

DOI: 10.18721/JEST.27106
УДК 669-539.5

И.А. Зайцев, А.Н. Блохин

Тамбовский государственный технический университет,
Тамбов, Россия

УПРОЧНЕНИЕ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОМАТЕРИАЛАМИ

В работе изучено современное состояние области создания композитов на основе эпоксидных матриц с углеродными наноматериалами. Эти композиты считают главными конкурентами многим традиционным конструкционным материалам. В статье проведены исследования углеродных наноматериалов, таких как графен, оксид графена, углеродные нанотрубки, которые позволяют улучшить физико-механические или эксплуатационные характеристики композиционных материалов. Рассмотрены методы их введения в полимерную матрицу и выбраны способы, ориентированные на промышленное производство, а также приведены сравнительные результаты улучшения прочностных характеристик полученных нанокомпозитов. Исследовано улучшение физико-механических свойств полимерного композиционного материала с наполнителем в виде модифицированных углеродных нанотрубок. Лучший образец, содержащий 0,1 масс. % фторированных УНТ в составе композита, продемонстрировал увеличение прочности на разрыв на 48%.

Ключевые слова: композит, полимер, эпоксидная смола, углеродные нанотрубки, прочность.

Ссылка при цитировании:

Зайцев И.А., Блохин А.Н. Упрочнение эпоксидных смол углеродными наноматериалами // *Материаловедение. Энергетика*. 2021. Т. 27, № 1. С. 74–86. DOI: 10.18721/JEST.27106

Это статья открытого доступа, распространяемая по лицензии CC BY-NC 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

I.A. Zaytsev, A.N. Blokhin

Tambov State Technical University, Tambov, Russia

STRENGTHENING OF EPOXY RESINS WITH CARBON NANOMATERIALS

The paper studies the current state of the art in the field of creating composites based on epoxy matrices with carbon nanomaterials. These composites are considered major competitors to many traditional structural materials. The article studies carbon nanomaterials such as graphene, graphene oxide, carbon nanotubes, which can improve the physical and mechanical or operational characteristics of composite materials. Methods of their introduction into a polymer matrix are considered and way oriented to industrial production are selected, and comparative results of improving the strength characteristics of the obtained nanocomposites are presented. The improvement of the physical and mechanical properties of a polymer composite material with a filler in the form of modified carbon nanotubes has been investigated. The best sample containing 0.1 mass. % of fluorinated CNTs in the composite showed an increase in tensile strength by 48%.

Keywords: composite, polymer, epoxy resin, carbon nanotubes, strength.

Citation:

I.A. Zaytsev, A.N. Blokhin, Strengthening of epoxy resins with carbon nanomaterials, *Materials Science. Power Engineering*, 27 (01) (2021) 74–86, DOI: 10.18721/JEST.27106

This is an open access article under the CC BY-NC 4.0 license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Введение. Полимерные материалы являются основным компонентом для производства изделий, применяемых в решении разноплановых задач, начиная от изготовления детских игрушек и украшений, заканчивая использованием их в авиационной и космической промышленности. Из-за повсеместного использования полимеров, требования, предъявляемые к их прочностным характеристикам, становятся все более высокими. Соответствовать этим требованиям могут помочь углеродные наноматериалы (УНМ) используемые в качестве модификатора полимерных матриц. Чаще всего, при создании полимерных композиционных материалов (ПКМ) используют эпоксидную смолу, так как она является одним из распространённых связующих в промышленности, что объясняется разнообразием доступных марок и отверждающих агентов, это позволяет получить материалы с различным сочетанием свойств. С появлением промышленного производства углеродных наноматериалов [1] прослеживается тенденция использования их в качестве наполнителя для ПКМ.

Целью данной статьи является исследование современного состояния сферы создания композитов на основе эпоксидных матриц с углеродными наноматериалами.

Углеродные наноматериалы

В научных публикациях большой интерес вызывают углеродные наполнители, согласно базе данных рецензируемой научной литературы насчитывается более 10000 статей, из них более 1000 публикаций посвящено углеродным нанонаполнителям, которые имеют высокую прочность, обладают упорядоченной структурой и уникальной геометрией. Применение разных по структуре и свойствам углеродных нанонаполнителей, процентов их внесения и способов введения, позволяет получить материалы с требуемым сочетанием свойств. В научных исследованиях большое внимание уделяют углеродным нанотрубкам (УНТ), как одностенным (ОУНТ) [2–5], так и многостенным (МУНТ) [5–9], которые используются в качестве наполнителя для улучшения прочностных и электропроводящих свойств. В источниках [10–14] рассматривается введение графена в полимерную матрицу, а в статьях [15–17] нанодобавками являются оксид графена и восстановленный графен соответственно.

Методы внесения нанонаполнителей в эпоксидную матрицу

Одной из самых главных проблем, с которой сталкиваются многие исследователи, является внесение дисперсного нанонаполнителя в полимерном связующем, что нашло отражение во многих научных статьях [7–9] и работах [18–35].

Наиболее распространённым методом, исходя из простоты аппаратного исполнения, является введение УНМ в эпоксидное связующее с помощью механического воздействия (диспергаторы, мешалки) [9, 15, 16, 18–22]. Но не всегда возможно разрушить агломераты и распределить УНМ с помощью только механического метода. В публикациях [8, 10, 12, 20, 23–25] распределение нанонаполнителя в эпоксидном связующем осуществляется с помощью ультразвукового воздействия, где происходит деагломерация УНМ в эпоксидной матрице. В научных исследованиях [12, 26–31] используют сочетание нескольких методов, на первом этапе осуществляется внесение углеродного наноматериала связующее с помощью перемешивающего устройства, а затем материал диспергируют в ультразвуковой установке. В работах [10, 18, 19, 32, 33] УНМ диспергируют в растворителях с помощью ультразвука. Далее полученную смесь добавляют в эпоксидное связующее и удаляют растворитель. В работах [34, 35] используют предварительное измельчение УНМ в шаровой мельнице и ультразвуковой установке, далее вносят УНМ в эпоксидное связующее. Вы-

бор методики введения нанонаполнителей зависит от качества и структуры наноматериала и вязкости эпоксидного мономера. Например, в работах [36–40] вводят УНМ постадийно, с помощью трехвалковой мельницы, которая работает по принципу приложения к материалу высокого значения силы сдвига между двумя валками, вращающимися в противоположных направлениях и с разными скоростями. Далее материал диспергируется в ультразвуковой установке.

Эффективное влияние УНМ на ПКМ в целом зависит от равномерного распределения нанонаполнителя в связующем, поэтому рекомендована методика введения УНМ в полимерный материал через предварительное механическое воздействие с последующим или одновременной ультразвуковой обработкой. Выбранная методика влияет на равномерность локализации нанонаполнителя в связующем, а это в свою очередь сказывается на эксплуатационных характеристиках, таких как модуль упругости и предел прочности наноПКМ.

Результаты исследования влияния углеродных наноматериалов на физико-механические свойства полимерных нанокомпозитов

Результаты использования различных нанонаполнителей с целью увеличения прочностных характеристик эпоксидных матриц приведены в табл. 1, в процентном соотношении.

Таблица 1

Влияние углеродных нанонаполнителей на физико-механические свойства полимерных нанокомпозитов

Table 1

Effect of carbon nanofillers on the physical and mechanical properties of polymer nanocomposites

Наноматериалы	Увеличение прочностных характеристик	Источник
УНТ (1,5%)	+ 7% Предел прочности	[41]
УНТ (0,3%)	+ 5% Предел прочности	[42]
УНТ (0,3%)	+ 37% Предел прочности	[43]
МУНТ (0,51%)	+ 9% Предел прочности	[8]
МУНТ (0,3%)	+ 35% Предел прочности	[5]
МУНТ (0,17%)	+ 47% Предел прочности	[8]
ОУНТ (0,3%)	+ 44% Предел прочности	[5]
Двустенные УНТ (0,3%)	+ 37% Предел прочности	[5]
АБС пластик/УНТ (6%)	+ 12% Предел прочности	[6]
Графеновые нанопластинки (0,25%)	+ 20% Предел прочности	[12]
Графеновые нанопластинки (6%)	+ 1% Предел прочности	[6]
Оксид графена (1%)	– 18% Предел прочности	[15]
Оксид графена (0,75%)	– 9% Предел прочности	[15]
Оксид графена (0,5%)	+ 71% Предел прочности	[44]
Оксид графена (0,5%)	+ 3% Предел прочности	[15]
Оксид графена (0,25%)	+ 3% Предел прочности	[15]
Оксид графена (0,1%)	+ 38% Предел прочности	[44]
Углеродное нановолокно (1,5%)	+ 11% Предел прочности	[45]
Углеродное нановолокно (0,5%)	+ 18% Предел прочности	[46]
Углеродное волокно + УНТ	+ 19% Предел прочности	[47]
Стекловолокно + Углеродное нановолокно	+ 26% Предел прочности	[48]

Из представленных в таблице данных, можно сделать вывод, что использование углеродных нанонаполнителей позволяет значительно увеличить прочностные характеристики композиционного материала. Среди всего разнообразия нанодобавок, УНТ рассматриваются в качестве наполнителя с большим потенциалом для улучшения физико-механических свойств. Углеродные нанотрубки показали лучшее влияния на прочность, чем остальные представленные наполнители. Также из обзора научной литературы выявлен большой потенциал модификаций и функционализации углеродных нанонаполнителей [49–54] для раскрытия их полного потенциала в качестве армирующих наполнителей для композитов.

Экспериментальная часть

Основным сырьем для проведения исследований, направленных на определение влияния модифицированных углеродных нанотрубок на физико-механические характеристики эпоксидного связующего, является: эпоксидная смола ВФЕ-170, отвердитель Л-19 и фторированные углеродные нанотрубки «Таунит-М» (производство ООО «Нанотехцентр», г. Тамбов) с наружным диаметром 8–15 нм, внутренним диаметром 4–8 нм, длиной более 2 мкм, с общим содержанием примесей не более 1 мас. %. Фторирование УНТ проводилось в стальном реакторе при давлении газообразного фтора от 0.7 до 1 атм при температурах от 100 до 250 °С. Фтор вводился в предварительно нагретый реактор. Давление фтора в реакторе контролировалось по манометру.

Методика изготовления образцов:

1. Подготовка разборных заливочных форм (чистка, нанесение разделителя, сборка);
2. Добавление наномодификатора (0,01; 0,1 и 0,5 масс. %) в 100 граммов эпоксидной смолы;
3. Первичное смешивание на механической мешалке;
4. Распределение наполнителя в связующем на трехвалковой мельнице EXACT в зазоре 5 мкм со сдвиговым течением (3 прохода);
5. Обработка суспензии на ультразвуковой установке ИЛ-10, 15 минут постадийно (5 мин. + 4 мин. + 3 мин. + 3 мин.);
6. Смешивание полученного мономера с отвердителем в пропорциях 1:50;
7. Заливка смеси из смолы с наномодификатором и отвердителя в формы;
8. Вакуумирование в вакуумно-сушильный шкафу для удаления воздушных пузырьков;
9. Полимеризация образцов при температуре $t = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течении 4 часов;
10. После полной полимеризации, происходит извлечение образцов из формы, соответствующих геометрии ГОСТ (см. рис. 1; табл. 2).

Таблица 2

Размеры образца

Table 2

Sample dimensions

Общая длина l_1 , не менее	150 мм
Расстояние между метками, определяющими положение кромок зажимов на образце, l_2	115 ± 5 мм
Длина рабочей части l_3	60 ± 1 мм
Расчетная длина l_0	50 ± 1 мм
Ширина головки b_1	$20 \pm 0,5$ мм
Ширина рабочей части b_2	$10 \pm 0,5$ мм
Толщина h	$4 \pm 0,4$ мм (от 1 до 10)

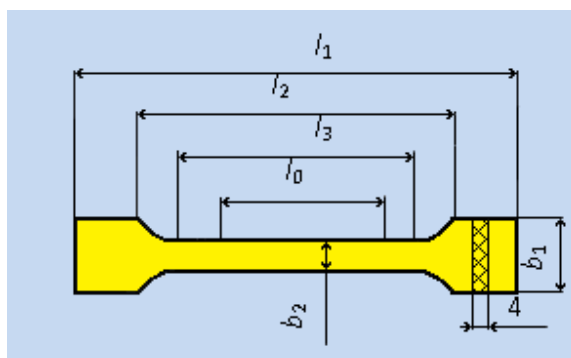


Рис. 1. Размеры образца по ГОСТ
Fig. 1. Sample dimensions according to GOST

Измерения прочностных характеристик проводятся на универсальной испытательной машине Testometric M350-5AT при скорости растяжения 50 мм/мин. Результаты представлены в табл. 3 и на рис. 2.

Таблица 3

Механические свойства эпоксидных композитов

Table 3

Mechanical properties of epoxy composites

Концентрация введенных в композит УНТ, массовый %	Прочность на растяжение, МПа	Модуль Юнга, МПа	Разрывное удлинение, %
0 (ненаполненный композит)	18,2 ± 1,09	849 ± 51	4,3 ± 0,22
0,01% исходных УНТ	20 ± 1,1	1077 ± 44	4,2 ± 0,2
0,1% исходных УНТ	24 ± 1,2	1137 ± 46	4,9 ± 0,2
0,5% исходных УНТ	23 ± 1,1	1245 ± 50	4 ± 0,16
0,01% фторированных УНТ	22 ± 0,88	1352 ± 54	4 ± 0,15
0,1% фторированных УНТ	27 ± 1,05	1479 ± 56	3,5 ± 0,14
0,5% фторированных УНТ	25 ± 1,0	1588 ± 65	3,2 ± 0,13

Наблюдается улучшение прочностных характеристик композиционного материала при использовании фторированных УНТ по сравнению с исходными углеродными нанотрубками.

Лучший образец, содержащий 0,1 масс. % фторированных УНТ в составе композита, продемонстрировал увеличение предела прочности на разрыв на 48%.

Сравнительные данные, представленные на рис. 2 и табл. 3, полученные в результате исследования по увеличению прочностных характеристик превосходят литературные. Только в одной работе [53] получено такое же увеличение предела прочности на растяжение, как и в наших экспериментах, однако количество введенных в эпоксидную композицию многостенных модифицированных нанотрубок составляет 1%. В наших же экспериментах мы получили такой же эффект при концентрации фторированных УНТ 0,1%, т.е. в 10 раз меньше. Исходя из анализа рис. 2 и табл. 3, можно сделать вывод, что не только процент внесения углеродного наноматериала влияет на прочностные характеристики, но и способ внесения, а следовательно равномерность распределения и наноразмерность, и тип УНТ.

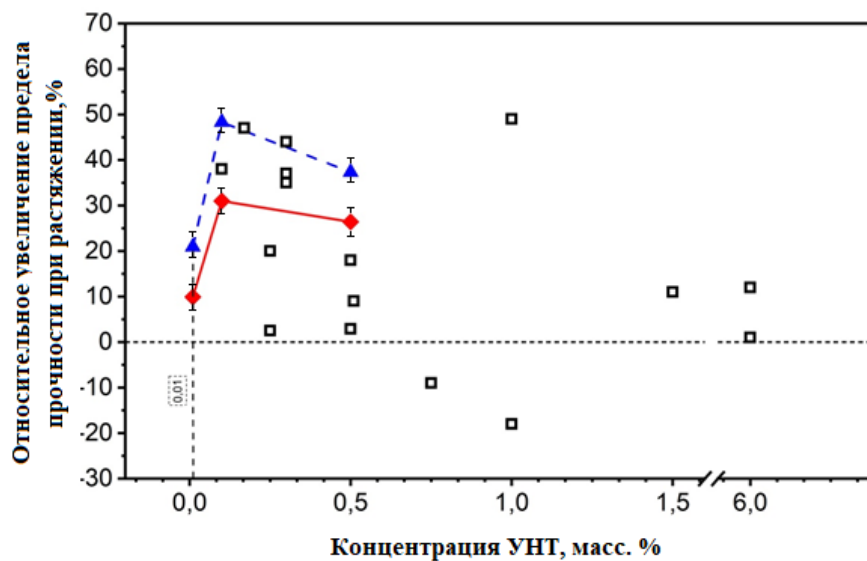


Рис. 2. Относительное увеличение предела прочности при растяжении в зависимости от концентрации УНТ для случая исходных УНТ (красные ромбы, сплошная линия) и фторированных УНТ (синие треугольники, пунктирная линия). Пустые квадраты – литературные данные по армирующим композитам [5, 6, 8, 12, 15, 41–48]

Fig. 2. Relative increase in tensile strength as a function of the CNT concentration for the case of initial CNTs (red rhombuses, solid line) and fluorinated CNTs (blue triangles, dashed line). Empty squares – literature data on reinforcing composites [5, 6, 8, 12, 15, 41–48]

Заключение

За счет использования нанонаполнителей ПКМ могут конкурировать по физико-механическим свойствам с другими материалами, такими как керамика, стекло или даже металл. Фторированные УНТ показали себя как эффективный модификатор эпоксидной матрицы с целью создания нанокompозита с улучшенными прочностными характеристиками.

Стоит отметить, что проведенный литературный обзор научных публикаций не охватывает всего разнообразия нанодобавок, применяемых в качестве наполнителей ПКМ. Это связано с большим количеством проводимых в настоящее время исследований по улучшению физико-механических свойств разной природы полимерных матриц для различных целей и большого количества наноматериалов.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований №18-29-19121\18.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] ООО "Нанотехцентр", Режим доступа: <http://www.nanotc.ru/content-category1> (дата обращения: 4.10.2020).
- [2] **Zabihi O., Ahmadi M., Nikafshar S., Chandrakumar P.K., Naebe M.** A technical review on epoxy-clay nanocomposites: structure, properties, and their applications in fiber reinforced composites, *Composites part b: engineering*. 135 (2018) 1–24.
- [3] **Moon S.Y., Kim W.S.** High mechanical properties of super aligned carbon nanocomposite by polyurethane based crosslinking molecules, *Composites science and technology*. 161 (2018) 100–106.

- [4] **Hsieh T.-H., Huang Y.-S., Shen M.-Y.** Carbon nanotube size effect on the mechanical properties and toughness of nanocomposites, *Polymer composites special issue: Carbon nanotube composites*. 39 (2018).
- [5] **Aldousari S.M., Hedia H.S., Al T., Fouda N.** Influence of different nanomaterials on the mechanical properties of epoxy matrix composites, *Materials tesning*. 60(6) (2018).
- [6] **Dul S., Pegoretti A., Fambri L.** Effects of the nanofillers on physical properties of acrylonitrile-butadiene-styrene nanocomposites: comparison of graphene nanoplatelets and multiwall carbon nanotubes, *Nanomaterials*. 8(9) (2018).
- [7] **Faridirad F., Barmar M., Ahmadi S.** The effect of MWCNT on dynamic mechanical properties and crystallinity of in situ polymerized polyamide 12 nanocomposite, *Polymers for advanced technologies*. 29(7) (2018) 2134–2146.
- [8] **Ranjbar M., Feli S.** Mechanical and low-velocity impact properties of epoxy-composite beams reinforced by MWCNTS, *Journal of composite materials*. 53(5) (2019) 693–705.
- [9] **Noor N.A.M., Razak J.A., Ismail S., Mohamad N., Yaakob M.Y., Theng T.H.** Influence of MWCNTS addition on mechanical and thermal behaviour of epoxy/kenaf multi-scale nanocomposite, *OP conf. series: materials science and engineering*. 210 (2017).
- [10] **Minoo N., Jing W., Abbas A., Hamid K., Nishar H., Lu H.L., Ying C., Bronwyn F.** Mechanical property and structure of covalent functionalised graphene/epoxy nanocomposites, *Institute for frontier materials*. 3216 (2014).
- [11] **Hadden C.M., Klimek-McDonald D.R., Pineda E.J., King J.A., Reichenadter A.M., Miskioglu I., Gowtham S., Odegard G.M.** Mechanical properties of graphene nanoplatelet/carbon fiber/epoxyhybrid composites: multiscale modeling and experiments, *Published in carbon*. 95 (2015) 100–112.
- [12] **Ming-Yuan S., Tung-Yu C., Tsung-Han H., Yi-Luen L., Chin-Lung C., Hsiharng Y., Ming-Chuen Y.** Mechanical properties and tensile fatigue of graphene nanoplate reinforced polymer nanocomposites, *Journal of nanomaterials*. 2013 (2013) 9.
- [13] **Mostapha T., Khalid L., Imane B., Debora D., Ali M.** Effect of graphene nano-additives on the local mechanical behavior of derived polymer nanocomposites, *Published in polymers*. 10(6) (2018) 667.
- [14] **Zabihi O., Ahmadi M., Nikafshar S., Chandrakumar P.K., Naebe M.** A technical review on epoxy-clay nanocomposites: structure, properties, and their applications in fiber reinforced composites, *Composites part b: engineering*. 135 (2018) 1–24.
- [15] **Huskić M., Bolka S., Vesel A., Mozetič M., Anžlovar A., Vizintine A., Žagar E.** One-step surface modification of graphene oxide and influence of its particle size on the properties of graphene oxide/epoxy resin nanocomposites, *European polymer journal*. 101 (2018) 211–217.
- [16] **Lai W., Xuelong C., Kailiang H., Zhijuan Y., Lun W., Hongqing W., Zhen Q., Xue W., Zewen L., Zhe W.** Enhancement in mechanical properties of epoxy nanocomposites by styrene-ethylene-butadienestyrene grafted graphene oxide, *Journal composite interfaces*. 26(2) (2018) 141–156.
- [17] **Aradhana R., Mohanty S., Sanjay K.N.** Comparison of mechanical, electrical and thermal properties in graphene oxide and reduced graphene oxide filled epoxy nanocomposite adhesives, *Polymer*. 141 (2018) 109–123.
- [18] **de Menezes B.R.C., Ferreira F.V., Silva B.C., Simonetti E.A.N., Bastos T.M., Cividanes L.S., Thim G.P.** Effects of octadecylamine functionalization of carbon nanotubes on dispersion, polarity, and mechanical properties of CNT/HDPE nanocomposites, *Journal of materials*. 53(20) (2018) 14311–14327.
- [19] **Domun N., Paton K.R., Hadavinia H., Sainsbury T., Zhang T., Mohamud H.** Enhancement of fracture toughness of epoxy nanocomposites by combining nanotubes and nanosheets as fillers, *Materials (Basel)*. 10(10) (2017).
- [20] **Dimitrios G.P., Kinloch I.A., Young R.J.** Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites, *Progress in materials science*. 90 (2017) 75–127.
- [21] **Kim J.A., Seong D.G., Kang T.J., Youn J.R.** Effects of surface modification on rheological and mechanical properties of CNT/epoxy composites, *Carbon*. 44(10) (2006) 1898–1905.

- [22] **de Villoria R.G., Miravete A., Cuartero J., Chiminelli A., Tolosana N.** Mechanical properties of SWNT/epoxy composites using two different curing cycles, *Composites part b: engng.* 37(4–5) (2006) 273–277.
- [23] **Buketov A.V., Dolgov N.A., Babich N.V.** Mechanical characteristics of epoxy nanocomposite coatings with ultradisperse diamond particles, *Strength of material.* 49 (2017) 464–471.
- [24] **Shekar K.C., Prasad B.A., Prasad N.E.** Effect of amino multi walled carbon nanotubes reinforcement on the flexural properties of neat epoxy, *Applied mechanics and materials.* 592–594 (2014) 912–916.
- [25] **Rostamiyan Y., Fereidoon A., Mashhadzadeh A.H.** Experimental study on the mechanical properties of an epoxy-based nanocomposite using polymeric alloying and different nanoreinforcements: nanofiber, nano-layered and nanoparticulate materials, *Science and engineering of composite materials.* 22 (2015) 591–598.
- [26] **Muhammad A., Muhammad A., Abraiz K.** Fabrication, mechanical, thermal, and electrical characterization of epoxy/silica composites for high-voltage insulation, *Science and engineering of composite materials.* 25(4) (2017).
- [27] **Afrouzian A., Movahhedi A.H., Liaghat G.H.** Effect of nano-particles on the tensile, flexural and perforation properties of the glass/epoxy composites, *Journal of reinforced plastics and composites.* 36(12) 2017.
- [28] **Sung H.S.** The effect of clay/multiwall carbon nanotube hybrid fillers on the properties of elastomer nanocomposites international, *Journal of polymer science.* 2018 (2018) 8.
- [29] **Rana S.** Effect of carbon nanofiber functionalization on the inplane mechanical properties of carbon/epoxy multiscale composites, *Journal of applied polymer science.* 125(3) (2012) 1951–1958.
- [30] **Rana S., Alagirusamy R., Joshi M.** Effect of carbon nanofiber dispersion on the tensile properties of epoxy nanocomposites, *Journal of composite materials.* 45 (2011) 2247–2256.
- [31] **Zhou Y.** Improvement in mechanical properties of carbon fabric-epoxy composite using carbon nanofibers, *Journal mater processing technol.* 198(1–2) (2008) 445–453.
- [32] **Rana S., Alagirusamy R., Joshi M.** Mechanical behavior of carbon nanofibrereinforced epoxy composites, *Journal of applied polymer science.* 118(4) (2010) 2276–2283.
- [33] **Ahn S.-N., Lee H.-J., Kim B.-J.** Epoxy/amine-functionalized short-length vapor-grown carbon nanofiber composites, *Journal of polymer sci part a.* 46(22) (2008) 7473–7482.
- [34] **Wangab Q., Wenb G., Chenab J., Dang S.S.** Reinforcing epoxy resin with nitrogen doped carbon nanotube: apotential lightweight structure material, *Journal of materials science and technology.* 34(11) (2018) 2205–2211.
- [35] **Jaemin C., Gwang H.J., Jong K.P., Jung C.K., Ho J.R., Soon H.H.** Improvement of modulus, strength and fracture toughness of CNT/epoxy nanocomposites through the functionalization of carbon nanotubes, *Composites part b: engineering.* 129 (2017) 169–179.
- [36] **Singer G., Sinn G., Rennhofer H., Schuller R., Grünewald T.A., Unterlass M.M., Windberger U., Lichtenegger H.C.** High performance functional composites by in-situ orientation of carbon nanofillers, *Composite structures.* 215 (2019) 178–184.
- [37] **Singer G., Rennhofer H., Sinn G., Unterlass M.M., Wendrinsky J., Windberger U., Lichtenegger H.C.** Processing of carbon nanotubes and carbon nanofibers towards high performance carbon fiber reinforced polymers, Germany, Bremen: 21st symp. on composites. 742 (2017) 31–37.
- [38] **Li Y., Zhang H., Bilotti E., Peijs T.** Optimization of three-roll mill parameters for in-situ exfoliation of graphene (conference paper), *MRS advances.* 1(19) (2016) 1389–1394.
- [39] **Ahmadi-Moghadam B., Taheri F.** Effect of processing parameters on the structure and multi-functional performance of epoxy/GNP-nanocomposites, *Journal of materials science.* 49(18) (2014) 6180–6190.
- [40] **Hosur M., Barua R., Zainuddin S., Kumar A., Trovillion J., Jeelani S.** Effect of processing techniques on the performance of epoxy/MWCNT nanocomposites, *Journal of applied polymer science.* 127(6) (2013) 4211–4224.
- [41] **Chen W., Shen H., Auad M.L., Huang C., Nutt S.** Basalt fiber-epoxy laminates with functionalized multi-walled carbon nanotubes, *Composites part a: applied science and manufacturing.* 40(8) (2009) 1082–1089.

- [42] **Gojny F.H., Wichmann M.H.G., Fiedler B., Bauhofer W., Schulte K.** Influence of nano-modification on the mechanical and electrical properties of conventional fibre-reinforced composites, *Composites part a: applied science and manufacturing*. 36(11) (2005) 1525–153.
- [43] **Rahmanian S., Suraya A.R., Shazed M.A., Zahari R., Zainudin E.S.** Mechanical characterization of epoxy composite with multiscale reinforcements: carbon nanotubes and short carbon fibers, *Materials & design*. 60 (2014) 34–40.
- [44] **Aradhana R., Mohanty S., Kumar S.N.** Comparison of mechanical, electrical and thermal properties in graphene oxide and reduced graphene oxide filled epoxy nanocomposite adhesives, *Journal in polymer*. 141 (2018) 109–123.
- [45] **Bhattacharyya A., Rana S., Parveen S., Fanguero R., Alagirusamy R., Joshi M.** Mechanical and thermal transmission properties of carbon nanofiber-dispersed carbon/phenolic multiscale composites, *Journal of applied polymer science*. 129(5) (2013) 2383–2392.
- [46] **Rana S., Alagirusamy R., Joshi M.** Development of carbon nanofibre incorporated three phase carbon/epoxy composites with enhanced mechanical, electrical and thermal properties, *Composites part a: applied science and manufacturing*. 42(5) (2011) 439–445.
- [47] **Bekyarova E.** Multiscale carbon nanotube-carbon fiber reinforcement for advanced epoxy composites, *Langmuir*. 23(7) (2007) 3970–3974.
- [48] **Ali S., Boming Z., Changchun W.** Mechanical characterization of glass/epoxy polymer composites sprayed with vapor grown carbon nano fibers, *Pakistan: 11th international bhurban conference on applied sciences & technology (IBCAST) Islamabad*. (2014) 52–56.
- [49] **Groult H., Crassous F., Lantelme D., Devilliers A., Tressaud C., Labrugere M., Dubois J.** Study of the fluorination of carbon anode in molten KF-2HF by XPS and NMR investigations, *Fluorine chemistry*. 130 (2009) 1080–1086.
- [50] **Zhang X., He Q., Gu H., Colorado H.A., Wei S., Guo Z.** Flame-retardant electrical conductive nanopolymers based on bisphenol F epoxy resin reinforced with nano polyanilines, *ACS appl mater interfaces*. 5 (2013) 898–910.
- [51] **Wanga Z., Colorado H.A., Guo Z.-H., Kim H., Park C.-L., Hahna H.T., Lee S.-G., Lee K.-H., Shang Y.-Q.** Effective functionalization of carbon nanotubes for bisphenol F epoxy matrix composites, *Materials research*. 15 (2012) 510–516.
- [52] **Wang D.H., Sihn S., Roy A.K., Baek J.-B., Tan L.-S.** Nanocomposites based on vapor-grown carbon nanofibers and an epoxy: functionalization, preparation and characterization, *European polymer*. 46 (2010) 1404–1416.
- [53] **Zhou Y., Pervin F., Lewis L., Jeelani S.** Experimental study on the thermal and mechanical properties of multiwalled carbon nanotube-reinforced epoxy, *Materials science engineering*. 452 (2007) 657–664.
- [54] **Theodore M., Hosur M., Thomas J., Jeelani S.** Characterization of epon 862 reinforced with functionalized MCNT's, *Center for advanced materials*. 11 (2007) 64–74.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ЗАЙЦЕВ Игорь Анатольевич – аспирант, *Тамбовский государственный технический университет, без степени.*
E-mail: i.zayczew@rambler.ru

БЛОХИН Александр Николаевич – доцент, *Тамбовский государственный технический университет, канд. техн. наук.*
E-mail: cha-cha@rambler.ru

Дата поступления статьи в редакцию: 29.10.2020

REFERENCES

- [1] LLC "Nanotechcenter", Access mode: <http://www.nanotc.ru/content-category1> (data obrashcheniya: 4.10.2020).
- [2] **O. Zabihi, M. Ahmadi, S. Nikafshar, P.K. Chandrakumar, M. Naebe**, A technical review on epoxy-clay nanocomposites: structure, properties, and their applications in fiber reinforced composites, *Composites part b: engineering*. 135 (2018) 1–24.
- [3] **S.Y. Moon, W.S. Kim**, High mechanical properties of super aligned carbon nanocomposite by polyurethane based crosslinking molecules, *Composites science and technology*. 161 (2018) 100–106.
- [4] **T.-H. Hsieh, Y.-S. Huang, M.-Y. Shen**, Carbon nanotube size effect on the mechanical properties and toughness of nanocomposites, *Polymer composites special issue: Carbon nanotube composites*. 39 (2018).
- [5] **S.M. Aldousari, H.S. Hedia, T. Al, N. Fouda**, Influence of different nanomaterials on the mechanical properties of epoxy matrix composites, *Materials tesning*. 60(6) (2018).
- [6] **S. Dul, A. Pegoretti, L. Fambri**, Effects of the nanofillers on physical properties of acrylonitrile-butadiene-styrene nanocomposites: comparison of graphene nanoplatelets and multiwall carbon nanotubes, *Nanomaterials*. 8(9) (2018).
- [7] **F. Faridirad, M. Barmar, S. Ahmadi**, The effect of MWCNT on dynamic mechanical properties and crystallinity of in situ polymerized polyamide 12 nanocomposite, *Polymers for advanced technologies*. 29(7) (2018) 2134–2146.
- [8] **M. Ranjbar, S. Feli**, Mechanical and low-velocity impact properties of epoxy-composite beams reinforced by MWCNTS, *Journal of composite materials*. 53(5) (2019) 693–705.
- [9] **N.A.M. Noor, J.A. Razak, S. Ismail, N. Mohamad, M.Y. Yaakob, T.H. Theng**, Influence of MWCNTS addition on mechanical and thermal behaviour of epoxy/kenaf multi-scale nanocomposite, *OP conf. series: materials science and engineering*. 210 (2017).
- [10] **N. Minoo, W. Jing, A. Abbas, K. Hamid, H. Nishar, H.L. Lu, C. Ying, F. Bronwyn**, Mechanical property and structure of covalent functionalised graphene/epoxy nanocomposites, *Institute for frontier materials*. 3216 (2014).
- [11] **C.M. Hadden, D.R. Klimek-McDonald, E.J. Pineda, J.A. King, A.M. Reichanadter, I. Miskioglu, S. Gowtham, G.M. Odegard**, Mechanical properties of graphene nanoplatelet/carbon fiber/epoxyhybrid composites: multiscale modeling and experiments, *Published in carbon*. 95 (2015) 100–112.
- [12] **S. Ming-Yuan, C. Tung-Yu, H. Tsung-Han, L. Yi-Luen, C. Chin-Lung, Y. Hsiharn, Y. Ming-Chuen**, Mechanical properties and tensile fatigue of graphene nanoplate reinforced polymer nanocomposites, *Journal of nanomaterials*. 2013 (2013) 9.
- [13] **T. Mostapha, L. Khalid, B. Imane, D. Debora, M. Ali**, Effect of graphene nano-additives on the local mechanical behavior of derived polymer nanocomposites, *Published in polymers*. 10(6) (2018) 667.
- [14] **O. Zabihi, M. Ahmadi, S. Nikafshar, P.K. Chandrakumar, M. Naebe**, A technical review on epoxy-clay nanocomposites: structure, properties, and their applications in fiber reinforced composites, *Composites part b: engineering*. 135 (2018) 1–24.
- [15] **M. Huskić, S. Bolka, A. Vesel, M. Mozetič, A. Anžlovar, A. Vizintine, E. Žagar**, One-step surface modification of graphene oxide and influence of its particle size on the properties of graphene oxide/epoxy resin nanocomposites, *European polymer journal*. 101 (2018) 211–217.
- [16] **W. Lai, C. Xuelong, H. Kailiang, Y. Zhijuan, W. Lun, W. Hongqing, Q. Zhen, W. Xue, L. Zewen, W. Zhe**, Enhancement in mechanical properties of epoxy nanocomposites by styrene-ethylene-butadiene-styrene grafted graphene oxide, *Journal composite interfaces*. 26(2) (2018) 141–156.
- [17] **R. Aradhana, S. Mohanty, K.N. Sanjay**, Comparison of mechanical, electrical and thermal properties in graphene oxide and reduced graphene oxide filled epoxy nanocomposite adhesives, *Polymer*. 141 (2018) 109–123.

[18] **B.R.C. de Menezes, F.V. Ferreira, B.C. Silva, E.A.N. Simonetti, T.M. Bastos, L.S. Cividanes, G.P. Thim**, Effects of octadecylamine functionalization of carbon nanotubes on dispersion, polarity, and mechanical properties of CNT/HDPE nanocomposites, *Journal of materials*. 53(20) (2018) 14311–14327.

[19] **N. Domun, K.R. Paton, H. Hadavinia, T. Sainsbury, T. Zhang, H. Mohamud**, Enhancement of fracture toughness of epoxy nanocomposites by combining nanotubes and nanosheets as fillers, *Materials (Basel)*. 10(10) (2017).

[20] **G.P. Dimitrios, I.A. Kinloch, R.J. Young**, Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites, *Progress in materials science*. 90 (2017) 75–127.

[21] **J.A. Kim, D.G. Seong, T.J. Kang, J.R. Youn**, Effects of surface modification on rheological and mechanical properties of CNT/epoxy composites, *Carbon*. 44(10) (2006) 1898–1905.

[22] **R.G. de Villoria, A. Miravete, J. Cuartero, A. Chiminelli, N. Tolosana**, Mechanical properties of SWNT/epoxy composites using two different curing cycles, *Composites part b: engng*. 37(4–5) (2006) 273–277.

[23] **A.V. Buketov, N.A. Dolgov, N.V. Babich**, Mechanical characteristics of epoxy nanocomposite coatings with ultradisperse diamond particles, *Strength of material*. 49 (2017) 464–471.

[24] **K.C. Shekar, B.A. Prasad, N.E. Prasad**, Effect of amino multi walled carbon nanotubes reinforcement on the flexural properties of neat epoxy, *Applied mechanics and materials*. 592–594 (2014) 912–916.

[25] **Y. Rostamiyan, A. Fereidoon, A.H. Mashhadzadeh**, Experimental study on the mechanical properties of an epoxy-based nanocomposite using polymeric alloying and different nanoreinforcements: nanofiber, nanolayered and nanoparticulate materials, *Science and engineering of composite materials*. 22 (2015) 591–598.

[26] **A. Muhammad, A. Muhammad, K. Abraiz**, Fabrication, mechanical, thermal, and electrical characterization of epoxy/silica composites for high-voltage insulation, *Science and engineering of composite materials*. 25(4) (2017).

[27] **A. Afrouzian, A.H. Movahhedi, G.H. Liaghat**, Effect of nano-particles on the tensile, flexural and perforation properties of the glass/epoxy composites, *Journal of reinforced plastics and composites*. 36(12) 2017.

[28] **H.S. Sung**, The effect of clay/multiwall carbon nanotube hybrid fillers on the properties of elastomer nanocomposites international, *Journal of polymer science*. 2018 (2018) 8.

[29] **S. Rana**, Effect of carbon nanofiber functionalization on the inplane mechanical properties of carbon/epoxy multiscale composites, *Journal of applied polymer science*. 125(3) (2012) 1951–1958.

[30] **S. Rana, R. Alagirusamy, M. Joshi**, Effect of carbon nanofiber dispersion on the tensile properties of epoxy nanocomposites, *Journal of composite materials*. 45 (2011) 2247–2256.

[31] **Y. Zhou**, Improvement in mechanical properties of carbon fabric-epoxy composite using carbon nanofibers, *Journal mater processing technol*. 198(1–2) (2008) 445–453.

[32] **S. Rana, R. Alagirusamy, M. Joshi**, Mechanical behavior of carbon nanofibrereinforced epoxy composites, *Journal of applied polymer science*. 118(4) (2010) 2276–2283.

[33] **S.-N. Ahn, H.-J. Lee, B.-J. Kim**, Epoxy/amine-functionalized short-length vapor-grown carbon nanofiber composites, *Journal of polymer sci part a*. 46(22) (2008) 7473–7482.

[34] **Q. Wangab, G. Wenb, J. Chenab, S.S. Dang**, Reinforcing epoxy resin with nitrogen doped carbon nanotube: a potential lightweight structure material, *Journal of materials science and technology*. 34(11) (2018) 2205–2211.

[35] **C. Jaemin, H.J. Gwang, K.P. Jong, C.K. Jung, J.R. Ho, H.H. Soon**, Improvement of modulus, strength and fracture toughness of CNT/epoxy nanocomposites through the functionalization of carbon nanotubes, *Composites part b: engineering*. 129 (2017) 169–179.

[36] **G. Singer, G. Sinn, H. Rennhofer, R. Schuller, T.A. Grünwald, M.M. Unterlass, U. Windberger, H.C. Lichtenegger**, High performance functional composites by in-situ orientation of carbon nanofillers, *Composite structures*. 215 (2019) 178–184.

- [37] **G. Singer, H. Rennhofer, G. Sinn, M.M. Unterlass, J. Wendrinsky, U. Windberger, H.C. Lichtenegger**, Processing of carbon nanotubes and carbon nanofibers towards high performance carbon fiber reinforced polymers, Germany, Bremen: 21st symp. on composites. 742 (2017) 31–37.
- [38] **Y. Li, H. Zhang, E. Bilotti, T. Peijs**, Optimization of three-roll mill parameters for in-situ exfoliation of graphene (conference paper), MRS advances. 1(19) (2016) 1389–1394.
- [39] **B. Ahmadi-Moghadam, F. Taheri**, Effect of processing parameters on the structure and multi-functional performance of epoxy/GNP-nanocomposites, Journal of materials science. 49(18) (2014) 6180–6190.
- [40] **M. Hosur, R. Barua, S. Zainuddin, A. Kumar, J. Trovillion, S. Jeelani**, Effect of processing techniques on the performance of epoxy/MWCNT nanocomposites, Journal of applied polymer science. 127(6) (2013) 4211–4224.
- [41] **W. Chen, H. Shen, M.L. Auad, C. Huang, S. Nutt**, Basalt fiber-epoxy laminates with functionalized multi-walled carbon nanotubes, Composites part a: applied science and manufacturing. 40(8) (2009) 1082–1089.
- [42] **F.H. Gojny, M.H.G. Wichmann, B. Fiedler, W. Bauhofer, K. Schulte**, Influence of nano-modification on the mechanical and electrical properties of conventional fibre-reinforced composites, Composites part a: applied science and manufacturing. 36(11) (2005) 1525–153.
- [43] **S. Rahmanian, A.R. Suraya, M.A. Shazed, R. Zahari, E.S. Zainudin**, Mechanical characterization of epoxy composite with multiscale reinforcements: carbon nanotubes and short carbon fibers, Materials & design. 60 (2014) 34–40.
- [44] **R. Aradhana, S. Mohanty, S.N. Kumar**, Comparison of mechanical, electrical and thermal properties in graphene oxide and reduced graphene oxide filled epoxy nanocomposite adhesives, Journal in polymer. 141 (2018) 109–123.
- [45] **A. Bhattacharyya, S. Rana, S. Parveen, R. Fanguero, R. Alagirusamy, M. Joshi**, Mechanical and thermal transmission properties of carbon nanofiber-dispersed carbon/phenolic multiscale composites, Journal of applied polymer science. 129(5) (2013) 2383–2392.
- [46] **S. Rana, R. Alagirusamy, M. Joshi**, Development of carbon nanofibre incorporated three phase carbon/epoxy composites with enhanced mechanical, electrical and thermal properties, Composites part a: applied science and manufacturing. 42(5) (2011) 439–445.
- [47] **E. Bekyarova**, Multiscale carbon nanotube-carbon fiber reinforcement for advanced epoxy composites, Langmuir. 23(7) (2007) 3970–3974.
- [48] **S. Ali, Z. Boming, W. Changchun**, Mechanical characterization of glass/epoxy polymer composites sprayed with vapor grown carbon nano fibers, Pakistan: 11th international bhurban conference on applied sciences & technology (IBCAST) Islamabad. (2014) 52–56.
- [49] **H. Groult, F. Crassous, D. Lantelme, A. Devilliers, C. Tressaud, M. Labrugere, J. Dubois**, Study of the fluorination of carbon anode in molten KF-2HF by XPS and NMR investigations, Fluorine chemistry. 130 (2009) 1080–1086.
- [50] **X. Zhang, Q. He, H. Gu, H.A. Colorado, S. Wei, Z. Guo**, Flame-retardant electrical conductive nanopolymers based on bisphenol F epoxy resin reinforced with nano polyanilines, ACS appl mater interfaces. 5 (2013) 898–910.
- [51] **Z. Wanga, H.A. Colorado, Z.-H. Guo, H. Kim, C.-L. Park, H.T. Hahna, S.-G. Lee, K.-H. Lee, Y.-Q. Shang**, Effective functionalization of carbon nanotubes for bisphenol F epoxy matrix composites, Materials research. 15 (2012) 510–516.
- [52] **D.H. Wang, S. Sihn, A.K. Roy, J.-B. Baek, L.-S. Tan**, Nanocomposites based on vapor-grown carbon nanofibers and an epoxy: functionalization, preparation and characterization, European polymer. 46 (2010) 1404–1416.
- [53] **Y. Zhou, F. Pervin, L. Lewis, S. Jeelani**, Experimental study on the thermal and mechanical properties of multiwalled carbon nanotube-reinforced epoxy, Materials science engineering. 452 (2007) 657–664.

[54] **M. Theodore, M. Hosur, J. Thomas, S. Jeelani**, Characterization of epon 862 reinforced with functionalized MCNT's, Center for advanced materials. 11 (2007) 64–74.

THE AUTHORS

ZAYTSEV Igor' A. – *Tambov State Technical University.*

E-mail: i.zayczew@rambler.ru

BLOKHIN Aleksandr N. – *Tambov State Technical University.*

E-mail: cha-cha@rambler.ru

Received: 29.10.2020