *Kim J. S., Yoon K. H., Lee Y. S., Han J. H.* Mechanical properties and thermal conductivity of epoxy composites containing aluminum-exfoliated graphite nanoplatelets hybrid powder // *Macromol. Res.* 2021. V. 29. N 3. P. 252–256.
<https://doi.org/10.1007/s13233-021-9032-5>
- [143] *Hawkins S. A., Yao H., Wang H., Sue H.-J.* Tensile properties and electrical conductivity of epoxy composite thin films containing zinc oxide quantum dots and multi-walled carbon nanotubes // *Carbon*. 2017. V. 115. P. 18–27.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.12.058>
- [144] *Hussein M. A., El-Said W. A., Abu-Zied B. M., Choi J.-W.* Nanosheet composed of gold nanoparticle/graphene/epoxy resin based on

- ultrasonic fabrication for flexible dopamine biosensor using surface-enhanced Raman spectroscopy // *Nano Converg.* 2020. V. 7. N 1. ID 15.
<https://doi.org/10.1186/s40580-020-00225-8>
- [145] *Sarafrazi M., Ghasemi A. R., Hamadani M.* A semi-analytical and experimental approach using molecular dynamic simulation for thermo-mechanical properties of surface functionalized epoxy/polyurethane/MWCNT/ZnMoO₄ nanocomposites // *Fibers Polym.* 2021. V. 22. P. 2306–2315.
<https://doi.org/10.1007/s12221-021-0720-8>
- [146] *Satheesan B., Mohammed A. S.* Tribological characterization of epoxy hybrid nanocomposite coatings reinforced with graphene oxide and titania // *Wear.* 2021. V. 466–467. ID 203560.
<https://doi.org/10.1016/j.wear.2020.203560>
- [147] *Wu Y., Zhang X., Negi A., He J., Hu G., Tian S., Liu J.* Synergistic effects of boron nitride (BN) nanosheets and silver (Ag) nanoparticles on thermal conductivity and electrical properties of epoxy nanocomposites // *Polymers.* 2020. V. 12. N 2. ID 426.
<https://doi.org/10.3390/polym12020426>
- [148] *Zhang X., Alloul O., Zhu J., He Q., Luo Z., Colorado H. A., Haldolaarachchige N., Young D. P., Shen T., Wei S.* Iron-core carbon-shell nanoparticles reinforced electrically conductive magnetic epoxy resin nanocomposites with reduced flammability // *RSC Adv.* 2013. V. 3. N 24. P. 9453–9464.
<https://doi.org/10.1039/C3RA41233D>
- [149] *Zhao M., Liu L., Zhang B., Sun M., Zhang X., Zhang X., Li J., Wang L.* Epoxy composites with functionalized molybdenum disulfide nanoplatelet additives // *RSC Adv.* 2018. V. 8. N 61. P. 35170–35178. <https://doi.org/10.1039/C8RA07448H>
- [150] *Riaz S., Park S.-J.* A comparative study on nano-inclusion effect of MoS₂ nanosheets and MoS₂ quantum dots on fracture toughness and interfacial properties of epoxy composites // *Compos. Part A: Appl. Sci. Manuf.* 2021. V. 146. ID 106419.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2021.106419>
- [151] *Batsouli D. I., Patsidis A. C., Psarras G. C.* Epoxy-based/BaMnO₄ nanodielectrics: Dielectric response and energy storage efficiency // *Electronics.* 2021. V. 10. N 22. ID 2803.
<https://doi.org/10.3390/electronics10222803>
- [152] *Yang W., Yu S., Luo S., Sun R., Liao W.-H., Wong C.-P.* A systematic study on electrical properties of the BaTiO₃-epoxy composite with different sized BaTiO₃ as fillers // *J. Alloys Compd.* 2015. V. 620. P. 315–323.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.09.142>
- [153] *Koufakis E., Mathioudakis G. N., Patsidis A. C., Psarras G. C.* ZnTiO₃/epoxy resin nanocomposites: Development, dielectric behaviour and functionality // *Polym. Test.* 2019. V. 77. ID 105870.
<https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.04.017>
- [154] *Sanida A., Stavropoulos S. G., Speliotis Th., Psarras G. C.* Development and characterization of multifunctional yttrium iron garnet/epoxy nanodielectrics // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2020. V. 142. N 5. P. 1701–1708.
<https://doi.org/10.1007/s10973-020-10247-3>
- [155] *Vryonis O., Anastassopoulos D. L., Vradis A. A., Psarras G. C.* Dielectric response and molecular dynamics in epoxy-BaSrTiO₃ nanocomposites: Effect of nanofiller loading // *Polymer.* 2016. V. 95. P. 82–90.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.04.050>
-