

Экспериментальные свидетельства неоднозначности влияния графена на прочность и стойкость полиэпоксида

Д.Л. СТАРОКАДОМСКИЙ

Институт Химии Поверхности им.акад. А.А. Чуйко, НАН (Отдел Композитов)
stard3@i.ua

Установлено, что наполнение графенами (из спиртовых растворов плотности 8 и 31 г/л) снижает прочность при сжатии и стойкость к истиранию, прочностную термостойкость (на примере полуторакратного падения прочности при сжатии при 25 и 200°C), а также стойкость к агрессивным жидкостям (на примере концентрированной азотной кислоты, хлорметилена и смеси ацетона с этилацетатом). Наиболее вероятной причиной этого автор видит особенности пластинчатой структуры графена, склонной к дезактивации (самосворачиванию) частиц и поэтому чувствительной к технологии его замеса в смоле при отверждении. Вместе с тем наблюдается практически важное увеличение (в 1,3–1,8 раз) прочности при нормальном адгезионном отрыве склеенных стальных цилиндров. Исследования показали ограниченность позитивных эффектов графена как наполнителя эпоксидов, хотя его введением можно существенно улучшать отдельные практически важные характеристики (адгезию, термо- и электропроводность).

It is established that the filling with graphenes reduces the compressive strength, abrasion resistance, and also resistance to aggressive liquids (conc.HNO₃, chloromethylene and a mixture of acetone and ethyl acetate). The author sees that the probable reason for this is the features of the plate structure of graphene, prone to deactivation (self-rotation) of particles and therefore sensitive to the technology of its kneading in resin when cured. At the same time, there is an important increase (by 1.3–1.8 times) in the strength at normal adhesion separation of the glued steel cylinders. Studies have shown the limited positive effects of graphene as a filler of epoxides, although its introduction can significantly improve certain practical characteristics (adhesion, thermal and electrical conductivity).

Ключевые слова: эпокси смола ЭД20, графен, прочность при сжатии, при изгибе, адгезия, набухание, термограммы.

Keywords: epoxy resin ED20, graphene, compressive strength, bending, adhesion, swelling, thermograms.

Введение

Графены – новый вид углеродных материалов, формирующий двумерные структуры. Теоретические предсказания их существования делались давно – исходя из структуры графита. Но как материал графены открыты лишь в последнее десятилетие – работавшими в США и ЕС выходцами из СССР физиками А.Геймом и В.Новосёловым (получившими за это Нобелевскую Премию) [1, 2]. Сразу были обнаружены его необычные свойства [1–5, 15–22], после чего начался бум исследований графеново-полимерных и других систем.

На сегодня вопрос о действии графена на свойства полимеров вызывает примерно тот же интерес, что был в начале века в отношении нанотрубок, а в 80–90-х годах – в отношении нанокремнезёмов. Усилиями СМИ и научно-популярных изданий графену создан имидж суперпрочного материала будущего, способного на порядок усиливать любые композиты. Примерно 10 лет назад начался массированный поток различных научных сообщений о влиянии графенов на свойства полимеров, в том числе эпоксидных [2–5].

Структурно графены представляют собой моноатомные листы из sp²-гибридизованных атомов С, упакованного в двумерные сотоподобные ячейки с дистанцией С–С равной 0,142 нм [6–8]. Теоретически он имеет высокую теплопроводность (5000 W·m⁻¹·K⁻¹ [9, 10]) – даже более высокую, чем у карбонананотрубок (3000–3500 W·m⁻¹·K⁻¹ [11]) и тем более алмаза (2000 W·m⁻¹·K⁻¹ [12]). Последние исследования показали что графеновые мембраны обладают коэффициентом теплопроводности порядка ~ 600 W·m⁻¹·K⁻¹ [13], что иногда превышает таковой для меди. Это говорит о высоких способностях графена направленно диссипировать тепло. Также графены отличаются заметной анизотропией физико-химических свойств.

Благодаря специфической слоистой структуре графены представляют интерес как усиливающие добавки для эпоксидных и других термореактивных полимеров [16]. Спецструктура графена может привести к существенному упрочнению материала или усилению его адгезии к ряду поверхностей. Известно немало попыток заявить о кардинальном повышении свойств после введения графенов. Опишем некоторые из них.

Касательно антикоррозионных свойств, имеется работа тайваньского коллектива – согласно Chang с соавторами [3], ингибирование коррозии холоднокатаной стали обусловлено эпоксиграфеновым покрытием из-за затруднения графеном доступа кислорода к стальной поверхности.

Ding с соавторами [4] на примере наполненного полиамида-6 показал рост проводимости после наполнения графеном (10 мас.%). Действительно, как проводящий наполнитель и антикорродант, графен и его формы (графеноксид и др.) высокoeffективны.

Свойства графена могут быть полезны для создания термостойких теплопроводных эпоксидных и полиэфирных пластиков, сравнительно низкая терморезистивность которых (до 200°C) ограничивает их применение. Однако влияние графена на базовые эксплуатационные и физико-механические характеристики остаётся вопросом для изучения. И целью этой работы было выявить некоторые особенности такого влияния на физико-механические, стойкостные и структурные характеристики эпокси-графенового композита.

Экспериментальная часть

Приготовление и структура графена. Получение редкослоистых пластинок (FLG пластинки) графенов из графитовых чешуек осуществлялось согласно Z.Y. Xia [11] по усовершенствованному С.Шульгой [14] методу. Чешуйки были отфильтрованы, промыты сначала дистиллятом, а затем трижды этанолом, и просушены. Затем они диспергировались в кипящем этаноле (8 г/л) и обрабатывались 20 kHz ультразвуком до формирования устойчивой суспензии (в которой они и сохраняются постоянно).

Электронно-микроскопия показывает нам частицы графена размерами 5×5 м и толщиной порядка 50 нм (рис.1). Рентген (X ray diffraction analysis) показывает, что FLG пластинки содержат порядка 40 моноатомных листов графена. Как известно, при количестве слоёв более трёх физ-химия графенов изменяется мало [1, 2].

Изготовление композитов. Эпоксидную смолу Эпокси-520 (чешский аналог советской ЭД-20) смешивали со спиртовым раствором графена в пропорциях получения 0,01–5 мас.% растворов. Отверждение проводили известным полиамином

ПЭПА (в соотношении смола:ПЭПА 7:1) по истечении срока созревания композиций, принятого за 2 недели. Отвержденные композиты разливали в формы или намазывали тонким слоем на склеиваемые поверхности. Спустя 5 суток их термообработывали при 75°C 3 часа, кроме образцов для набухания. Нарботанная методика исследования наполненных композитов позволяет комплексно одновременно исследовать ряд прочностных и стойкостных характеристик полученных композитов, по ходу работы проводя визуальный и микроскопический анализ. Пока графены существуют лишь в растворах, и в этой работе использовались спиртовые растворы (на основе дисперсии графита в спирте) партии 2015 г. с удельными весами 8 и 31 г/л.

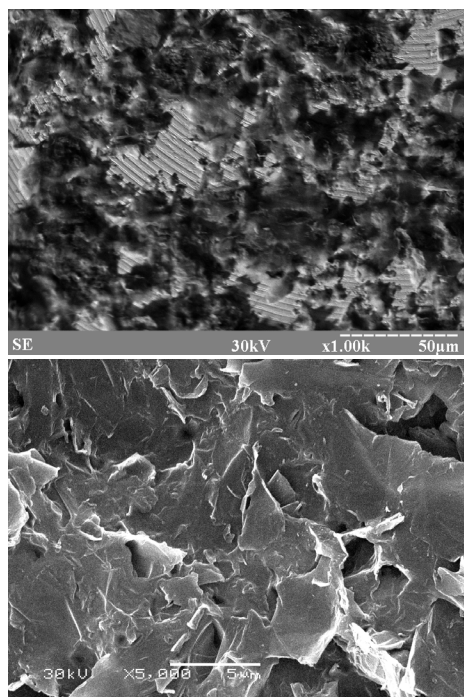


Рис. 1. ТЭМ и СЭМ фотографии используемого графена.

Результаты и обсуждение.

Графен с удельным весом в растворе 8 г/л.

Влияние графена на прочность неоднозначно. Наиболее яркий усиливающий эффект наполнения отмечается для адгезии при отрыве стальных клеек, в особенности при 2 мас.% (таблица 1). Адгезия к стеклопластику зависит от концентрации графена (таблица 2).

Табл. 1. Прочность (нагрузка разрушения в кгс) адгезии к стали при отрыве склеенных стальных цилиндров-грибков диаметром 25 мм для ненаполненного (Н) и с 1–5 мас.% графена.

Мас.% графена	Н	1 мас%	2 мас%	5 мас%
Нагрузка	600	670	1050	770
Сравн. со значением для Н	-	Рост +12%	Рост в 1,75 раза	Рост в 1,3 раза

Табл. 2. Прочность (нагрузка разрушения в МПа) адгезии к стек-лопластику и стали при испытании на сдвиг склеенных пластин площадью 3 см².

Мас.% графена	Н	1 мас.%	2 мас.%	5 мас.%
Нагрузка	26	24	28	23
Сравн. со значением для Н	-	-8	+8	-11

Вместе с тем, прочность на сжатие после наполнения снижается (таблица 3). При этом характер разрушения меняется с пластичного (с бочкованием образца) на хрупкий (таблица 3), а при сравнительно большой концентрации (5 мас.%, треска-

ется продольно и без пластических деформаций) можно говорить о проявлении структурной организации графена в полимере.

Табл. 3. Прочность (нагрузка разрушения в МПа) на сжатие для цилиндрических образцов (диаметр 6,5 мм, высота 8–10 мм). * - "Хрупко/мелк" означает хрупкое разрушение с разлётом на мелкие осколки.

Мас.% графена	Н	1 мас%	2 мас%	5 мас%
Нагрузка	37,5	33,5	36	35
Сравн.с значением для Н	-	Минус 12%	Минус 4%	Минус 7%
Характер разрушения	Бочкуется	Хрупко\мелк*	Хрупко\мелк*	Вдоль треснул

При выдержке в ацетоне все исследованные композиты подвергаются быстрому набуханию и разложению в течение 1–2 суток. Это происходит вследствие растрескивания композита под действием диффундирующего ацетона. Присутствие графена в композите не даёт усиления стойкости к ацетону (рис. 2), хотя может приводить к менее активному набуханию в первые часы.



Рис. 2. Визуальные эффекты суточного влияния ацетона на образцы без (Н, На) и с графеном.

Таким образом, введение графена (удельным весом 8 г/л) в полиэпоксид может давать повышение адгезии к стали и стеклопластику и изменять характер разрушения при сжатии (с пластичного на хрупкий).

Графен с удельным весом 31 г/л.

Морфология и ИК-спектры композитов.

Это более грубодисперсная фракция графена, быстро оседающая из спиртового раствора. Как видим из рис. 3, композиция содержит сравнительно крупные агрегаты графенов, размеры которых могут достигать 0,4 мм (рис. А). В композиции также стабилизируются редкие микропузырьки воздуха (рис. В), покрытые сравнительно толстой (до 0,02 мм, рис. В) графеновой плёнкой.

Из ИК-спектров видно, что после введения графена (на примере 2 мас.%), независимо от амплитуды съёмки, интенсивность сигналов увеличивается (ослабляются лишь пики исходного олигомера при 1880–2089 см⁻¹, рис. 4), хотя их количество и расположение практически не изменяется. Учитывая, что самыми характеристичными для отверждённого эпоксиполимера считают сигналы при 1040, 1083, 1250 и другие ([15], таблица 4), можно предположить более глубокую полимеризацию для наполненных образцов.

ИК-спектры отражения порошков отверждённых композитов показывают изменение (усиление) интенсивностей полос после наполнения (рис. 4). Так, в ненаполненном чётко видна полоса 573 см⁻¹ (в дальнейшем для упрощения текста размерность сигналов опускается), согласно [15] (см. таб. 4), характерная для неотверждённого эпоксидного олигомера. В спектрах с графеном он заменяется на сильный 560, который отнесён к сигналу полимера. Примерно так же сигнал неотверждённого в ненаполненном при 1043 уступает сигналу полимера при 1043 (таблица 4 и рис. 4). Также, намного сильнее в наполненных сигнал полимера при 833. Сигналы эпоксигрупп (844, 1260, 1362 и 1384 и др.) во всех спектрах не проявляются, т.е. отверждение можно считать весьма полным (для эпоксидов характерным считают степень конверсии в пределах 95%). В то же время, наличие чётких полос при 574 и 1888, и особенно эпоксигрупп при 2068 (а также слабых сигналов в области 2100–2812), говорит о том что даже в композитах есть заметная доля неотверждённой смолы, уменьша-

ющаяся с наполнением (таблица 4). Всё это может говорить о лучшем отверждении наполненного композита, чем ненаполненного.

Табл. 4. Характеристика некоторых ИК-сигналов системы "эпоксид ЭД20-отвердитель", согласно Добротвору с соавт. [15].

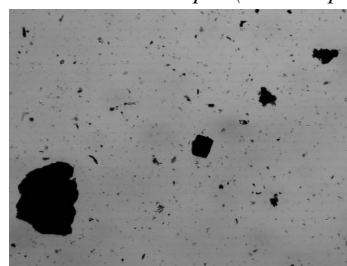
Сигнал (и его аналог в наших спектрах), см ⁻¹	Идентификация
554(560)	Эпокс.полимер (матрица [15]), валент кол. -CH ₂ -
574 (573)	Неотвержд.эпокс.олигомер, валент кол. -CH ₂ -
828 (833)	Полимер, маятник.кол. -NH-
1036 (-)	Полимер, колеб.бензол.кольца и валент. CN-колеб.
1044 (1043)	Неотверждённый, колеб.бензол.кольца
1180 (1184)	Полимер, колеб.аминогрупп
1254 (1254)	Полимер, колеб. ОН- и аминогрупп
1260 (-)	Неотвержд., колеб.эпоксид.СО-групп
1310 (1310)	Полимер, колеб. ОН- и аминогрупп
1462 (1457)	Полимер, кол. бензольного кольца
1510 (1514)	Полимер, колеб. аминогрупп
1608 (1608)	Полимер, кол. первич. аминогрупп
1610 (-)	Отвердитель, вал.колеб. -CH ₃ C- + -C-C-
1890 (1888)	Неотвержд.эпокс.олигомер, валент кол. -CH-
2068 (2068)	Неотверждённый, валент. кол. эпоксигруппы
2968 (2964)	Полимер, валент. кол. -CH ₂ -, -CH-, -ОН – групп, -CH ₃ C-

Прочность композитов

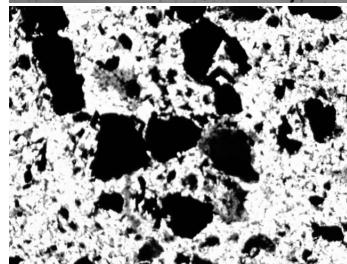
Можно констатировать снижение прочности при сжатии после введения графенов. Падение прочности может быть 1,3–2-кратным – тем больше, чем выше наполнение. Лишь в области очень малых добавок (например 0.01 мас.%) наблюдается некое превышение показателя прочности сравнительно с *H*, теряющееся после термообработки композитов.

Термообработка лишь обостряет ослабление композита графеном (таблица 5). Характерно что для ненаполненного полимера термообработка 200°C (когда появляются первые визуальные признаки разложения полимера) может даже усилить прочность при сжатии (таблица 5). Но с ростом наполнения графеном наблюдается значительное ухудшение прочности

1. Увеличение в 40 раз (длина экрана E=1,75 мм)



A.0.01 мас%

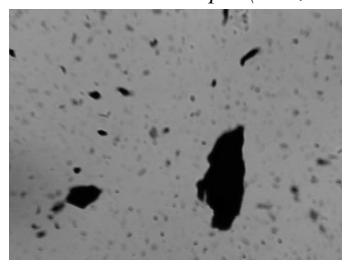


Б. 0.1 мас%

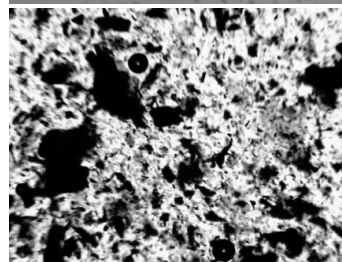
после термообработки. То есть графеновые композиты "не держат" температуру.

Ещё хуже для прочности сжатия эффект от графенов после обработки сильным окислителем (концентрированной азот-

2. Увеличение в 100 раз (E=0,7 мм)

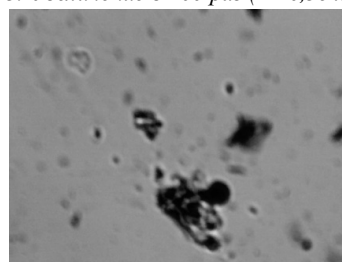


A.0.01 мас%



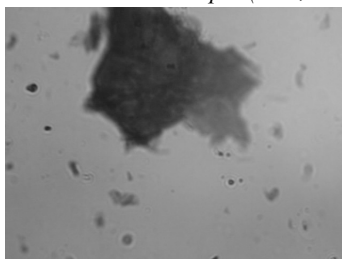
Б. 0.1 мас%

3. Увеличение в 200 раз (E=0,35 мм)

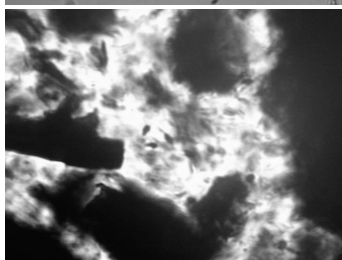


A.0.01 мас%

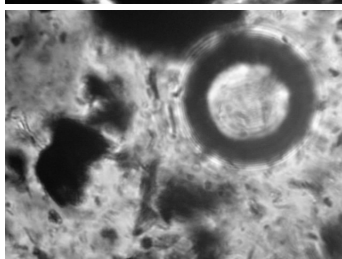
4. Увеличение в 400 раз (E=0,175 мм)



A.0.01 мас%



Б. 0.1 мас%



Б. 0.1 мас%

Рис. 3. Микрофотографии композиций до отверждения с 0.01 и 0.1 мас% графена. Увеличение в 40, 100, 200 и 400 раз соответствует длине экрана E : 1)1,75; 2) 0,7; 3) 0,35 и 4) 0,175 мм).

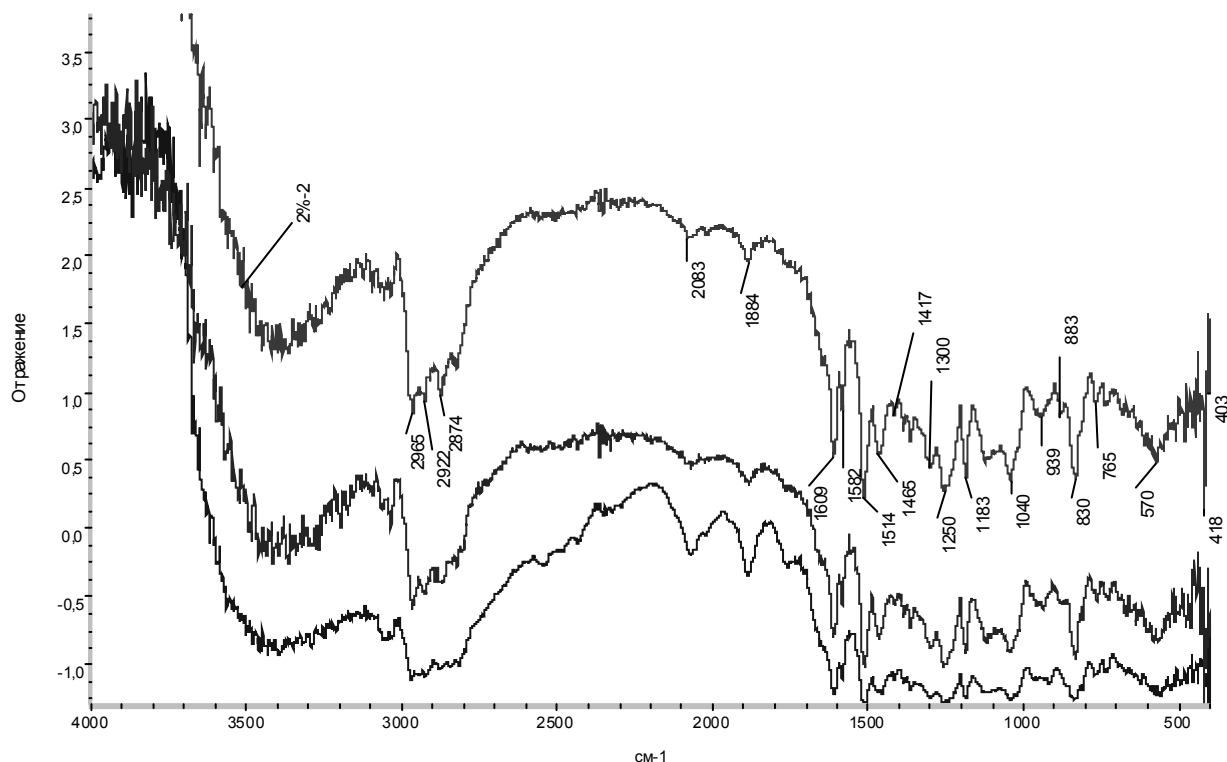


Рис. 4. ИК-спектры отражения для ненаполненного (нижний) и наполненного 2 мас. % графена (средний и верхний, при разных амплитудах съёмки).

ной кислотой). Из таблицы 5 видно, что даже малые наполнения дают падение P на 15–20% (для 0.05 мас.%, а для высоких наполнений (2–5 мас.%) падение становится 2–3-кратным. Это намного хуже, чем для ненаполненного, где падение прочности не превышает 10%.

Табл. 5. Показатели прочности (усреднённой по 5–7 образцам нагрузки разрушения в кгс) при сжатии цилиндров (D 8 мм, h 13 мм) композитов с 0.01–5 мас.% графена.

Серия 1	Н	0.01 мас%	0.1 мас%	0.5 мас%	1 мас%
P , кгс	410	435	390	370	340
% к P_H	100	106	95	90	83
Серия 2	Н	0.05 мас%	2 мас%	5 мас%	
P , кгс	425	355	260	210	
% к P_H	100	84	61	50	
После 200°C±20° 1 час	Н	0.05 мас%	2 мас%	5 мас%	
P , кгс	440	345	230	175	
% к P_H	100	78	52	40	
После 1 суток в кц. HNO_3	Н	0.05 мас%	2 мас%	5 мас%	
P , кгс	380	320	165	135	
% к P_H	100	84	43	36	

Наиболее вероятной причиной ухудшения свойств (особенно на фоне ярких сообщений о всевозможных улучшениях композитов графеном – см. [5–14, 16–30]) автор видит особенности пластинчатой структуры графена, склонной к дезактивации (самосворачиванию) частиц и поэтому чувствительной к технологии его замеса в смоле при отверждении. Повидимому, приготовление композитов необходимо вести без выдержки (например, замешивая отвердитель сразу после введения графена) или без интенсивных перемешиваний (которые могут "сваливать в кучу" подобно стальной стружке нежные нанопластины в эпоксиде). В данной области требуются дополнительные эксперименты.

Единственным наблюдавшимся позитивным эффектом от введения графенов стало многократное поднятие адгезии к стали. Здесь наоборот – при малых добавках эффект невыражен (0.05 мас.%), тогда как для больших – очень выражен. Заметим, что этот же эффект хорошо выражен для графена с весом 8 г/мл (таблица 1), то есть имеет место стойкая позитивная зависимость адгезии к стали от наполнения графеном.

Табл. 6. Показатели прочности (усреднённой по 5–7 образцам нагрузки разрушения в кгс) при адгезионном отрыве склеенных цилиндров (площадью 5 см²) композитов с 0.01–5 мас.% графена. Справа – иллюстрация этой таблицы.

Серия 1	Н	0.05 мас%	2 мас%	5 мас%
O , кгс	70	65	190	240
% к O_H	100%	93%	271%	343%

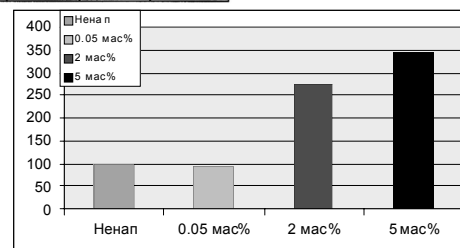


Табл. 7. Показатели прочности при изгибе (усреднённой по 3–5 образцам нагрузки разрушения в кгс) для образцов с 0, 0.05–2 мас.% графена.

	Нагрузка при изгибе, σ кгс/см	Модуль при изгибе, $\times 10^3$ кгс/см²
Ненап	7,2	19
0.01 мас%	7,2	19
0.05 мас%	7,2	17
0,1 мас%		21
0,5 мас%		17
1 мас%		16
2 мас%	5,7	

Из таблицы 7 видно что прочность при изгибе после введения графена в малых количествах мало изменяется, а при сравнительно больших снижается.

Введение графенов позволяет сократить усадку, а при сравнительно больших процентах усадка пропадает вообще (таблица 8). Стойкость к истиранию, наоборот – с ростом наполнения снижается (что и закономерно, т.к. графен – мягкий материал), хотя в области малых добавок могут быть интересные эффекты (таблица 8) усиления абразивной стойкости. Табл. 8. Эксплуатационные характеристики композитов с графенами.

	Н	0,05%	2%	5%
Время до разрушения в конц. HNO ₃ , суток	8	7	2	1
Время до разрушения в ацетон: этилацетат, суток	Более 100	Более 100	До 1	До 1
Усадка композита, мм	2	1,5	0,01	0
Истирание, мг	85	75 (устойчивее Н)	90 (почти как Н)	118 (хуже Н)

Стойкость композитов к агрессивным жидкостям

Стойкость в концентрированной азотной кислоте быстро снижается с ростом концентрации графена (таб. 8). Время жизни композитов в концентрированной азотной кислоте резко снижается после перехода от 0,05 к 5 мас.% наполнения. Это отражается и в кардинальном падении прочности при сжатии после выдержки композита в концентрированной азотной кислоте в течение суток (таблица 5).

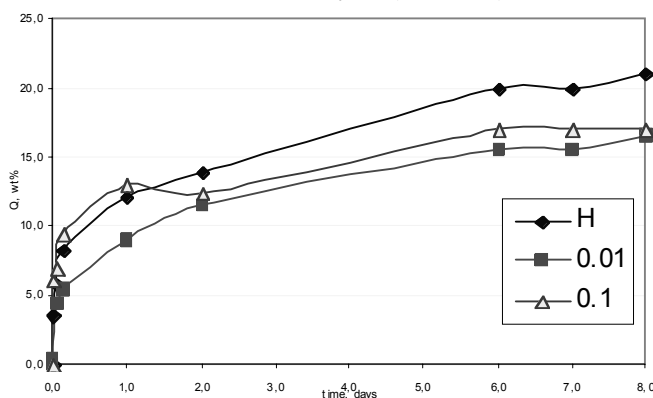


Рис. 5. Набухание некоторых образцов с графенами в растворе этилацетат:ацетон (1:1).

Табл. 9. Набухание в смеси чистых ацетона и этилацетата 1:1 образцов с 0,01–1 мас.% графена.

	Ненап.	0.01	0.1	0.5	1
0	280	200	200	310	170
0,0125	290	201	212	303	187
0,042	296	209	214	304	192
0,125	303	211	219	303	195
1	314	218	226	320	220
2	319	223	225	Разлож.	Разлож.
8	339	233	234		
100 дней	359	254	252		

При выдержке образцов в хлорметиле, наблюдается следующее. Через 30 минут выдержки, образцы с 0.5 и 1 мас.% графенов разложились полностью (с образованием порошка), образцы Н и с 0.01–0.1 мас.% графенов – в состоянии красного разложения (отколы по краям). Ещё через 30 минут (т.е. спустя час с начала опыта), разложился образец с 0.1%.

остальные почти разложились. Окончательное разложение оставшихся Н и 0.01% состоялось спустя несколько часов, когда все образцы превратились в пропитанные хлорметиле-ном порошки.

В смеси этилацетат-ацетон (основа жидкости снятия ногтевого лака) композиты более устойчивы, чем в хлорметиле-не и ацетоне, но сильно набухают (рис. 5), а при концентрациях графена от 0,5 мас.% быстро разлагаются (таблица 9). Правда, введение малых добавок графенов позволяет немного замедлить динамику набухания (рис. 5).

Термостойкость и огнестойкость

Термограммы композитов показывают, что особых изменений в характере термоокислительной деструкции после введения графена не происходит – как при малых (на примере 0,05 мас.%), так и при сравнительно больших (2 мас.%, когда композиция становится высоковязкой) наполнениях (рис. 6). Температура потери 5% веса после наполнения снижается существенно (с 270°C для ненаполненного до 240 для 2 мас.%), а 10% веса – незначительно (с почти 300°C до 280°C). То есть о росте термостойкости после введения графена речь, к сожалению, не идёт.

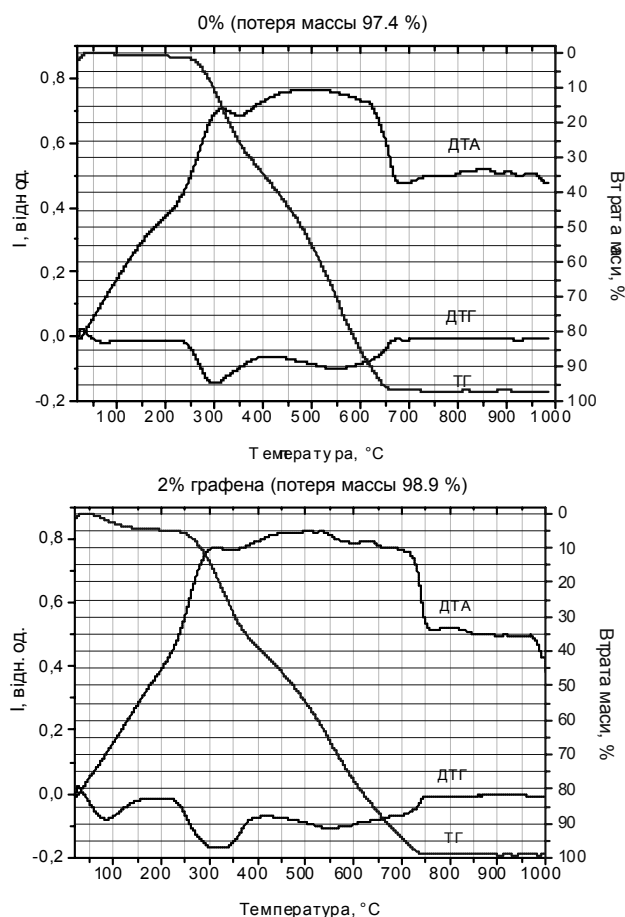


Рис. 6. Дериватогаммы графеновых композитов.

Также введение графена мало влияет на огнестойкость. Для всех исследованных композитов она была подобна огнестойкости ненаполненного (2 секунды с момента зажигания, с самовозгоранием).

Выводы

1. Графен хорошо совмещается с эпоксидной смолой, в интервале 0.01–5 мас.%, давая сравнительно равномерные композиции с агрегативным распределением наполнителя.
2. Большинство рассмотренных показателей прочности композитов после введения графенов изменялись незначительно.

Существенным ростом – в 1.3–3.5 раза (тем сильнее, чем выше наполнение) для обоих исследованных графеновых дисперсий отмечалась лишь адгезия к стали при отрыве. Также с ростом наполнения уменьшалась усадка, исчезающая к 5 мас.% наполнения. Прочность при сжатии с введением графена снижается, и становится более чувствительной к нагреву и действию сильного окислителя.

3. Физико-химическая стойкость композитов после введения графена резко снижалась в кислото-окисляющих (на примере концентрированной HNO_3) и агрессивных органических (на примере смеси ацетон-этилацетат) средах. В некоторых случаях (при малых добавках, 0,01–0,1 мас.%) набухание после наполнения несколько замедлялось.

4. Возможной причиной неоднозначного влияния графена на свойства полиэпоксидов является его повышенная чувствительность к технологии приготовления композиции – в частности к чрезмерным механическим (перемешиванию) и другим воздействиям в процессе получения пластических масс.

Литература

1. A.K. Geim, K.S. Novoselov, *Nature Materials*, 2007, 6, 183.
2. Сергей Шумилин. Нобелевская премия... из мусорной корзины! Открытие графена. // *Наука и Техника*, 2016, №5(120), с.4-12.
3. Room-temperature cured hydrophobic epoxy/graphene composites as corrosion inhibitor for cold-rolled steel. / Kung-Chin Chang, Min-Hsiang Hsu, Hsin-I Lu et al. // *CARBON*, 2014, 66, p. 144-153
4. Highly thermal conductive composites with polyamide-6 covalently-grafted graphene by an in situ polymerization and thermal reduction process // Peng Ding, Shuangshuang Su, Na Song, Shengfu Tang, Yimin Liu, Liyi Shi // *CARBON*, 2014, 66, p. 576-584
5. Impact of Few Layered Graphene Plates on Structure and Properties of an Epoxy Resin // B. M. Gorelov, A. M. Gorb, O. I. Polovina, A. B. Nadtochiy, D. L. Starokadomsky, S. V. Shulga and V. M. Ogenko // *Nanotechnol., Nanomat., Nanotechnology*, 2016, V.14, no 4, p.527-537
6. C.D. Reddy, S. Rajendran, K.M. Liew // *Nanotechnology*, 2006, 17, p. 864.
7. D.W. Boukhvalov, M.I. Katsnelson, A.I. Lichtenstein // *Phys. Rev. B*, 2008, 77, p.427.
8. P. L. Andres, R. Ramirez, J.A. Verges // *Phys. Rev. B*, 2008, 77, p.403.
9. A.A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao et al. // *Nano Lett.*, 2008, 8, p.902.
10. S. Ghosh, I. Calizo, D. Teweldebrhan et al. // *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 92, p.911.
11. E. Pop, D. Mann, Q. Wang, K. Goodson, and H. Dai. // *Nano Lett.*, 2006, 6, p. 96.
12. M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P.C. Eklund. // *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*. New York: Academic Press, 1996.
13. C. Faugeras, B. Faugeras, M. Orlita et al. // *ACS Nano*, 2010, 4, p.1889.
14. Effect of Graphene 1–5 wt % on Epoxy-composite characteristics. / D.Starokadomsky, S.Shulga, A.Svatogor, A.Obrazkov, A.Tkachenko. // Intern. Meeting "Clusters and nanostructured materials" (CNM-4) - Uzhhorod, October 2015, P.131
15. И. Добротвор, К. Мороз, А. Букетов, П. Стухляк. Эпоксикомпозитные материалы для покрытий: ИК-спектральный и оптический анализ структуры, исследования содержания гель-фракции в композитах. // *Вестник Тернопольского Гос.тех.Университета*, 2009, №1, С.33-45.
16. Manjunatha G., Raji George I, Iranna Hiremath. Functiona-lized Graphene for Epoxy Composites with Improved Mechanical Pro-perties. // *American Journal of Materials Science* 2016, 6(4A): 41-46
17. Danielle R.Klimek-McDonald, "Mechanical properties of graphene nanoplatelet/epoxy composites", Dissertation, Michigan Technological University, 2015. 240 p. <http://digitalcommons.mtu.edu/etds/1014>
17. Enhanced thermal and mechanical properties of epoxy composites by mixing thermotropic liquid crystalline epoxy grafted graphene oxide. B. Qi, S. R. Lu*, X. E. Xiao, L. L. Pan, F. Z. Tan, J. H. Yu. // *eXPRESS Polymer Letters* Vol.8, No.7 (2014) 467-479. Available online at www.expresspolymlett.com
18. В.Е. Мурадян, А.А. Арбузов, Е.А. Влияние добавки функционализированного оксида графена на диэлектрические свойства эпоксидного композита. // *Письма в ЖТФ*, 2013, том 39, вып. 18-19.
19. Long-Cheng Tang. The effect of graphene dispersion on the mechanical properties of graphene/epoxy composites. // *CARBON*. August 2013, V.60, p. 16-27 <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622313002698>
20. Superior Mechanical Properties of Epoxy Composites Reinforced by 3D Interconnected Graphene Skeleton. / Ya Ni, Lei Chen, Kunyue Teng, Jie Shi et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, 7 (21), p.11583-11591.
21. Planar Porous Graphene Woven Fabric/Epoxy Composites with Exceptional Electrical, Mechanical Properties, and Fracture Toughness. / Xu Liu, Xinying Sun, Zhenyu Wang et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, 7 (38), p.21455-21464
22. Graphite Nanoplatelet-Epoxy Composite Thermal Interface Material/ Aiping Yu, Palanisamy Ramesh, Mikhail E. Itkis, Elena Bekyarova and Robert C. Haddon J. Phys. Chem. C, 2007, 111 (21), p. 7565-7569
23. Ultrahigh Thermal Conductivity of Assembled Aligned Multilayer Graphene/Epoxy Composite. / Qi Li, Yufen Guo, Weiwei Li, Shengqiang Qiu, Chao Zhu et al. // *Chem. Mater.*, 2014, 26 (15), p. 4459-4465
24. Vertically Aligned and Interconnected Graphene Networks for High Thermal Conductivity of Epoxy Composites with Ultralow Loading. / Gang Lian, Chia-Chi Tuan, Liyi Li, Shilong Jiao, et al. // *Chem. Mater.*, 2016, 28 (17), p.6096-6104.
25. Ultralow Electrical Percolation in Graphene Aerogel/Epoxy Composites. Zhenyu Wang, Xi Shen, Ne Myo Han, Xu Liu, Ying Wu, Wenjing Ye, and Jang-Kyo Kim. *Chem. Mater.*, 2016, 28 (18), pp 6731-6741
26. Graphene Aerogel/ Epoxy Composites with Exceptional Anisotropic Structure and Properties. Zhenyu Wang, Xi Shen, Mohammad Akbari Garakani, Xiuyi Lin, Ying Wu, Xu Liu, Xinying Sun, and Jang-Kyo Kim // *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, 7 (9), pp 5538-5549
27. Julia A King, Danielle R Klimek, Ibrahim Miskioglu. Mechanical properties of graphene nanoplatelet/epoxy composites. // *Journal of Composite Materials*, 2015, Vol 49, Issue 6.
28. Thermally Annealed Anisotropic Graphene Aerogels and Their Electrically Conductive Epoxy Composites with Excellent Electro-magnetic Interference Shielding Efficiencies. / Xing-Hua Li, Xiaofeng Li, Kai-Ning Liao, Peng Min et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, 8 (48), p.33230-33239
29. Свойства нанокомпозита на основе эпоксидной смолы с присадкой графена // ssu-filippov. 21.4.2013. <https://www.graphene-russia.com/продукция/эпоксидная-смола-с-графеном/>
30. Starokadomsky D., Tkachenko A., Shulga S. Filling with the Graphene Nanoplates as Effective Method of Considerable Adhesion Increase to Steel of Epoxy-Composite Tapes. // *Materials of XVI International Conference Physics and technology of thin films and nanosystems (ICPTFN-XVI)*. Uzhgorod, 5.2017, p.253.