

Модификация эпоксидных смол как способ получения композиционных материалов с заданными физико-механическими характеристиками (обзор)

Modification of epoxy resins as a method to prepare composites with specified mechanical properties (review)

Р.Р. ЯРУЛЛИН

R.R. YARULLIN

Институт энергетики и перспективных технологий ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия
Institute of Power Engineering and Advanced Technologies, FRC Kazan Scientific Center of RAS, Kazan, Russia
yarullin_r@mail.ru

Проанализировано современное состояние материаловедения в области получения функциональных композиционных материалов с широким спектром физико-механических свойств. Рассмотрены методы модификации полимеров путем введения в структуру эпоксидной матрицы как инертных, так и реакционноспособных модифицирующих добавок. Обсуждено применение в качестве модификаторов отходов промышленного и сельскохозяйственного производства как одно из направлений решения проблемы импортозамещения и развития принципов «зелёной» химии. Особое внимание уделено перспективам использования модифицирующих компонентов, полученных термохимической переработкой растительных отходов.

Ключевые слова: эпоксидные биополимеры, физико-механические свойства, модификация, пиролиз, сельскохозяйственные отходы

The current state of Materials Science in the field of obtaining functional polymer composite materials with a wide range of mechanical and physical properties is analyzed. The modification of polymers by introducing inert and reactive additives into the epoxy matrix are considered. The use of industrial and agricultural waste as modifiers is discussed as one of the directions of import replacement and developing the principles of “green” chemistry. Special attention is paid to the prospects of using modifying components obtained by thermochemical processing of vegetable wastes.

Keywords: bio-based epoxy, mechanical properties, modification, pyrolysis, agricultural waste

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-05-11-17

Введение

Благодаря уникальному комплексу эксплуатационных свойств, таких как высокая удельная механическая прочность, химическая и коррозионная стойкость к агрессивным средам, отличные диэлектрические, термические, акустические, виброизоляционные свойства, низкие коэффициенты трения, эпоксидные полимерные материалы широко применяются практически во всех отраслях промышленности в качестве защитных покрытий, уплотнителей, клеев, связующих в композитах, заливочных компаундов и т.д. [1–4].

Согласно данным [5], основной объем рынка потребления эпоксидной смолы (ЭС) составляют универсальные смолы на основе бисфенола А. 39% рынка составляют модифицированные смолы – это соединения, состоящие из нескольких компонентов и предназначенные для решения определенных задач в той или иной сфере промышленности [6]. Высокая реакционная способность эпоксидной группы и термодинамическая совместимость эпоксидных олигомеров со многими веществами позволяют использовать разнообразные отвердители, модификаторы и наполнители с целью регулирования и оптимизации эксплуатационных и технологических характеристик, снижения стоимости конечного изделия, а также их усиления.

В целом способы модификации ЭС разделяются на три группы: химические, физико-химические и физические. Основное внимание уделяют методам химической и физико-химической модификации, а именно: варьируют тип отвердителя, вводят реакционноспособные добавки, совмещают олигомер с неактивными разбавителями (например стирол, дибутилфталат, метилметакрилат, хлорированные фенолы и др.) и наполняют высокодисперсными твердыми веществами [7].

Модификация эпоксидных полимеров целесообразна для комплексного решения четырех задач: достижение высоких эксплуатационно-технических показателей, технологичности компози-

ций и процесса изготовления, экономичности и экологической полноценности [7]. Задачи экономичности и экологической полноценности вполне могут не противоречить друг другу, если рассматривать, например, в качестве модификаторов продукты утилизации растительных отходов. При этом возможно улучшение экономических показателей за счет удешевления материала и снижения расходов на охрану окружающей среды. В литературе последних лет все чаще встречаются термины «зеленая» химия, “eco-friendly”, “bio-based epoxy”, “bio-epoxy”, касающиеся эпоксидных полимеров на основе биологического сырья, что подтверждает актуальность исследований в этом классе полимеров [8–12].

В работе дан анализ литературных источников в области получения функциональных эпоксидных полимеров с широким спектром физико-механических свойств. Обсуждено применение в качестве модификаторов отходов промышленного и сельскохозяйственного производства как одного из направлений решения проблемы импортозамещения и развития принципов «зелёной» химии.

Модификация эпоксидных полимеров

В исходном виде ЭС почти не применяются. За многие годы применения эпоксидных полимеров и композитов в изделиях военного и гражданского назначения накоплен большой опыт по их модификации. При разработке новых материалов на основе базового эпоксидного полимера путем его модификации [13] перед технологами обычно стоит одна из двух задач:

- 1) достижение максимальных показателей эксплуатационных свойств, как правило, физико-механических (повышение прочности, ударной вязкости, трещиностойкости и т.д.);
- 2) сохранение эксплуатационно-технических свойств на уровне исходного материала, но при значительном улучшении технологи-

ческих и экономических показателей (снижение вязкости, температуры текучести, расхода полимера и т.д.).

Более сорока лет назад был впервые обнаружен и систематически исследован эффект антипластификации сетчатых эпоксидных полимеров [14], заключающийся в значительном повышении их когезионной прочности, жесткости и плотности в стеклообразном состоянии при введении в исходные олигомеры перед их отверждением до 30–40% растворимых низкомолекулярных разбавителей. Выше этой концентрации начинается снижение прочности и модуля упругости стеклообразного полимера, так же, как и при обычной пластификации. Использование для целей антипластификации дешевых промышленных продуктов открывает эффективные пути повышения экономических показателей эпоксидных связующих и материалов на их основе. Например, введение в смолу ЭД-20 перед ее отверждением 30–40 масс.% полихлордифенила (ПХД) улучшает технологические свойства эпоксидного полимера, а после отверждения – эксплуатационно-технические [14].

Систематизированные данные о влиянии вида и химического строения выпускаемых на тот период ЭС, отвердителей и ускорителей на физико-механические свойства полимеров и стеклопластиков представлены в работе [15]. Показана возможность изменения физико-механических свойств получаемых полимеров в широком диапазоне – от пластичных резиноподобных до жестких высокопрочных и высокомодульных – путем использования различных отвердителей и применением диановых смол с различной длиной молекулярной цепи.

В настоящее время в литературе описано много способов физико-химической модификации полимеров с целью улучшения их деформационно-прочностных, адгезионных, трибологических и теплофизических свойств. Эта тема настолько обширна, что полностью осветить ее не получилось и в недавно вышедшей монографии [16]. Следует отметить, что в качестве наиболее распространенных модификаторов ЭС можно выделить большое число различных синтетических каучуков, твердые и жидкие карбоксилсодержащие сополимеры бутадиена, гидроксилсодержащие каучуки, уретановые и эпоксиуретановые сополимеры, нитрильные, метилвинилпиридиновые и другие эластомеры. Пластификаторы и модификаторы, такие как дибутилфталат, тиокол, полиэфир, повышают эластичность и ударную прочность, снижают вязкость эпоксидных композиций.

Как правило, в эпоксидные композиции в качестве наполнителя вводят тонкодисперсный минеральный порошок. Этот компонент снижает расход смолы, повышает твердость и теплостойкость композиции, уменьшает усадку при отверждении и увеличивает тепло- и электропроводность. Наполнителем могут быть, например, молотый кварцевый песок, маршалит, асбест, технический углерод.

В качестве активных разбавителей применяют такие вещества, как моно- и диглицидиловые эфиры алкилфенолов и алифатических спиртов, глицериновые эфиры фенола, фурфурилового, бутилового и бензилового спиртов [17]. Содержание одной эпоксидной группы в молекулах активных разбавителей способствует уменьшению частоты шивки за счет прекращения роста пространственной полимерной сетки.

Наряду с традиционными и наиболее распространенными модификаторами, упомянутыми выше, в данном обзоре рассмотрим достаточно редкие, но не менее эффективные материалы.

Авторы [18] исследовали изменение комплекса адгезионных и физико-механических свойств композиционных материалов на основе эпоксидных полимеров за счет введения в структуру молотого карбоната кальция. Было показано, что данный наполнитель способствует повышению модуля упругости, когезионной и адгезионной прочности, при этом незначительно снижаются температура стеклования и деформационная способность. Установлено [18], что молотый карбонат кальция является достаточно эффективным наполнителем для эпоксидных полимеров, позволяющим существенно снизить стоимость материалов без заметного ухудшения их физико-механических и адгезионных характеристик.

В работе [19] исследовано влияние нанопорошков диоксида циркония (ZrO_2) на деформационно-прочностные, адгезионные, трибологические и теплофизические свойства эпоксидных полимеров

на основе промышленной смолы ЭД-20. Были рассмотрены нанопорошки с разными размерами частиц и удельной поверхностью, фазовым составом, наличием легирующей добавки – оксида иттрия, а также разной термической предысторией. При введении нанопорошка удалось достичь увеличения прочности при растяжении, модуля упругости и работы разрушения материала на 100, 80 и 200% соответственно, по сравнению с ненаполненным образцом.

Авторы [20–22] исследовали физико-механические и релаксационные свойства эпоксидных композиций, наполненных природным и синтетическим волластонитом. Волластонит представляет собой недорогой отечественный минеральный наполнитель с дисперсными частицами в форме игольчатых кристаллов с ярко выраженной пространственно-геометрической анизотропностью. Подобная форма частиц за счет микроармирующего действия способствует повышению прочностных характеристик эпоксидных полимерных материалов. Модификация смолы ЭД-20 природным волластонитом марки Миволл 10-97, активированным поверхностно-активными веществами класса четвертичных аммонийных солей, позволила увеличить твердость, а также прочность при сжатии. При этом модуль упругости сохранился практически на уровне ненаполненного полимера. В то же время, более высокие значения релаксационных характеристик, таких как динамический модуль и модуль потерь, наблюдаются для эпоксидных композиций, наполненных синтетическим волластонитом с равным содержанием оксида кремния и карбоната кальция. Этому способствует большая густота формируемой в их присутствии пространственной сетки и меньшая адсорбция ЭС на поверхности наполнителя.

Для повышения адгезионных характеристик связующего на основе смолы ЭД-20 в качестве модификатора были использованы эпоксифосфазенсодержащие эпоксидные олигомеры [23]. Данная модификация привела к существенному росту теплостойкости и прочностных характеристик ЭС: адгезионная прочность клеевого соединения со сталью при сдвиге увеличилась на 20%, прочность соединений с волокнами возросла на 20–80%. Прочность связующего при изгибе увеличилась в два раза, а его ударная вязкость – в 2,5–3,0 раза. Модификация ЭС эпоксифосфазенами способствовала формированию областей с более «рыхлой» упаковкой структурных элементов в узлах сетки. Именно такие неплотно упакованные области стали диссипаторами энергии ударного воздействия.

Одним из методов повышения ударной вязкости материалов на основе ЭС является модификация термопластами, такими как, например, поливинилформальдегид (винифлекс) [24]. Использование 5 масс.ч. винифлекса в виде 10% раствора в этаноле, а также подбор оптимального температурного режима отверждения позволили увеличить ударную вязкость эпоксидной композиции более чем в два раза.

Деформационно-прочностные характеристики немодифицированных и модифицированных эпоксидных компаундов были исследованы при испытаниях на сжатие [25] в соответствии со стандартом ISO 604. В качестве модификатора использовался монтмориллонитовый наполнитель в форме ZR2 Нанобента, представляющий собой глинистый минерал вулканического происхождения, относящийся к подклассу слоистых силикатов. Исследования проводились на образцах, выдержанных как при комнатной температуре, так и при воздействии температур в диапазоне 40–80°C в течение одного и двух месяцев. По результатам выполненного исследования было установлено, что влияние на прочность и деформацию при сжатии эпоксидных компаундов оказали как модификация, так и условия выдержки. В большинстве случаев добавка наполнителя в виде монтмориллонита привела к незначительному увеличению прочности эпоксидных компаундов.

Существует метод модификации композиционных полимерных материалов путем использования в качестве минерального наполнителя кальций-магниевого силиката (диопсида – $CaMg(Si_2O_6)$) [26]. Природный диопсид используется в составе различных видов керамики, фаянса, бетона, сухих смесей и др. благодаря его высоким электрофизическим и прочностным характеристикам, твердости, а также устойчивости к действию кислот. Однако доро-

говизна добычи приводит к ограничению разработок месторождений диопсидовых полиминеральных пород и почти полному исчезновению дисперсного диопсидсодержащего наполнителя с отечественного рынка. В связи с этим авторы [27] предложили синтез диопсидсодержащих наполнителей на основе сырья из металлургических шлаков и золы рисовой шелухи и провели анализ физико-механических характеристик эпоксидных композиций, наполненных данными наполнителями. Как показали результаты исследований, эпоксидные материалы с диопсидсодержащими наполнителями имеют значительно более низкий коэффициент трения, более высокую твердость, износостойкость и адгезионные характеристики, и могут быть рекомендованы для модификации эпоксидных полимеров.

Широкое применение эпоксидных полимерных материалов в качестве защитных покрытий обуславливает, наряду с улучшением деформационно-прочностных и адгезионных характеристик, увеличение их износостойкости и антифрикционных свойств [28]. Для повышения твердости, жесткости, нагрузочной способности и износостойкости полимерных композиционных материалов (ПКМ) в ЭС вводят как традиционные наполнители (графит, кокс, дисульфид молибдена, металлы и их оксиды, различные волокнистые материалы), так и низкомолекулярные эпоксидные олигомеры, полиэтилен, кремнийорганические смолы, диоксид титана и другие специальные добавки. Однако проблемы дефицита и дороговизны данного полимерного сырья ставят перед производителями эпоксидных композиций задачи удешевления рецептур и использования в их составе отечественных ингредиентов, полученных из отходов промышленного и сельскохозяйственного производства. Установлено [29, 30], что введение в рецептуру эпоксидных материалов золы гречневой и рисовой шелухи, полученной при различных температурах, заметно снижает их износ. Частицы оксидов металлов, входящие в состав золы гречневой и рисовой шелухи, препятствуют развитию деформаций в полимерной матрице и затрудняют скольжение вдоль плоскостей сдвига. При применении золы гречневой шелухи антифрикционные свойства увеличиваются в 2 раза, а золы рисовой шелухи – в 3 раза.

ПКМ на основе ЭС обычно используются в качестве изоляторов для высоковольтных систем, таких как кабели, генераторы, двигатели, сухие трансформаторы из литой смолы и т.д. Дело в том, что в исходном состоянии эпоксидные полимерные материалы – диэлектрики, их удельное сопротивление $>10^9$ Ом·м [31]. Однако для применения в производстве антистатических изделий, электромагнитных защитных покрытий, высокоомных резисторов, электрических неметаллических нагревателей, токопроводящих лаков, а также радиозкранирующих оболочек, ПКМ на основе ЭС должны иметь электропроводящие свойства [32]. Для обеспечения электропроводности ПКМ в их состав в большинстве случаев вводятся электропроводящие микродисперсные наполнители (сажа, технический углерод, графит, углеродные, металлические и металлизированные волокна, металлическая пудра) [4, 33]. Однако для того, чтобы добиться необходимой электропроводности полимерных композитов, необходимо введение большого количества таких добавок (>10 масс. %), что, в свою очередь, создает локальные концентраторы напряжений, ухудшающие физико-механические характеристики ПКМ.

Ситуация изменилась с момента открытия углеродных нанотрубок (УНТ) [34], представляющих собой протяженные структуры в виде полого цилиндра диаметром от одного до нескольких десятков нанометров, состоящие из одного или нескольких свернутых в трубку графитовых слоев с гексагональной организацией углеродных атомов. УНТ имеют рекордные значения прочности при малом удельном весе, а также электропроводность в осевом направлении. Сочетание уникальных эксплуатационных характеристик и удешевление способов производства [35] привели к бурному развитию данной области знаний.

Многочисленные исследования [36–49], посвященные разработкам электропроводящих ПКМ на основе ЭС, показали, что включение в эпоксидную композицию даже 0,005 масс.% одностенных и/или многостенных функционализированных УНТ приводит не только к изменению электрических свойств ПКМ, но и заметно улучшает механические характеристики.

Описанные выше способы модификации эпоксидных полимеров основываются на сырье, полученном из невозобновляемых природных ископаемых. В последнее время большой практический интерес представляют технологии производства, обеспечивающие соответствие принципам «зеленой» химии. ПКМ, произведенные по этому принципу, не должны содержать токсичные растворители, должны быть биоразлагаемыми [50]. Кроме этого, при производстве ПКМ может использоваться возобновляемое растительное сырье [51], а также продукты переработки отходов промышленного и сельскохозяйственного производства [52]. В следующем разделе работы будет рассмотрен опыт применения в качестве модификаторов ЭС отходов промышленного и сельскохозяйственного производства как одного из направлений решения проблемы импортозамещения и развития принципов «зеленой» химии.

Эпоксидные биополимеры

За последние 10 лет применение возобновляемого растительного сырья для получения нетоксичных компонентов полимерных материалов представляет большой практический интерес. Растительные масла, сахара, полифенолы, природные смолы и лигнин являются наиболее известными прекурсорами для изготовления ЭС на биологической основе [53]. Данные полимеры могут быть армированы различными наноматериалами, такими как наночастицы углерода, глины, целлюлозы и кремнезема, и могут применяться как антикоррозионные, антибактериальные покрытия, пленки с памятью формы. Использование гибридных наночастиц, введение биоотвердителей и синтез биоэпоксидных терморезистивных полимеров, способных к вторичной переработке, являются новыми тенденциями в производстве «зеленых» нанокompозитов.

Группа исследователей под руководством Е.М. Готлиб успешно применяла в качестве наполнителей ЭС продукты утилизации сельскохозяйственных и промышленных отходов, таких как: синтетический метасиликат кальция (волластонит) и кальций-магнийсодержащий диопсид (на основе золы рисовой шелухи [54, 55]; саму золу рисовой шелухи, активированную четвертичными аммониевыми солями КАТАПАВ [56]; силикаты, полученные на основе отходов производства риса [57]; циклокарбонаты эпоксидированных растительных масел, взаимодействующие с первичными аминами с последующим образованием гидроксильных и уретановых групп [58]. Показано, что модификация перечисленными выше наполнителями позволяет обеспечить высокую износостойкость, твердость, адгезионные и прочностные характеристики с одновременным улучшением антифрикционных показателей эпоксидных композиций. В дальнейшем авторы [59] исследовали биоразлагаемость модифицированных растительными маслами эпоксидных покрытий в конце жизненного цикла и установили, что модификация эпоксидных материалов маслом каучукового дерева и смесью соевого масла с олеиновой кислотой существенно ускоряет процессы их биоразложения в почве и уменьшает устойчивость к воздействию микроорганизмов [59, 60].

Принципы «зеленой» химии были полностью реализованы при синтезе ЭС из катехиновых соединений водного экстракта японского зеленого чая (*Camellia sinensis*), а природным отвердителем являлся лигнин, экстрагированный из эвкалипта [61]. Было установлено, что ЭС на биологической основе не уступают по своим термическим и механическим свойствам характеристикам классических эпоксидных композиций и имеют потенциал применения в области электроники. Кроме этого, было предложено решение вопроса утилизации промышленных чайных отходов.

В работе [62] авторы получили ЭС, состоящие полностью из биологического сырья. Основой для синтеза ЭС был новый биофункциональный эпоксидный мономер на основе магнолола, органического соединения, экстрагированного из ствола магнолии лекарственной, и два аминных отвердителя на основе фурана, которые были синтезированы из фурфуриламины биологического происхождения. Дополнительно использовался ацетон, полученный из жмыха сельскохозяйственных отходов, бензальдегид, полученный путем каталитического крекинга масла горького миндаля, и эпихлоргидрин, регенерированный из глицерина [63]. Результаты исследования показали превосходные термомехани-

ческие свойства новых ЭС (например, модуль упругости и температура стеклования), что позволило рекомендовать их для замены коммерческих ЭС и использования в условиях высоких температур.

Для всестороннего улучшения характеристик классической ЭС авторы исследования [64] добавили в композицию прекурсор тетрафункциональной ЭС биологического происхождения, полученный также из магнолола [62]. Были оценены термическая стабильность, механические свойства и огнестойкость полученной ЭС. Результаты исследования показали, что модификация ЭС привела к повышению прочности и модуля упругости при изгибе, ударной вязкости и твердости. Добавление 50 масс.% модификатора позволило повысить огнестойкость получаемого полимера до уровня V-0 согласно стандарту UL-94. Приведенные в работе [65] результаты подтвердили новые подходы по улучшению характеристик ЭС модификаторами на биологической основе.

Успешным примером коммерциализации принципов «зеленой» химии является компания Sicomin (Франция), ведущий производитель высокоэффективных ЭС, включая лидирующую на рынке линейку биосмол GREENPOXY. К сожалению, компания не раскрывает структуру продуктов, сообщая только то, что это эпоксидная система нового поколения, состоящая из более 50% компонентов, производимых из растений и растительных веществ. Биосмолы GREENPOXY обладают высокими механическими свойствами, очень хорошей адгезией к различным материалам, высокой прозрачностью, очень низкой вязкостью в сочетании с отличными смачивающими свойствами, высокой устойчивостью к ультрафиолетовому излучению и высокой огнестойкостью. Подходят как для ручной укладке стеклянных, углеродных, арамидных, натуральных и синтетических волокон, так и для ламинирования, инъекции, филаментной намотки, прессования и заливки. Совмещение биосмолы GREENPOXY с растительными волокнами, такими как, например, сосновые иголки [66], волокна конопли [67, 68], льна [69], позволяют создавать композиционные материалы полностью на растительной основе, именуемые биокомпозиты [70].

За последние десятилетия произошли существенные изменения в глобальной энергетической и экологической политике, способствующие разработке новых высокотехнологичных методов переработки сельскохозяйственных отходов [71], а также включению их в производственные процессы как в качестве возобновляемых источников энергии [72], так и сырья для производства биокомпозитов [73, 74].

Среди огромного количества ежегодно образующихся в нашей стране отходов значительную долю составляют отходы лесозаготовительного и деревоперерабатывающего комплексов [75, 76]. Одним из перспективных видов переработки древесных отходов является пиролиз. Процесс пиролиза заключается в термическом разложении органических соединений биомассы в отсутствие окислителя при относительно низких температурах 450–550°C, он позволяет получать газообразные, жидкие и твердые продукты. Количество, свойства и применение этих трех основных продуктов зависят от параметров сырья, типа реактора и технологических условий реализации процесса (скорости нагрева, конечной температуры пиролиза, атмосферы пиролиза и т.д.). С практической точки зрения наибольший интерес представляют жидкие и твердые продукты пиролиза, поскольку пиролитический газ чаще всего используется для собственных технологических нужд [77–80].

Твердый продукт пиролиза, так называемый «биоуголь», содержит большое количество углерода, имеет высокую щелочность, большую удельную поверхность и хорошо выраженную микропористость. По этим причинам он может быть рассмотрен как возможная замена более дорогих углеродных наполнителей в ПКМ (УНТ, графен) [81]. В составе ЭС биоуголь использовался в качестве наполнителей для улучшения механических и электрических свойств, а также придания противомикробных и огнезащитных характеристик [82–85].

Жидкие продукты пиролиза, которые называются в литературе жидкое биотопливо [86], бионефть [87], пиролизная жидкость [88], имеют весьма богатый химический состав. Установлено, что пиролизная жидкость на основе древесины содержит в своем составе более 255 соединений и групп веществ, таких как кислоты,

фенолы, спирты, сахара, сложные эфиры и другие [89–91]. В настоящее время известны исследования, касающиеся применения пиролизной жидкости из древесного сырья в качестве заменителя фенола при производстве фенолоформальдегидных смол [92], для производства смолы древесной омыленной, пленкообразующих материалов, добавок для упрочнения грунта [93], в составе композиций битумного вяжущего для дорожного строительства [94], при синтезе новолачных смол на биологической основе [95].

Известны успешные попытки синтеза ЭС с использованием пиролизной жидкости из твердых пород древесины (дуба) методом двухстадийного глицидилрования эпихлоргидрином в присутствии бензилтриэтиламмония хлорида (BnEt_3NCl) в качестве катализатора фазового переноса и гидроксида натрия [96, 97]. Результаты исследований показали, что механические свойства ЭС на основе пиролизного масла были лучше, чем у коммерческих аналогов (ЭС EPON 828 и ЭС Entropy Super Sap 100).

ЭС на основе бисфенола А (Epon 828) смешивали в весовых соотношениях от 1:3 до 1:8 с пиролизной жидкостью древесины (сосна, лиственные породы) и использовали в качестве растворителя тетрагидрофуран [98] и ацетон [99]. Было обнаружено, что увеличение концентраций пиролизной жидкости в составе ЭС приводило к снижению температуры стеклования T_g , плотности сшивания и прочности на сдвиг. Однако при использовании предварительной обработки пиролизной жидкости растворителями удалось добиться почти 50% замены ЭС пиролизной жидкостью без потери эксплуатационных характеристик. Было высказано предположение о возможности использования пиролизной жидкости древесины для отверждения ЭС вследствие наличия в составе алифатических и фенольных гидроксильных групп (–ОН).

Пиролизную жидкость и биоуголь, полученные в результате медленного пиролиза пшеничной соломы и скорлупы фундука при температуре 600°C, использовали в качестве модификаторов ЭС совместно с использованием в качестве отвердителя тетраэтиленпентамина (ТЕРА) [100]. Сначала ЭС смешивали с пиролизной жидкостью, предварительно обработанной ацетоном в соответствии с [99], в концентрациях 5 и 10 масс.%. Затем полученные смеси смешивали с биоуглем, также в концентрациях 5 и 10 масс.%. Отверждение смесей проводили при 50°C в течение 8 ч., далее 12 ч. при температуре 65°C. Результаты проведенных методом рамановской спектроскопии исследований показали, что введение в структуру эпоксидной композиции пиролизной жидкости и биоугля незначительно повлияло на степень сшивания смесей (примерно 70% для модифицированных композиций, 72,161% – для чистой ЭС), что указало на хорошую совместимость используемых компонентов. В целом введение модификаторов привело к увеличению деформационно-прочностных характеристик эпоксидной композиции, при этом наилучшие механические характеристики показала смесь 10 масс.% пиролизной жидкости и 10 масс.% биоугля, полученных на основе скорлупы ореха.

В целом применение возобновляемого растительного сырья для производства ЭС на биологической основе приводит к уменьшению негативного воздействия химической промышленности на окружающую среду, а модификация эпоксидных полимеров жидкими и твердыми продуктами пиролиза растительных отходов, помимо решения вопросов по эффективному обращению с отходами сельского хозяйства и производства, за счет снижения себестоимости их получения может привести к снижению стоимости конечного продукта [101].

Несмотря на выявленные преимущества ЭС на биологической основе и постоянные исследования в этой области, перспективы замены традиционных ЭС еще не очевидны и требуют дальнейшего изучения [102]. Среди основных направлений исследований можно выделить следующие: достижение физико-механических характеристик, сопоставимых или превышающих характеристики традиционных ЭС на основе бисфенола А; обеспечение стабильности термических и химических свойств продуктов переработки растительного сырья и, как следствие, получаемых ЭС; снижение вязкости ЭС, модифицированных жидкими и твердыми продуктами пиролиза растительных отходов, растворителями природного происхождения; модификация ЭС на биологической основе нанонаполнителями для обеспечения высоких физико-механи-

ческих и химических свойств; разработка технологического процесса термохимической переработки растительных отходов и производства ЭС на основе полученного сырья.

Заключение

Проведенный анализ литературы продемонстрировал широкие возможности применения ЭС для получения ПКМ различного функционального назначения. Высокая реакционная способность эпоксидных групп позволяет модифицировать ЭС как инертными, так и реакционноспособными модифицирующими добавками, и получать композиции с высокими физико-механическими свойствами, хорошей адгезией к различным материалам, высокой прозрачностью, низкой вязкостью в сочетании с отличными смачивающими свойствами, высокой устойчивостью к ультрафиолетовому излучению, высокой огнестойкостью и т.п. Модификация углеродсодержащими наполнителями позволяет полностью менять электрофизические характеристики ЭС – от чистых диэлектриков до материалов с высокими показателями электропроводности.

Возникшие в последнее время проблемы дефицита и дороговизны импортного полимерного сырья ставят перед производителями эпоксидных композиций задачи удешевления рецептур и использования в их составе отечественных ингредиентов. Возможным решением данных проблем является уход от невозобновляемых природных ископаемых и применение в качестве компонентов возобновляемого растительного сырья, а также отходов промышленного и сельскохозяйственного производства. Данные технологии не только приводят к уменьшению негативного воздействия химической промышленности на окружающую среду и обеспечивают соответствие принципам «зеленой» химии, но и приводят к снижению стоимости конечного продукта.

Одним из перспективных способов получения сырья для модификации ЭС является термохимическая переработка растительных отходов. Продукты пиролиза, имеющие богатый химический состав с содержанием как алифатических, так и фенольных гидроксильных групп (–ОН), представляются многообещающей основой для развития ЭС на биологической основе. Однако требуются дальнейшие исследования в этом направлении, нацеленные на достижение высоких физико-механических характеристик и стабильности свойств получаемых композиций.

Литература

1. Пакен А.М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы. Л.: Госхимиздат, 1962. 964 с.
2. Мошинский Л.Я. Эпоксидные смолы и отвердители. Тель-Авив: Аркадия пресс Лтд, 1995. 371 с.
3. Иржак В.И. Эпоксидные полимеры и нанокompозиты. Черноголовка: Редакционно-издательский отдел ИПХФ РАН, 2021. 319 с.
4. Иржак В.И. Эпоксидные полимеры и композиты с эпоксидной матрицей. М.: РАН, 2022. 288 с.
5. Гладунова О.И., Лукичева Н. С. Непростые времена для композитной отрасли или еще один шанс? // Композитный мир. 2022. №4(101). С. 20–28.
6. Каблов Е.Н. Из чего сделать будущее? Материалы нового поколения, технологии их создания и переработки – основа инноваций // Крылья Родины. 2016. №5. С. 8–18.
7. Хозин В.Г. Усиление эпоксидных полимеров. Казань: Дом печати, 2004.
8. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения // Защита и безопасность. 2014. №4. С. 28–29.
9. Савельев Е.А., Черепанова А.Д., Сапунов В.Н. Получение био-разлагаемого пластификатора поливинилхлорида // Успехи в химии и химической технологии. 2021. Т. 35, №7. С. 84–86.
10. S. Essid et al. Comparison of the properties of flax shives based particleboards prepared using binders of bio-based lignin and partially bio-based epoxy resin. // Int J Adhes Adhes. 109 (2021) 102915. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2021.102915>.
11. B. Sala et al. Creep behaviour of eco-friendly sandwich composite materials under hygrothermal conditions. // Composites Part B. 247 (2022) 110291. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2022.110291>.
12. S.N. Sarmin et al. Enhancing the properties of date palm fibre reinforced bio-epoxy composites with chitosan – Synthesis, mechanical properties, and dimensional stability. // J. King Saud Univ. Sci. 35 (2023) 102833. <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2023.102833>.
13. Чеботарева Е.Г., Огрель Л.Ю. Современные тенденции модификации эпоксидных полимеров // Фундаментальные исследования. 2008. №4. С. 102–104.
14. Хозин В.Г., Фаррахов А.Г., Воскресенский В.А. Антипластификация эпоксидных полимеров // Высокомолекулярные соединения. 1979. Т. 21, №8. С. 1757–1764.
15. Лапицкий В.А., Крицук А.А. Физико-механические свойства эпоксидных полимеров и стеклопластиков. Киев: Наукова думка, 1986. 93 с.
16. Чурсова Л.В., Панина Н.Н., Гребенева Т.А., Кутергина И.Ю. Эпоксидные смолы, отвердители, модификаторы и связующие на их основе. СПб.: ЦОП Профессия. 2020. 576 с.
17. Загора А.Г., Ткачук А.И., Терехов И.В., Мухаметов Р.Р. Методы химической модификации эпоксидных олигомеров (обзор) // Труды ВИАМ. 2021. №7 (101). С. 73–85. DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-7-73-85.
18. Кочергин Ю.С., Попова О.С., Григоренко Т.И. Свойства эпоксидных композиционных материалов, наполненных карбонатом кальция // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2017. №2. С. 53–56.
19. Кочергин Ю.С., Попова О.С., Григоренко Т.И. Свойства эпоксидных полимеров, наполненных нанопорошками диоксида циркония // Строительные материалы и технологии. 2017. Т. 73, №5. С. 123–130.
20. Готлиб Е.М., Галимов Э.Р., Хасанова А.Р. Эпоксидные композиции повышенной твердости для машиностроения // Вестник КГТУ им. А.Н. Туполева. 2016. №1. С. 40–42.
21. Готлиб Е.М., Галимов Э.Р., Хасанова А.Р. Влияние активированного волластонита на прочность при сжатии и модуль упругости эпоксидных материалов для машиностроения // Вестник БГТУ. 2018. Т. 63, №2. С. 66–70. DOI: 10.12737/article_5ac49dc5c104f0.55028360.
22. Готлиб Е.М., Ха Т.Н.Ф., Ямалеева Е.С. Релаксационные свойства эпоксидных композиций, модифицированных синтетическим и природным волластонитом // Вестник технологического университета. 2020. Т. 23, №1. С. 38–42.
23. Онучин Д.В. и др. Физико-химические свойства эпоксидных композиций, модифицированных эпоксиэфосфазеном // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2019. Т. 61, №3. С. 195–203.
24. Костромина Н.В., Олихова Ю.В., Хлаинг Зо У., Осипчик В.С., Кравченко Т.П. Модификация эпоксидной смолы ЭД-20 поливинилформальдегидом // Пластические массы. 2020. №9–10. С. 56–58. DOI: 10.35164/0554-2901-2020-9-10-56-58.
25. A. Rudawska. Mechanical properties of unmodified and montmorillonite-modified epoxy compounds. Part I: compression test // Appl Adhes Sci. 2021. V. 9, №6. P. 1–23. <https://doi.org/10.1186/s40563-021-00136-9>.
26. Козик В.В., Бородина И.А., Борило Л.П., Слизов Ю.Г. Влияние природных силикатов на отверждение ненасыщенных полиэфирных смол // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2004. №1. С. 112–115.
27. Готлиб Е.М., Твердов И.Д., Галимов Э.Р., Долгова А.В., Гимранова А.Р. Сравнение модифицирующего действия в эпоксидных композициях диоксидсодержащих наполнителей на основе техногенного и растительного сырья // Известия КГАСУ. 2023. Т. 65, №3. С. 36–44. DOI: 10.52409/20731523_2023_3_36, EDN: ENUXGX.
28. Анисимов А.В., Бахарева В.Е., Никитина И.В., Савелов А.С. Полимерные композиты в узлах трения машин и механизмов северного исполнения // Вопросы материаловедения. 2017. №3. С. 83–100.
29. Валеева А.Р., Готлиб Е.М., Ямалеева Е.С. Эпоксидные антифрикционные покрытия, наполненные обработанной поверхностно-активными веществами золой рисовой шелухи // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. 2021. №3. С. 28–36. DOI: 10.18323/2073-5073-2021-3-28-36.
30. Готлиб Е.М., Валеева А.Р., Ямалеева Е.С., Твердов И.Д., Долгова А.В. Сравнение модифицирующего действия золы рисовой и гречневой шелухи в эпоксидных антифрикционных покрытиях // Вестник югорского государственного университета. 2021. Т. 63, №4. С. 9–15. DOI: 10.17816/byusu20210409-15.
31. Plesa I., Notingher P.V., Schlögl S., Sumeder C., Muhr M. Properties of Polymer Composites Used in High-Voltage Applications // Polymers. 2016. V. 8 (5), №173. P. 1–63. DOI: 10.3390/polym8050173.

32. Гроздов Л.Г., Косарева Е.Л., Штылева О.Л., Е Тун Наиг, Цейтлин Г.М. Электропроводящие полимеры // Химическая промышленность сегодня. 2007. №5. С. 1–5.
33. Клоев И.Ю. Электрофизические свойства композитов на основе эпоксидной смолы, модифицированной наноразмерными углеродными наполнителями. Дис. ... канд. тех. наук. М.: ФИЦ ХФ РАН, 2020.
34. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon // *Nature*. 1991. V. 354. P. 56–58. <https://doi.org/10.1038/354056a0>.
35. Singjai P., Changsam S., Thongtem S. Electrical resistivity of bulk multi-walled carbon nanotubes synthesized by an infusion chemical vapor deposition method // *Mater. Sci. Eng. A*. 2007. V. 443. P. 42–46. DOI: 10.1016/j.msea.2006.06.042.
36. Allaoui A., Bai S., Cheng H.M., Bai J.B. Mechanical and electrical properties of a MWNT/epoxy composite // *Compos Sci Technol*. 2002. V. 62. P. 1993–1998.
37. Gojny F.H., Wichmann H.G., Fiedler B., Schulte K. Influence of different carbon nanotubes on the mechanical properties of epoxy matrix composites – A comparative study // *Compos Sci Technol*. 2005. V. 65. P. 2300–2313. DOI: 10.1016/j.compscitech.2005.04.021.
38. Zhou Y., Pervin F., Lewis L., Jeelani S. Experimental study on the thermal and mechanical properties of multi-walled carbon nanotube-reinforced epoxy // *Mater. Sci. Eng. A*. 2007. V. 452–453. P. 657–664. DOI: 10.1016/j.msea.2006.11.066.
39. Guo P. et al. Fabrication and mechanical properties of well-dispersed multiwalled carbon nanotubes/epoxy composites // *Compos Sci Technol*. 2007. V. 67. P. 3331–3337. DOI: 10.1016/j.compscitech.2007.03.026.
40. Yeh M.K., Hsieh T.H., Tai N.H. Fabrication and mechanical properties of multi-walled carbon nanotubes/epoxy nanocomposites // *Mater. Sci. Eng. A*. 2008. V. 483–484. P. 289–292. DOI: 10.1016/j.msea.2006.09.138.
41. Kim K.S. et al. Rheological behaviors and mechanical properties of graphite nanoplate/carbon nanotube-filled epoxy nanocomposites // *J Ind Eng Chem*. 2010. V. 16. P. 572–576. DOI: 10.1016/j.jiec.2010.03.017.
42. Guadagno L. et al. Effect of functionalization on the thermo-mechanical and electrical behavior of multi-wall carbon nanotube/epoxy composites // *Carbon*. 2011. V. 49. P. 1919–1930. DOI: 10.1016/j.carbon.2011.01.017.
43. Захарычев Е.А. Разработка полимерных композиционных материалов на основе эпоксидного связующего и функционализированных углеродных нанотрубок. Дис. ... канд. хим. наук. Н. Новгород: ННГУ им. Лобачевского. 2013.
44. Яковлев Е.А., Яковлев Н.А., Ильиных И.А., Бурмистров И.Н., Горшков Н.В. Исследование влияния функционализированных многостенных углеродных нанотрубок на электропроводность и механические характеристики эпоксидных композитов // *Вестник ТГУ. Химия*. 2016. №3 (5). С. 15–23. DOI: 10.17223/24135542/5/2.
45. Garipov R.R. et al. Effect of thermochemical treatment on the state of SWNT and on the electrical conductivity of epoxy-SWNT composites // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. 2020. <https://doi.org/10.1080/1536383X.2020.1833191>.
46. Оводок Е.А., Ивановская М.И., Позняк С.К., Мальтанова А.М., Гаевская Т.В., Курило В.С. Эпоксидные композиты, наполненные углеродными нанотрубками и графеном // *Свиридовские чтения*. 2021. №17. С. 65–74.
47. Garipov R.R., L'vov S.G., Khantimerov S.M., Suleimanov N.M. Electrical properties of low-doped carbon nanotubes/epoxy resin composite material cured in an electric field // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. 2021. <https://doi.org/10.1080/1536383X.2021.1986484>.
48. Samankan S., Ayatollahi M.R., Shadlou S. Mechanical and electrical properties of multiwalled carbon nanotube nanocomposites with different resin matrices // *Physical Mesomechanics*. 2021. V. 24, №2. P. 219–224. DOI: 10.1134/S1029959921020120.
49. Хозин В.Г., Низамов Р.К., Старовойтова И.А., Зыкова Е.С., Аюпов Д.А., Эльрефаи А.Э.М.М. Аномальные эффекты изменения вязкости эпоксидных смол и пластичности битума при введении углеродных нанотрубок // *Строительные материалы*. 2019. №1–2. С. 11–15. <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2019-767-1-2-11-15>.
50. Чурсова Л.В., Цыбин А.И., Гребенева Т.А. Связующие для полимерных композиционных и функциональных материалов. Предшествующий опыт, современное состояние, перспективы развития // *Новости материаловедения. Наука и техника*. 2017. №2 (26). С. 34–46.
51. Jin F-L., Li X., Park S-J. Synthesis and application of epoxy resins: A review // *J Ind Eng Chem*. 2015. V. 29. P. 1–11. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2015.03.026>.
52. Väisänen T., Haapala A., Lappalainen R., Tomppo L. Utilization of agricultural and forest industry waste and residues in natural fiber-polymer composites: A review // *Waste Manage*. 2016. V. 54. P. 62–73. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2016.04.037>.
53. Ebrahimnezhad-Khaljiri H., Ghadi A. Recent advancement in synthesizing bio-epoxy nanocomposites using lignin, plant oils, saccharides, polyphenols, and natural rubbers: A review // *Int. J. Biol. Macromol*. 2024. V. 256. 128041. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.128041>.
54. Готлиб Е.М., Твердов И.Д., Ха Т.Н.Ф., Ямалеева Е.С. Волластонит и диопсид, содержащие наполнители эпоксидных материалов на основе сельскохозяйственных и техногенных отходов // *Вестник технологического университета*. 2022. Т. 25, №8. С. 164–173. DOI: 10.55421/1998-7072_2022_25_8_164.
55. Твердов И.Д., Готлиб Е.М., Нцуму Р.Ш., Ямалеева Е.С. Диопсид как наполнитель эпоксидных полимеров // *Южно-Сибирский научный вестник*. 2023. №4 (50). С. 11–15. DOI: 10.25699/SSSB.2023.50.4.017.
56. Готлиб Е.М., Валеева А.Р., Черезова Е.Н., Соколова А.Г. Эпоксидные материалы, наполненные активированной четвертичными аммониевыми солями золы рисовой шелухи // *Известия вузов. Строительство*. 2022. №2. С. 31–41. DOI: 10.32683/0536-1052-2022-758-2-31-41.
57. Готлиб Е.М., Зенитова Л.А., Гимранова А.Р., Соколова А.Г. Влияние способа получения наполнителя из отходов производства риса на их состав, свойства и модифицирующее действие в эпоксидных композициях // *Известия вузов. Строительство*. 2023. №1. С. 35–49. DOI: 10.32683/0536-1052-2023-769-1-35-49.
58. Готлиб Е.М., Нгуен А., Соколова А.Г. Модификация эпоксидных полимеров циклокарбонатами эпоксидированных растительных масел // *Вестник МГСУ*. 2018. Т. 13, Вып. 12. С. 1491–1498. DOI: 10.22227/1997-0935.2018.12.1491-1498.
59. Готлиб Е.М., Нгуен А., Вдовина Т.В., Ракова О.М., Соколова А.Г. Исследование биоразлагаемости модифицированных растительными маслами эпоксидных покрытий // *Вестник МГСУ*. 2019. Т. 14, Вып. 12. С. 1572–1583. DOI: 10.22227/1997-0935.2019.12.1572-1583.
60. Готлиб Е.М., Вдовина Т.В., Ямалеева Е.С. Повышение биоразлагаемости эпоксидных материалов за счет модификации растительными маслами и их кислородсодержащими производными // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2020. Т. 10, №4. С. 700–707. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2020-10-4-700-707>.
61. Basnet S. et al. Functionalization of the active ingredients of Japanese green tea (*Camellia sinensis*) for the synthesis of bio-based epoxy resin // *Ind Crops Prod*. 2015. V. 73. P. 63–72. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.03.091>.
62. Bu M., Zhang X., Zhou T., Lei C. Fully bio-based epoxy resins derived from magnolol and varying furan amines: Cure kinetics, superior mechanical and thermal properties // *Eur. Polym. J*. 2022. V. 180. 111595. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2022.111595>.
63. Gu H. et al. Enhancing the comprehensive performance of bisphenol A epoxy resin via blending with a bio-based counterpart // *Polymer*. 2023. V. 280. 126038. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2023.126038>.
64. Almena A., Martin M. Technoeconomic analysis of the production of epichlorohydrin from glycerol // *Ind. Eng. Chem. Res*. 2016. V. 55. P. 3226–3238. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b02555>.
65. Xiao Y. et al. Biomass-derived polyphosphazene toward simultaneously enhancing the flame retardancy and mechanical properties of epoxy resins // *Chemosphere*. 2023. V. 311. 137058. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.137058>.
66. Mengual A., Juarez D., Balart R., Ferrandiz S. Mechanical characterization of composite materials based on pine needle residues processed by thermocompression // *Procedia Manufacturing*. 2017. V. 13. P. 315–320. 10.1016/j.promfg.2017.09.081.

67. Sala B. et al. Influence of the stress level and hygrothermal conditions on the creep/recovery behaviour of high-grade flax and hemp fibre reinforced GreenPoxy matrix composites // *Composites Part A*. 2021. V. 141. 106204. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2020.106204>.
68. Sala B. et al. Variability in the elastic and time-delayed properties of structural hemp fibre composites // *Composites Part A*. 2022. V. 161. 107116. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2022.107116>.
69. Essid S. et al. Comparison of the properties of flax shives based particleboards prepared using binders of bio-based lignin and partially bio-based epoxy resin // *Int J Adhes Adhes*. 2021. V. 109. 102915. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2021.102915>.
70. Manu T. et al. Biocomposites: A review of materials and perception // *Mater. Today Commun*. 2022. V. 31. 103308. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.103308>.
71. Duque-Acevedo M., Belmonte-Ureña L.J., Cortés-García F.J., Camacho-Ferre F. Agricultural waste: review of the evolution, approaches and perspectives on alternative uses // *Glob. Ecol. Conserv*. 2020. V. 22. e00902. <https://doi.org/10.1016/j.gecco.2020.e00902>.
72. Kovalev A.A. et al. Innovative organic waste pretreatment approach for efficient anaerobic bioconversion: Effect of recirculation ratio at pre-processing in vortex layer apparatus on biogas production // *Int J Hydrogen Energ*. 2024. V. 53. P. 208–217. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.12.044>.
73. Tripathi N., Hills C.D., Singh R.S., Atkinson C.J. Biomass waste utilisation in low-carbon products: harnessing a major potential resource // *npj Clim Atmos Sci*. 2019. 2. 35. <https://doi.org/10.1038/s41612-019-0093-5>.
74. Das O., Sarmah A.K., Bhattacharyya D. Biocomposites from waste derived biochars: Mechanical, thermal, chemical, and morphological properties // *Waste Manag*. 2016. V. 49. P. 560–570. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2015.12.007>.
75. Колесникова А.В. Анализ образования и использования древесных отходов на предприятиях лесопромышленного комплекса России // *Актуальные вопросы экономических наук*. 2013. №33. С. 116–120.
76. Мохирев А.П., Безруких Ю.А., Медведев С.О. Переработка древесных отходов предприятий лесопромышленного комплекса, как фактор устойчивого природопользования // *Инженерный вестник Дона*. 2015. Ч. 2. <http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2p2y2015/3011>.
77. Грачев А.Н., Сафин Р.Г., Валеев И.А. Пиролиз отходов деревообрабатывающих предприятий // *Химия и химическая технология*. 2006. Т. 49, Вып. 10. С. 104–108.
78. Грачев А.Н. Исследование быстрого пиролиза биомассы растительного происхождения // *Химия и химическая технология*. 2008. Т. 51, Вып. 12. С. 110–113.
79. Karaeva J. et al. Pyrolysis of Amaranth Inflorescence Wastes: Bioenergy Potential, Biochar and Hydrocarbon Rich Bio-Oil Production // *Agriculture*. 2023. V. 13. P. 260. <https://doi.org/10.3390/agriculture13020260>.
80. Karaeva J. et al. Exploring the Prospective of Weed Amaranthus retroflexus for Biofuel Production through Pyrolysis // *Agriculture*. 2023. V. 13. P. 687. <https://doi.org/10.3390/agriculture13030687>.
81. Khan A. et al. Low-Cost Carbon Fillers to Improve Mechanical Properties and Conductivity of Epoxy Composites // *Polymers*. 2017. V. 9. P. 642. <https://doi.org/10.3390/polym9120642>.
82. Giorcelli M., Savi P., Khan A., Tagliaferro A. Analysis of biochar with different pyrolysis temperatures used as filler in epoxy resin composites // *Biomass and Bioenergy*. 2019. V. 122. P. 466–471. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.01.007>.
83. Giorcelli M., Bartoli M. Development of Coffee Biochar Filler for the Production of Electrical Conductive Reinforced Plastic // *Polymers*. 2019. V. 11. P. 1916. <https://doi.org/10.3390/polym11121916>.
84. Chang B.P., Rodriguez-Uribe A., Mohanty A.K., Misra M. A comprehensive review of renewable and sustainable biosourced carbon through pyrolysis in biocomposites uses: Current development and future opportunity // *Renew. Sust. Energ. Rev*. 2021. V. 152. 111666. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111666>.
85. Das C., Tamrakar S., Kiziltas A., Xie X. Incorporation of Biochar to Improve Mechanical, Thermal and Electrical Properties of Polymer Composites // *Polymers*. 2021. V. 13. P. 2663. <https://doi.org/10.3390/polym13162663>.
86. Грачев А.Н., Сафин Р.Г., Таймаров М.А., Гильфанов К.Х., Тунцев Д.В. Исследование свойств жидкого продукта быстрого пиролиза отходов деревообработки // *Проблемы энергетики*. 2009. №11–12. С. 80–83.
87. Прокопьев С.А., Пильщиков Ю.Н., Молодцев Ю.А., Киповский А.Я., Пилякин В.Н. О возможности получения бионефти из отходов древесного сырья // *Лесной журн*. 2007. №6. С. 96–103.
88. Забелкин С.А., Файзрахманова Г.М., Герке Л.Н., Грачев А.Н., Башкиров В.Н. Синтез химических продуктов с использованием древесной пиролизной жидкости // *Лесной вестник*. 2012. №7. С. 131–135.
89. Achladas G.E. Analysis of biomass pyrolysis liquids: separation and characterization of phenols // *Journal of Chromatography*. 1991. V. 542. P. 263–275.
90. Milne T., Agblevor F., Davis M., Deutch S., Johnson D. A Review of the Chemical Composition of Fast-Pyrolysis Oils from Biomass // *Developments in Thermochemical Biomass Conversion*. Springer, Dordrecht. 1997. P. 409–424. https://doi.org/10.1007/978-94-009-1559-6_32.
91. Микულიнцева М.Ю., Пономарев Д.А., Грачев А.Н., Покрышкин С.А., Косяков Д.С. Химический состав фенольной фракции смолы абляционного пиролиза древесины // *Лесн. журн*. 2019. №3. С. 132–142. DOI: 10.17238/issn0536-1036.2019.3.132.
92. Забелкин С.А., Грачев А.Н., Башкиров В.Н., Черезова Е.Н. Модификация фенолоформальдегидных смол жидкими продуктами пиролиза древесины // *Вестник Казанского технологического университета*. 2014. Т. 17, №10. С. 97–100.
93. Файзрахманова Г.М., Забелкин С.А., Грачев А.Н., Башкиров В.Н. Использование древесной пиролизной жидкости для получения химических продуктов // *Вестник Казанского технологического университета*. 2012. Т. 15, №15. С. 101–103.
94. Файзрахманова Г.М., Забелкин С.А., Башкиров В.Н., Грачев А.Н. Зависимость адгезионной прочности битумной композиции от содержания жидких продуктов термического разложения древесины березы // *Воронежский научно-технический Вестник*. 2014. Т. 3, №3 (9). С. 98–102.
95. Xu J. et al. Biobased novolac resins cured with DGEBA using water-insoluble fraction of pyrolysis bio-oil: Synthesis and characterization // *J Taiwan Inst Chem Eng*. 2022. V. 138. 104464. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2022.104464>.
96. Sibaja B. et al. Fast Pyrolysis Bio-Oil as Precursor of Thermosetting Epoxy Resins // *Polym. Eng. Sci*. 2018. V. 58. P. 1296–1307. DOI: 10.1002/pen.24694.
97. Barde M., Adhikari S., Via B.K., Auad M.L. Synthesis and characterization of epoxy resins from fast pyrolysis bio-oil // *Green Materials*. 2018. V. 6(2). P. 76–84. <https://doi.org/10.1680/jgrma.17.00038>.
98. Celikbag Y. et al. Pyrolysis oil substituted epoxy resin: Improved ratio optimization and crosslinking efficiency // *J. Appl. Polym. Sci*. 2015. V. 132 (28). DOI:10.1002/app.42239.
99. Liu Y. et al. Preparation and Characterization of Epoxy Resin Cross-Linked with High Wood Pyrolysis Bio-Oil Substitution by Acetone Pretreatment // *Polymers*. 2017. V. 9 (106). <https://doi.org/10.3390/polym9030106>.
100. Hidalgo P., Salgado L., Ibacache N., Hunter R. Influence of Biochar and Bio-Oil Loading on the Properties of Epoxy Resin Composites // *Polymers*. 2023. V. 15. P. 1895. <https://doi.org/10.3390/polym15081895>.
101. Bridgwater A.V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading // *Biomass and bioenergy*. 2012. V. 38. P. 68–94. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.048>.
102. Agbo P., Mali A., Deng D., Zhang L. Bio-Oil-Based Epoxy Resins from Thermochemical Processing of Sustainable Resources: A Short Review // *J. Compos. Sci*. 2023. V. 7. P. 374. <https://doi.org/10.3390/jcs7090374>.