

DOI: 10.18721/JEST.25114  
УДК 66.03

*В.Ф. Першин, К.А. Аль-Шиблави, А.А. Баранов, Т.В. Пасько*

Тамбовский государственный технический университет, г. Тамбов, Россия

### **ПОЛУЧЕНИЕ МАЛОСЛОЙНОГО ГРАФЕНА СПОСОБОМ ЖИДКОФАЗНОЙ СДВИГОВОЙ ЭКСФОЛИАЦИИ**

Цель предлагаемой работы – исследование влияния режимных параметров на процесс жидкофазной эксфолиации и проверка эффективности модифицирования бетона графеновыми структурами, полученными механическим способом. Процесс эксфолиации проводили на статор-ротор аппарате при скольжении лопастей по внутренней поверхности ротора. В процессе экспериментов изменяли исходную концентрацию графита в водной суспензии и скорость вращения ротора. Изучалось влияние указанных параметров на время обработки и концентрацию малослойных графеновых структур, образованных в результате эксфолиации. Готовую суспензию использовали при изготовлении бетонных образцов для проведения испытаний на сжатие и изгиб. Установлено, что при содержании графеновых структур 1 мг/мл в воде, которая используется при приготовлении бетона, его прочность на сжатие повышается в 1,7–2,5 раза, а на изгиб – в 1,2–1,5 раза. Максимальная концентрация (1,7 мг/мл) графеновых структур в суспензии достигается за минимальное время при исходной концентрации графита 50 мг/мл и скорости вращения ротора 10000 об /мин.

*Ключевые слова:* графит, графен, сдвиг, эксфолиация, бетон.

*Ссылка при цитировании:*

В.Ф. Першин, К.А. Аль-Шиблави, А.А. Баранов, Т.В. Пасько. Получение малослойного графена способом жидкофазной сдвиговой эксфолиации // Научно-технические ведомости СПбПУ. Естественные и инженерные науки. 2019. Т. 25. № 1. С. 143–154. DOI: 10.18721/JEST.25114.

*V.F. Pershin, K.A. Al-Shiblawi, A.A Baranov, T.V. Pasko*

Tambov state technical university, Tambov, Russia

### **PRODUCTION OF LOW-LAYER GRAPHENE BY LIQUID PHASE SHEAR EXFOLIATION**

The goal of this study is in investigating the effect of operating parameters on liquid-phase exfoliation and in testing the effectiveness of concrete modification with mechanically obtained graphene structures. Exfoliation was carried out with a rotor-stator mixer with the blades sliding on the inner surface of the rotor. The initial concentration of graphite in the aqueous suspension and the rotor speed were changed during the experiments. We have presented the results of the effect of these parameters on the processing time and the concentration of multilayer graphene structures formed through exfoliation. The finished suspension was used to prepare concrete samples for testing in compression and bending. It was established for the content of graphene structures of 1 mg/ml in water, used to prepare the concrete that its compressive strength increases by 1.7–2.5 times, bending strength by 1.2–1.5 times. The maximum concentration of graphene

structures in the suspension is 1.7 mg/ml for the minimum time achieved at an initial graphite concentration of 50 mg/ml and a rotor speed of 10,000 rpm.

*Keywords:* graphite, graphene, shear, exfoliation, concrete.

*Citation:*

V.F. Pershin, K.A. Al-Shiblawi, A.A. Baranov, T.V. Pasko, Production of low-layer graphene by liquid phase shear exfoliation, *St. Petersburg polytechnic university journal of engineering science and technology*, 25(01)(2019) 143–154, DOI: 10.18721/JEST.25114.

### Введение

Малослойный графен широко используется при создании новых конструкционных и функциональных материалов. Современное состояние и перспективы модифицирования эпоксидных смол наноматериалами, включая графен, проанализированы в работе [1]. В работе [2] доказана большая эффективность модифицирования эпоксидных смол графеном по сравнению с углеродными нанотрубками. Как известно, графен можно получить с помощью различных методов [3], из которых наиболее часто исследуемый маршрут следующий: графит → оксид графита → графен [4]. Эта технология достаточно легко масштабируется, а полученный продукт используется для модифицирования полимерных материалов. Разработаны различные методы синтеза оксида графена из графита [5, 6]. Но свойства графена в его окисленной форме существенно отличаются от свойств графена. Кислородсодержащие группы можно удалить восстановлением, однако структура и электрические показатели восстанавливаются неполностью [7]. Одним из перспективных путей одновременного достижения эксфолиации и восстановления оксида графена является микроволновое воздействие. Графен, полученный микроволновым воздействием, содержит некоторое количество поверхностных функциональных групп, что положительно влияет на его распределение в полимерной матрице [8]. Графен, полученный микроволновой эксфолиацией и восстановлением оксида графена (MERGO) [9], за счет функциональных групп не только хорошо диспергируется в полимер-

ной матрице, но и обеспечивает образование активных химических связей между нанопластинами графена и полимерной матрицей [10]. Несмотря на достоинства MERGO, данная технология при использовании ее в промышленных масштабах имеет весьма существенный недостаток – загрязнение окружающей среды. Дело в том, что для окисления графита по методу Хамерса–Оффермана используется смесь серной кислоты  $H_2SO_4$ , нитрата натрия  $NaNO_3$  и перманганата калия  $KMnO_4$ . Естественно, что утилизация отходов производства существенно повышает стоимость готового продукта.

Одна из наиболее масштабных областей применения малослойного графена в качестве модификатора – строительная индустрия. Наноматериалы не только значительно повышают эксплуатационные характеристики строительных материалов, но и уменьшают загрязнения окружающей среды [11, 12]. Внимание многих исследователей [13–19] было сосредоточено на изучении влияния наноматериалов на характеристики бетона. Так, например, использование углеродных нанотрубок привело к 50 %, а оксида графена к 33 % увеличению прочности бетона на сжатие. Основным препятствием использования графена при модифицировании бетона до недавнего времени была его высокая стоимость. Группа ученых из Ирландии и Великобритании [20] разработала способ получения малослойного графена способом жидкофазной эксфолиацией графита, а другая группа использовала его для модифицирования бетона [21]. На наш взгляд, жидкофазная эксфолиация

ция является одной из перспективных промышленных технологий получения малослойного графена, особенно для тех применений, где он может быть использован в виде суспензии. Эффективность использования малослойного графена, полученного непосредственно из графита путем жидкофазной эксфолиации, была проверена экспериментально на бетонных изделиях [20].

Результаты испытаний показали, что при содержании графена в затворной воде порядка 0,8 г/л прочность на сжатие увеличилась на 146 %, а на изгиб – 79,5 %.

Цель работы – исследовать влияние режимных параметров на процесс жидкофазной эксфолиации и проверить эффективность модифицирования бетона графеновыми структурами, полученными механическим способом.

#### Материалы и методика эксперимента

**Исходные материалы.** Для получения малослойного графена в данной работе в качестве исходного материала мы использовали графит марки ГСМ-2 по ГОСТ 18191-78 «Графит специальный малозольный. Технические условия». По физико-химическим показателям он соответствует требованиям, указанным в таблице. Выбор материала обоснован его использованием на ООО «НаноТехЦентр» (г. Тамбов) для получения малослойного графена путем жидкофазной эксфолиации и ультразвуковой обработки оксида графита, полученного по методу Хамерса–

Офеманна [5]. В принципе, в качестве исходного материала может быть использован кристаллический графит марок ГС-1, ГС-2, ГСМ-1, ГСМ-3, ГСМ-4. Данные марки графита в основном отличаются только зольностью, а структура их одинакова.

Приготавливая суспензию, использовали воду по ГОСТ 23732-2011 «Вода для бетонов и строительных растворов. Технические условия», в которую добавляли поверхностно-активное вещество ОП-7 по ГОСТ 8433-81 «Вещества вспомогательные ОП-7 и ОП-10. Технические условия». Концентрация ОП-7 составляла 0,3 % по отношению к воде. В качестве поверхностно-активной добавки можно использовать и другие вещества, препятствующие агломерации малослойного графена, в том числе модификаторы бетона по ГОСТ Р 56178-2014 «Модификаторы органоминеральные типа МБ для бетонов, строительных растворов и сухих смесей. Технические условия».

**Экспериментальная установка.** Как и в работах [20, 21], жидкофазную эксфолиацию мы проводили на статор-ротор аппарате, схема которого представлена на рис. 1. Аппарат состоит из цилиндрического статора 1, ротора 2 и привода вращения ротора 3. Внутренний диаметр статора – 40 мм, высота – 50 мм, а радиальный зазор  $\Delta$  между статором и лопастями ротора равен 0,05 мм. Скорость вращения ротора изменялась от 5000 до 15000 об/мин.

#### Физико-химические показатели графита

##### Physical and chemical indexes of graphite

Марка графита	Норма показателя и метод испытания			
	Зольность, % (не более)	Массовая доля влаги, % (не более)	Выход летучих веществ, в том числе от флотореагентов, % (не более)	Остаток на сетке №02, % (не менее)
	ГОСТ 17818.4	ГОСТ 17818.1	ГОСТ 17818.3	ГОСТ 17818.2
ГСМ-1	0,1	0,2	0,2	70
ГСМ-2	0,5	0,2	0,2	Не нормируется

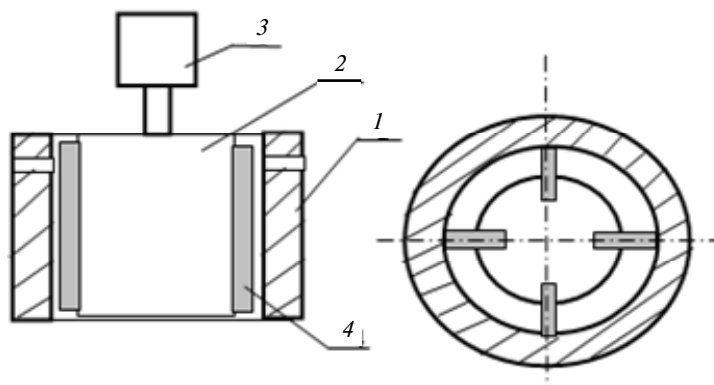


Рис. 1. Схема статор-ротор аппарата:

1 – статор; 2 – ротор; 3 – привод; 4 – лопасть; 5 – крышка

Fig. 1. Scheme of the stator-rotor device:

1 – stator; 2 – rotor; 3 – drive; 4 – blade; 5 – cap

В отличие от аппарата, который использовали в работах [20, 21], мы установили на статор крышку 5, отверстия разместили только в верхней части цилиндрической оболочки, а ротор снабдили сменными лопастями из полимерного материала. Лопастей устанавливались таким образом, чтобы скользили по внутренней поверхности статора практически без зазора. Авторы [20] считают, что эксфолиация происходит, в основном, когда частицы, проходя через отверстия в статоре, подвергаются воздействию лопастей. Мы предполагаем, что эксфолиация происходит в зазоре между лопастью и внутренней поверхностью статора. Крышка 5 обеспечивает устойчивый циркуляционный контур движения суспензии, которая поступает в зону обработки только через нижний торец статора, а выходит через отверстия. Расположение отверстий в верхней части статора обеспечивает максимальное время пребывания частиц в зоне контакта лопастей с внутренней поверхностью статора.

На жидкость и частицы, находящиеся в зоне между статором, вращающимся ротором и соседними лопастями, действуют центробежные силы. Под действием этих сил частицы прижимаются к внутренней поверхности статора, и окружная скорость их движения уменьшается. При попадании в зону между статором и движущейся лопастью на частицу начинают действовать сдвигающие силы, в результате действия

которых внутри частицы, кроме нормальных напряжений, возникают касательные напряжения, что приводит к сдвигу графеновых слоев относительно друг друга. Предположим, что частица состоит из пяти графеновых слоев. В результате сдвига из одной частицы образуются две. В рассматриваемом случае возможны следующие варианты: 1 слой + 4 слоя; 2 слоя + 3 слоя. По всей видимости, вероятности каждого из указанных вариантов одинаковы.

**Методика проведения экспериментов.** Исследования процесса эксфолиации проводили следующим образом. Готовили 5 литров водной суспензии кристаллического графита ГС-1 с концентрацией от 3 до 6 %, заливали ее в цилиндрическую емкость, устанавливали аппарат и начинали обработку суспензии. Каждые 10 минут останавливали процесс и отбирали 100 мл суспензии. Суспензию центрифугировали, удаляли осадок и определяли концентрацию графеновых наноструктур в оставшейся суспензии. После проведения анализа пробу выливали в емкость и продолжали процесс эксфолиации. Процесс продолжали до тех пор, пока концентрация графеновых структур прекращала возрастать. В процессе экспериментов изменяли скорость вращения ротора: 5000, 10000, 12000, 15000 об/мин. По окончании процесса эксфолиации проводили центрифугирование суспензии и уда-

ляли осадок. Очищенную суспензию использовали в качестве затворной воды при приготовлении бетонных образцов для испытаний на сжатие и изгиб. Испытания проводили в соответствии с методикой, описанной выше.

### Результаты жидкофазной эксфолиации

При каждом сочетании скорости вращения ротора и концентрации графита в исходной суспензии по шесть раз готовили суспензию и каждый раз определяли промежуточные значения концентрации графеновых структур. На рис. 2 представлены характерные зависимости концентраций графеновых структур от времени обработки при разных исходных концентрациях графита в суспензии, для приготовления которой использовали статор-ротор смеситель с лопастями, скользящими по внутренней поверхности статора без зазора. Анализируя результаты, можно сделать вывод, что с увеличением исходной концентрации уменьшается время, за которое концентрация гра-

феновых структур достигает практически предельной величины – 1,7 мг/мл, однако следует учитывать, что одновременно увеличивается количество нерасщепленного графита.

Учитывая, что при уменьшении концентрации на 20 % (с 50 до 40 мг/мл) необходимое время обработки увеличивается на 75 %, а при увеличении концентрации на 20 % (с 50 до 60 мг/мл) время уменьшается всего на 25 %, принято решение в дальнейших исследованиях использовать исходную концентрацию графита 50 мг/мл. На рис. 3 показаны зависимости изменения концентрации графеновых структур от времени при разных скоростях вращения ротора. Из представленных зависимостей видно, что при скорости вращения ротора 5000 об/мин максимальная концентрация графеновых структур достигается за 50 мин, а при скоростях 10000, 12000 и 15000 об/мин – за 25–30 минут. С учетом данного факта было принято решение готовить суспензию при скорости вращения ротора 10000 об/мин.

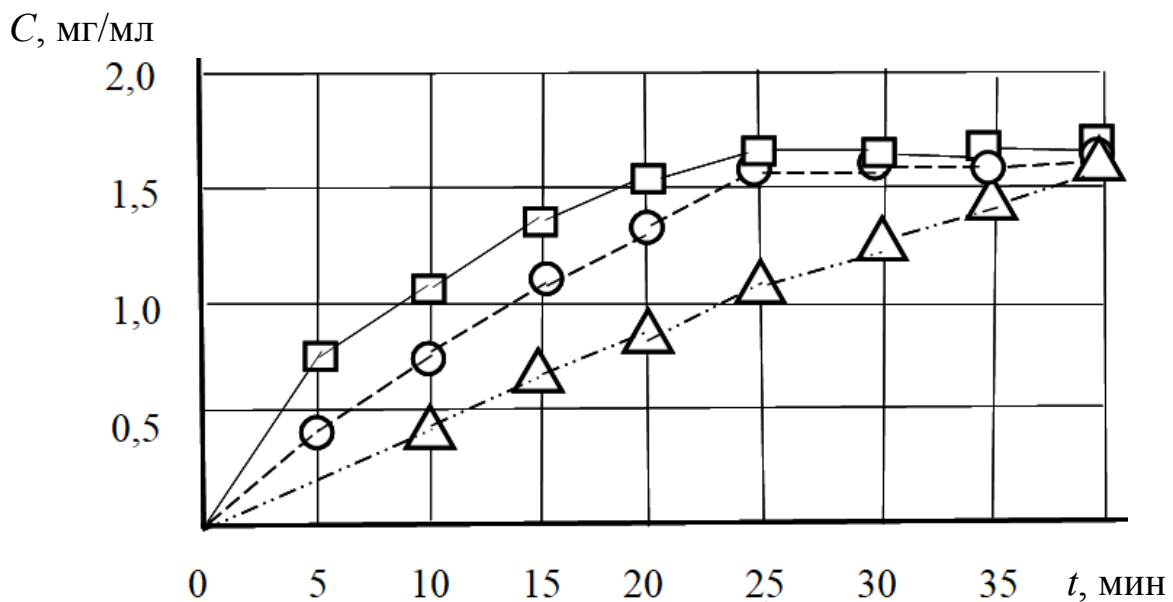


Рис. 2. Зависимость концентрации  $C$  графеновых структур от времени обработки при разных исходных концентрациях графита, мг/мл:

△ – 40; ○ – 50; □ – 60

Fig. 2. The dependence of the concentration  $C$  of graphene structures on the processing time at different initial concentrations of graphite, mg/ml:

△ – 40; ○ – 50; □ – 60

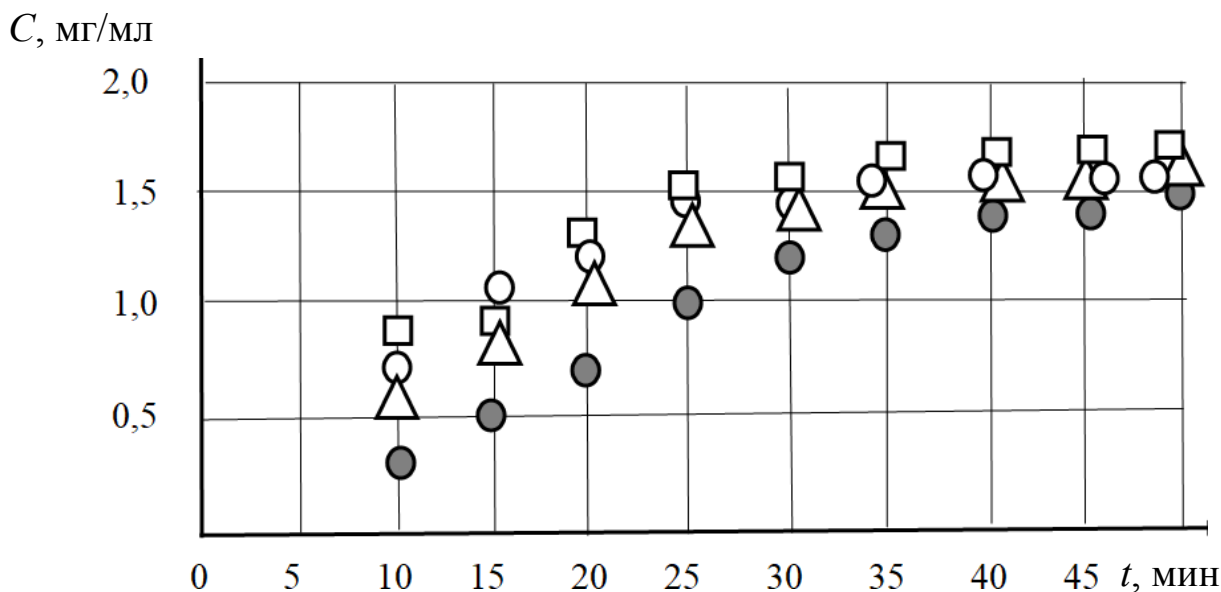


Рис. 3. Зависимости изменения концентрации  $C$  графеновых структур от времени при разных скоростях вращения ротора, об/мин:

● – 5000; ▲ – 10000; ○ – 12000; □ – 15000

Fig. 3. Dependences of graphene concentration changes  $C$  on time at different rotor revolution speed, rpm:

● – 5000; ▲ – 10000; ○ – 12000; □ – 15000

В работе [20] отмечается, что только порядка 0,1% исходного графита удается перевести в графеновые структуры, но с повторными эксфолиациями осадка, который образуется в результате центрифугирования, этот выход удается поднять до 3%. В результате анализа полученных результатов установлено, что в нашем случае удастся расщепить не менее 6% исходного графита.

Были проведены исследования с меньшими объемами исходной суспензии (3 и 4 литра). Установлено, что время обработки до достижения максимальной концентрации графеновых структур (1,7 мг/мл) пропорционально объему обрабатываемой суспензии и составляет примерно 5 минут на один литр. Результаты проведенных исследований позволили определить параметры процесса, при которых гарантировано достигается концентрация 1,7 мг/мл за минимальное время: исходная концентрация графита – 50 мг/мл; скорость вращения ротора – 10000 об/мин.

На рис. 4 представлены результаты изменения концентрации графеновых структур от времени обработки для прототипа и предлагаемого аппарата.

Максимальная концентрация графеновых структур в суспензии при использовании прототипа составляет 0,8–1,0 мг/мл, что хорошо согласуется с результатами, полученными в работе [21]. По результатам, представленным на рис. 4, можно сделать выводы, что при использовании модернизированного статор-ротор смесителя концентрация графеновых структур в суспензии в 1,5–1,7 раза больше, чем при использовании прототипа, при одинаковом времени обработки суспензии. На рис. 5 представлены снимки графеновых структур в готовой суспензии, полученной при следующих параметрах: объем обрабатываемой суспензии – 5 литров; исходная концентрация графита – 50 мг/мл; скорость вращения ротора – 10000 об/мин; время обработки – 25 мин. Как видно из изображений, в результате



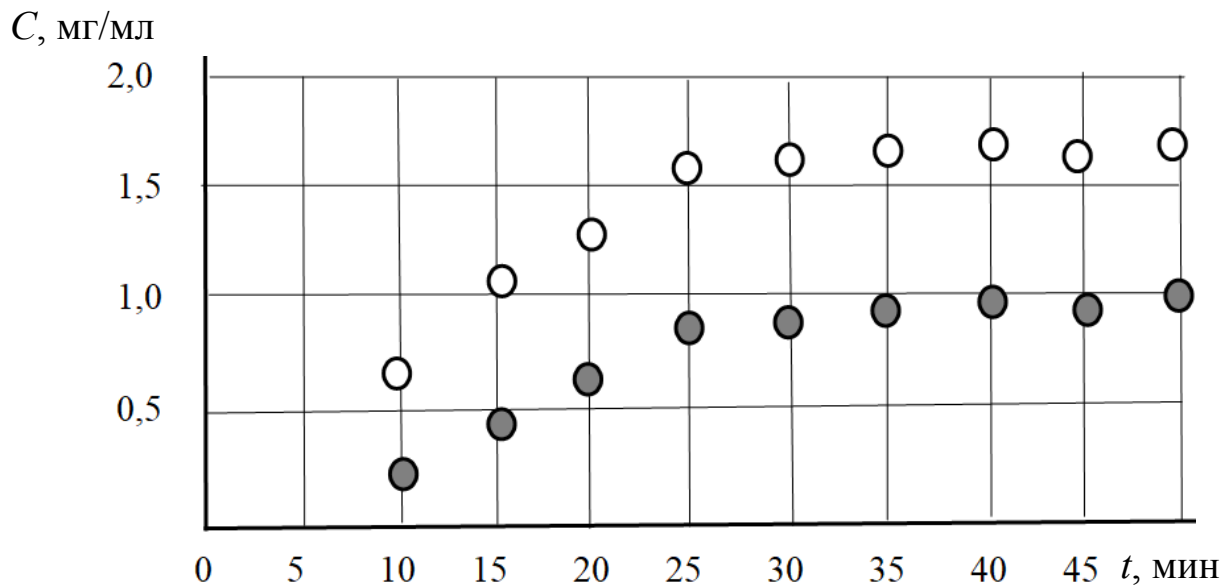


Рис. 4. Изменение концентрации графеновых структур в суспензии от времени обработки в установке-прототипе (●) и в предлагаемом аппарате (○)

Fig. 4. Processing time effect on the graphene concentration in suspension

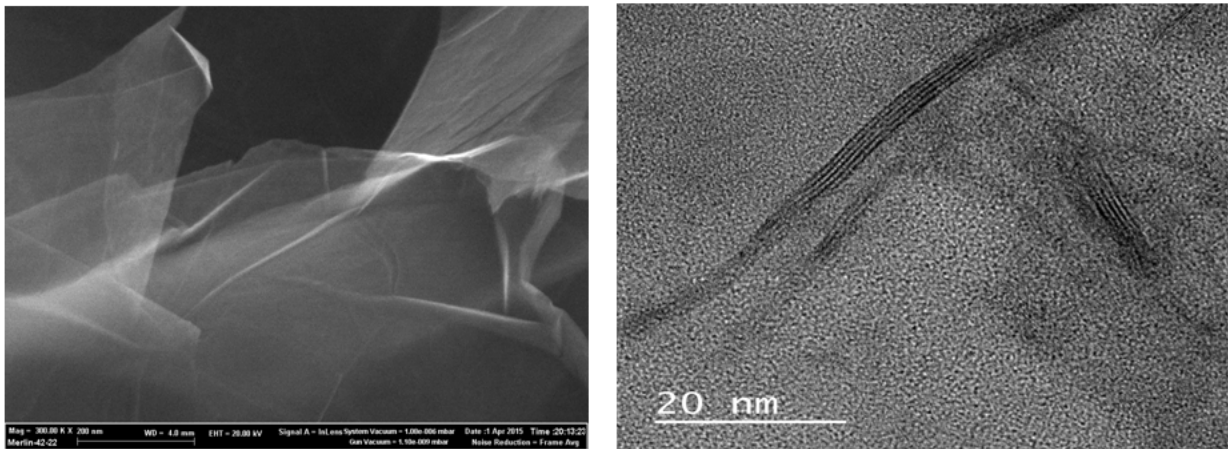


Рис. 5. СЭМ и ТЭМ изображения графена, полученного жидкофазной эксфолиацией графита

Fig. 5. SEM and TEM images of graphene obtained via liquid-phase graphite exfoliation

сдвиговой эксфолиации получены водные суспензии, содержащие малослойный графен, который по качеству и числу слоев сопоставим с малослойным графеном, производимым ООО «НаноТехЦентр» путем обработки ультразвуком предварительно окисленного графита по модифицированному методу Хамерса–Офемана.

Следует особо отметить, что суспензия, полученная сдвиговой эксфолиацией графита, неоднородна и содержит как малослойный графен, так и многослойный. Данный факт подтверждает рамановский спектр графеновых структур, полученных жидкофазной эксфолиацией графита (рис. 6).

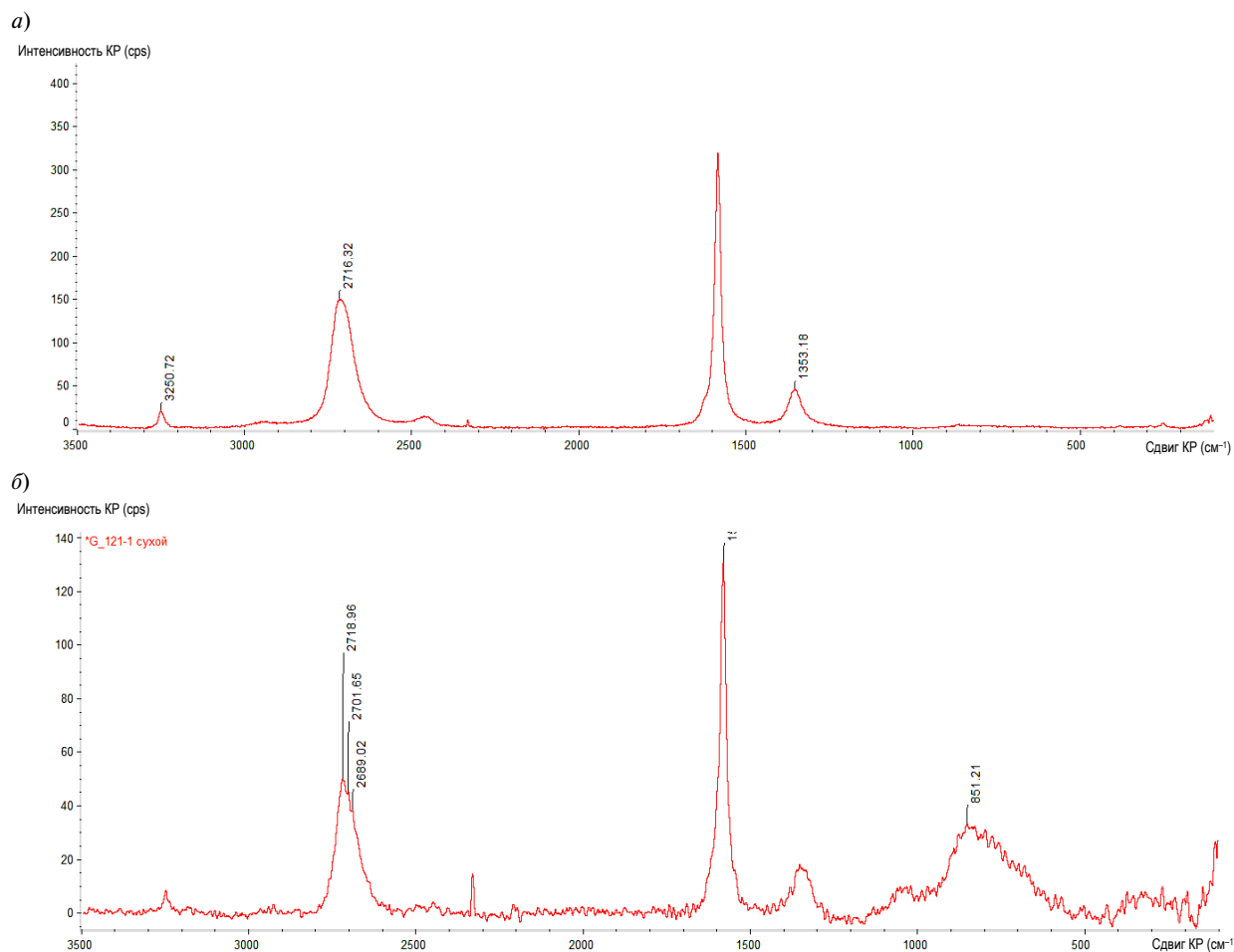


Рис. 6. Рамановские спектры: *a* – графит; *б* – сухой графен, полученный методом жидкофазной сдвиговой эксфолиации

Fig. 6. Raman spectra recorded for: *a* – graphite; *б* – dry graphene obtained via liquid-phase shear exfoliation

Из сравнения спектров следует, что в результате жидкофазной эксфолиации произошло смещение пика 2D и появились дополнительные пики 2701 и 2689 см<sup>-1</sup>. Именно это смещение свидетельствует об образовании графеновых наноструктур [22, 23]. В частности, в работе [23] указывается, что пик 2696 см<sup>-1</sup> характерен для двухслойного графена. Следует отметить, что достаточно сложно получить реальные (не искаженные) рамановские спектры для графена, полученного жидкофазной эксфолиацией, поскольку при сушке графеносодержащей водной суспензии происходит агломерация малослой-

ного графена и его содержание в пробе уменьшается. Учитывая это, эффективность данного способа получения графеновых наноструктур лучше оценивать по влиянию на улучшение эксплуатационных характеристик конкретных материалов при их модифицировании.

#### Испытания бетонных образцов

Готовые суспензии использовали при изготовлении бетонных образцов для испытаний. Концентрацию графеновых структур в воде, которую использовали при приготовлении бетона, изменяли от 0,4 до 1,5 мг/мл.



Испытания проводились на сжатие и изгиб. Для сжатия готовились бетонные кубики 100×100×100 мм из обычного портландцемента типа П, мелкого сухого песка, 10 мм гравия в отношении 1:2:3. Соотношение «вода : цемент» для всех партий было одинаковым – 0,57. Время смешивания бетона составляло 10 мин и формы подвергали вибрации в течение 6 мин, используя стандартную вибрационную машину. Кубы извлекались из формы через 24 часа после приготовления и помещались в воду на 7, 14 или 28 суток. Тесты проводились на стандартном прессе при скорости нагружения на образцы 1000 Н/с.

Балочки длиной 150 мм и с поперечными размерами 40×40 мм готовились по той же технологии, но скорость нагружения была 100 Н/с.

В результате испытаний установлено, что максимальное повышение прочности на сжатие и изгиб наблюдается при концентрациях 1 мг/мл. Дальнейшее увеличение концентрации не приводит к увеличению прочности. С учетом этого было принято решение рекомендовать данную концентрацию для модифицирования бетона графеновыми структурами, полученными путем жидкофазной сдвиговой эксфолиации графита. Экспериментально установлено, что при концентрации графено-

вых структур 1 мг/мл прочность на сжатие увеличивается в 1,7–2,5 раза, а на изгиб – в 1,2–1,5 раза. Следует отметить, что большие значения повышения прочности получены при модифицировании бетона класса В7,5, а меньшие – В20.

### Выводы

Жидкофазная сдвиговая эксфолиация кристаллического графита позволяет получать графеносодержащие суспензии, повышающие прочность бетона на сжатие и изгиб. При содержании графеновых структур 1 мг/мл в воде, которая используется при приготовлении бетона, его прочность на сжатие повышается в 1,7–2,5 раза, а на изгиб – в 1,2–1,5 раза. Максимальная концентрация графеновых структур в суспензии (1,7 мг/мл) достигается за минимальное время при исходной концентрации графита 50 мг/мл и скорости вращения ротора 10000 об/мин.

Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки в приоритетных областях научно-технического комплекса России на 2014–2020 годы» (Государственный договор № 14.577.21.0253, 2017, «Уникальный идентификатор прикладных научных исследований» RFMEFI57717X0253).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Al-Shiblawi K.A., Pershin V.F., Yartsev V.P. Modification of Epoxy Resins: Modern Condition and Prospects. Part I. Modification of Nanoparticles // *Advanced Materials & Technologies*. 2018. No 2. P. 68–78.
2. Gallego M.M., Bernal M.M., Hernandez M., Verdejo R., Lopez-Manchado M.A. Comparison of filler percolation and mechanical properties in graphene and carbon nanotubes filled epoxy nanocomposites // *Eur. Polym. J.* 2013. Vol. 49. P. 1347–1353.
3. Veerappan M., Shen M.C., Bih S.L. Three Dimensional Graphene Oxide-Carbon Nanotubes and Graphene-Carbon Nanotubes Hybrids // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2013. Vol. 8. No 10. P. 11641–11660.
4. Daniel R.B., Erika G.H., Ignacio M.G. Impressive Fatigue Life and Fracture Toughness Improvements in Graphene Oxide/Epoxy Composites // *Macromolecules*. 2012. Vol. 45. No 1. P. 238–245.
5. Hummers W.S., Offeman R.E. Preparation of Graphitic Oxide // *J. Am. Chem. Soc.* 1958. Vol. 80. No 6. P. 1339–1339.
6. Daniela C.M., Dmitry V.K., Jacob M.B., Alexander S., Zhengzong S.S. [et al.]. Improved Synthesis of Graphene Oxide // *ACS Nano*. 2010. Vol. 4. No 8. P. 4806–4814.
7. Dorsa P., Sriya D., Tanvir Ahmed H.S., Fahmida I., Sanjoy B., Micah J.G. Dispersions of Non-Covalently Functionalized Graphene with Minimal Stabilizer // *ACS Nano*. 2012. Vol. 6. No 10. P. 8857–8867.
8. Li Y., Diyan P., Shoubin C., Wang Q., Guangqin P., Wang T. In situ polymerization and mechanical, ther-

mal properties of polyurethane/graphene oxide/epoxy nanocomposites // *Mater. Des.* 2013. Vol. 47. P. 850–856.

9. Bindu Sharmila T.K., Ajalesh B. Nair, Beena T. Abraham, P.M. Sabura Beegum, Eby Thomas Thachil. Microwave exfoliated reduced graphene oxide epoxy nanocomposites for high performance applications // *Polymer*. 2014. No 55. P. 3614–3627.

10. Chen L., SongGang C., Kai L., Nanying N., Jian G., Qianfa L. [et al.]. Enhanced Epoxy/Silica Composites Mechanical Properties by Introducing Graphene Oxide to the Interface // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2012. Vol. 4. No 8. P. 4398–4404.

11. Lee J., Mahendra S., Alvarez P.J. Nanomaterials in the Construction Industry: A Review of Their Applications and Environmental Health and Safety Considerations // *ACS Nano*. 2010. Vol. 4 (7). P. 3580–3590.

12. Rawaz Kurda, José D Silvestre, Jorge de Brito. Toxicity and environmental and economic performance of fly ash and recycled concrete aggregates use in concrete // *Journal Heliyon*. 2018. No 1/4. P. e00611.

13. Gholampour A., Kiamahalleh M.V., Tran D.N.H., Ozbakkaloglu T., Losic D. Revealing the dependence of the physicochemical and mechanical properties of cement composites on graphene oxide concentration // *RSC Adv*. 2017. Vol. 7. P. 55148–55156.

14. Wengui Li, Xiangyu Li, Shu Jian Chen, Yan Ming Liu, Wen Hui Duan. Effects of graphene oxide on early-age hydration and electrical resistivity of Portland cement paste // *Construction and Building Materials*. 2015. Vol. 78. P. 234–242.

15. Sedaghat A., Ram M.K., Zayed A., Kamal R., Shanahan N. Investigation of physical properties of graphene-cement composite for structural applications // *Open J. Compos. Mater*. 2014. Vol. 4. No 1.

16. Li Zhao, Xinli Guo, Yuanyuan Liu, Chuang Ge, Liping Guo, Xin Shu, Jiaping Liu. Synergistic effects of silica nanoparticles/polycarboxylate superplasticizer

modified graphene oxide on mechanical behavior and hydration process of cement composites // *RSC Adv*. 2017. No 7. P. 16688–16702.

17. Rafiee M.A., Narayanan T.N., Hashim D.P., Sakhavand N., Shahsavari R., Vajtai R., Ajayan P.M. Hexagonal Boron Nitride and Graphite Oxide Reinforced Multifunctional Porous Cement Composites // *Advanced Functional Materials*. 2013. No 23. P. 5624.

18. Mokhtar M.M., Abo-El-Eneinb S.A., Hassaanc M.Y., Morsya M.S., Khalila M.H., Babak F., Abolfazl H., Alimorad R., Parviz G. Enhancement of Physico-Mechanical Characteristics of Graphene Nano Sheets Reinforced Cement // *International Journal of Emerging Research in Management & Technology*. ISSN: 2278-9359. Volume-6, Issue-8. P. 79–84.

19. Панина Т.И., Ткачев А.Г., Михалева З.А. Влияние полифункционального наномодификатора на морозоустойчивость мелкозернистого бетона // *Вестник ТГТУ*. 2014. Т. 20. № 2. С. 349–355.

20. Keith R. Paton [et al.]. Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids // *Nature materials*. 2014. Vol. 13. P. 624–630.

21. Dimov D., Amit I., Gorrie O., Barnes M.D., Townsend N.J., Neves A.I.S., Withers F., Russo S., Felicia Craciun M. Ultrahigh Performance Nanoengineered Graphene–Concrete Composites for Multifunctional Applications // *Adv. Funct. Mater*. 2018, 1705183.

22. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Hofmann M. Raman spectroscopy as a probe of graphene and carbon nanotubes // *Phil. Trans. R. Soc. A*. 2008. Vol. 366. P. 231–236.

23. Тимофеева Т.Е., Смагулова С.А., Попов В.И. Применение вейвлет-преобразования к задаче обнаружения и определения положений лоренцианов 2D полосы рамановского спектра двухслойного графена // *Физика и техника полупроводников*. 2015. Т. 49. Вып. 6. С. 834–838.

#### СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

**ПЕРШИН Владимир Федорович** — доктор технических наук профессор Тамбовского государственного технического университета

E-mail: pershin.home@mail.ru

**АЛЬ-ШИБЛАВИ Карам Али** — аспирант Тамбовского государственного технического университета

E-mail: eng.karamali@yahoo.com

**БАРАНОВ Андрей Алексеевич** — кандидат технических наук доцент Тамбовского государственного технического университета

E-mail: barr2@yandex.ru

**ПАСЬКО Татьяна Владимировна** — кандидат технических наук доцент Тамбовского государственного технического университета

E-mail: tpasko@yandex.ru

Дата поступления статьи в редакцию: 31.10.2018

## REFERENCES

- [1] **Al-Shiblawi K.A., Pershin V.F., Yartsev V.P.** Modification of Epoxy Resins: Modern Condition and Prospects. Part I. Modification of Nanoparticles. *Advanced Materials & Technologies*. 2018. No 2. P. 68–78.
- [2] **Gallego M.M., Bernal M.M., Hernandez M., Verdejo R., Lopez-Manchado M.A.** Comparison of filler percolation and mechanical properties in graphene and carbon nanotubes filled epoxy nanocomposites. *Eur. Polym. J.* 2013. Vol. 49. P. 1347–1353.
- [3] **Veerappan M., Shen M.C., Bih S.L.** Three Dimensional Graphene Oxide-Carbon Nanotubes and Graphene-Carbon Nanotubes Hybrids. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2013. Vol. 8. No 10. P. 11641–11660.
- [4] **Daniel R.B., Erika G.H., Ignacio M.G.** Impressive Fatigue Life and Fracture Toughness Improvements in Graphene Oxide/Epoxy Composites. *Macromolecules*. 2012. Vol. 45. No 1. P. 238–245.
- [5] **Hummers W.S., Offeman R.E.** Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* 1958. Vol. 80. No 6. P. 1339–1339.
- [6] **Daniela C.M., Dmitry V.K., Jacob M.B., Alexander S., Zhengzong S.S. [et al.]**. Improved Synthesis of Graphene Oxide. *ACS Nano*. 2010. Vol. 4. No 8. P. 4806–4814.
- [7] **Dorsa P., Sriya D., Tanvir Ahmed H.S., Fahmida I., Sanjoy B., Micah J.G.** Dispersions of Non-Covalently Functionalized Graphene with Minimal Stabilizer. *ACS Nano*. 2012. Vol. 6. No 10. P. 8857–8867.
- [8] **Li Y., Diyuan P., Shoubin C., Wang Q., Guangqin P., Wang T.** In situ polymerization and mechanical, thermal properties of polyurethane/graphene oxide/epoxy nanocomposites. *Mater. Des.* 2013. Vol. 47. P. 850–856.
- [9] **Bindu Sharmila T.K., Ajalesh B. Nair, Beena T. Abraham, P.M. Sabura Beegum, Eby Thomas Thachil.** Microwave exfoliated reduced graphene oxide epoxy nanocomposites for high performance applications. *Polymer*. 2014. No 55. P. 3614–3627.
- [10] **Chen L., SongGang C., Kai L., Nanying N., Jian G., Qianfa L. [et al.]**. Enhanced Epoxy/Silica Composites Mechanical Properties by Introducing Graphene Oxide to the Interface. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2012. Vol. 4. No 8. P. 4398–4404.
- [11] **Lee J., Mahendra S., Alvarez P.J.** Nanomaterials in the Construction Industry: A Review of Their Applications and Environmental Health and Safety Considerations. *ACS Nano*. 2010. Vol. 4 (7). P. 3580–3590.
- [12] **Rawaz Kurda, José D Silvestre, Jorge de Brito.** Toxicity and environmental and economic performance of fly ash and recycled concrete aggregates use in concrete. *Journal Heliyon*. 2018. No 1/4. P. e00611.
- [13] **Gholampour A., Kiamahalleh M.V., Tran D.N.H., Ozbakkaloglu T., Losic D.** Revealing the dependence of the physiochemical and mechanical properties of cement composites on graphene oxide concentration. *RSC Adv*. 2017. Vol. 7. P. 55148–55156.
- [14] **Wengui Li, Xiangyu Li, Shu Jian Chen, Yan Ming Liu, Wen Hui Duan.** Effects of graphene oxide on early-age hydration and electrical resistivity of Portland cement paste. *Construction and Building Materials*. 2015. Vol. 78. P. 234–242.
- [15] **Sedaghat A., Ram M.K., Zayed A., Kamal R., Shanahan N.** Investigation of physical properties of graphene-cement composite for structural applications. *Open J. Compos. Mater*. 2014. Vol. 4. No 1.
- [16] **Li Zhao, Xinli Guo, Yuanyuan Liu, Chuang Ge, Liping Guo, Xin Shu, Jiaping Liu.** Synergistic effects of silica nanoparticles/polycarboxylate superplasticizer modified graphene oxide on mechanical behavior and hydration process of cement composites. *RSC Adv*. 2017. No 7. P. 16688–16702.
- [17] **Rafiee M.A., Narayanan T.N., Hashim D.P., Sakhavand N., Shahsavari R., Vajtai R., Ajayan P.M.** Hexagonal Boron Nitride and Graphite Oxide Reinforced Multifunctional Porous Cement Composites. *Advanced Functional Materials*. 2013. No 23. P. 5624.
- [18] **Mokhtar M.M., Abo-El-Eneinb S.A., Hassaane M.Y., Morsya M.S., Khalila M.H., Babak F., Abolfazl H., Alimorad R., Parviz G.** Enhancement of Physico-Mechanical Characteristics of Graphene Nano Sheets Reinforced Cement. *International Journal of Emerging Research in Management & Technology*. ISSN: 2278-9359. Volume-6, Issue-8. P. 79–84.
- [19] **Panina T.I., Tkachev A.G., Mikhaleva Z.A.** Vliyaniye polifunktsionalnogo nanomodifikatora na morozoustoychivost melkozernistogo betona. *Vestnik TGTU*. 2014. T. 20. № 2. S. 349–355. (rus.)
- [20] **Keith R. Paton [et al.]**. Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids. *Nature materials*. 2014. Vol. 13. P. 624–630.
- [21] **Dimov D., Amit I., Gorrie O., Barnes M.D., Townsend N.J., Neves A.I.S., Withers F., Russo S., Felicia Craciun M.** Ultrahigh Performance Nanoengi-

neered Graphene–Concrete Composites for Multifunctional Applications. *Adv. Funct. Mater.* 2018, 1705183.

[22] **Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Hofmann M.** Raman spectroscopy as a probe of graphene and carbon nanotubes. *Phil. Trans. R. Soc. A.* 2008. Vol. 366. P. 231–236.

[23] **Timofeeva T.E., Smagulova S.A., Popov V.I.** Primenenie wavelet-preobrazovaniya k zadache obnaruzheniya i opredeleniya polozheniy lorencianov 2D polosy Raman spectra dvuhsloynogo grafena, *Fizika i tehnika poluprovodnikov.* 2015. T. 49. № 6. S. 834–838. (rus.)

#### THE AUTHORS

**PERSHIN Vladimir F.** – *Tambov state technical university*

E-mail: pershin.home@mail.ru

**AL-SHIBLAWI Karam A.** – *Tambov state technical university*

E-mail: eng.karamali@yahoo.com

**BARANOV Andreii A.** – *Tambov state technical university*

E-mail: barr2@yandex.ru

**PASKO Tatiiana V.** – *Tambov state technical university*

E-mail: tpasko@yandex.ru

**Received: 31.10.2018**