

Наноэффект в эпоксинаноккомпозитах The nanoeffect in epoxy nanocomposites

И.Д. СИМОНОВ-ЕМЕЛЬЯНОВ, А.А. ПЫХТИН

I.D. SIMONOV-EMEL'YANOV, A.A. PYKH'TIN

МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова)
MIREA – Russian Technological University (Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies)

simonov@mitht.ru

В работе показано, что на структуру и свойства эпоксидных композитов влияет распределение наночастиц белой сажи (диоксид кремния) и размер неоднородностей (уровень гетерогенности) в эпоксидном олигомере и эпоксинаноккомпозитах.

Установлено, что максимальное значение ударной вязкости достигается только при формировании в структуре эпоксикомпозитов частиц оптимального размера (~150 нм) из наночастиц белой сажи разных марок (БС-50, БС-100 и БС-120), размеров и удельной поверхности.

Впервые обнаружен и доказан наноэффект в дисперсно-наполненных эпоксикомпозитах, который обусловлен образованием кластеров из наночастиц БС размером ~150–190 нм, что сопровождается увеличением их ударной вязкости в ~2 раза и доказывает высокую эффективность наночастиц для создания ударопрочных пластиков.

Показано, что монолитные ультрадисперсные частицы пылевидного кварца (диоксид кремния) с диаметром частиц ~150 нм приводят к повышению ударной вязкости эпоксикомпозитов всего на ~20% и значительно уступают по эффективности наночастицам.

Ключевые слова: наночастицы, эпоксидные олигомеры, полимеры, структура, дисперсно-наполненные системы, гетерогенность, ударная вязкость

It was shown that the distribution of silica nanoparticles (silicon dioxide) and the size of inhomogeneities (heterogeneity level) in the epoxy oligomers and epoxy nanocomposites effect on the structure and properties of epoxy composites.

It was established that the maximum value of epoxy composites impact strength is achieved only when the particles of the optimal size (~150 nm) are formed in their structure from silica nanoparticles of different grades (BS-50, BS-100 and BS-120), sizes and specific surface.

The nano effect in dispersed-filled epoxy composites caused by the formation of clusters of silica nanoparticles of size ~150–190 nm was discovered and proved for the first time. It is accompanied by an increase in impact strength by ~2 times and proves the high efficiency of nanoparticles for creating impact-resistant plastics.

It was shown that monolithic ultrafine particles of powdered quartz (silicon dioxide) with a particle diameter of ~150 nm lead to an increase in the toughness of epoxy composites by only ~20% and are much less efficient than nanoparticles.

Keywords: nanoparticles, epoxy oligomers, polymers, structure, dispersion-filled systems, heterogeneous, impact strength

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-11-12-3-6

Наноккомпозиты находят все большее применение благодаря своим уникальным свойствам, которые определяются как свойствами самих наночастиц, полимерной матрицей, развитой границей раздела фаз, так и уровнем гетерогенности и параметрами гетерофазной структуры дисперсных систем [1–3].

Дисперсные наночастицы размером 1–100 нм обладают высокой удельной поверхностью (от ~25 до 2500 м²/г) и избыточной энергией поверхности, что приводит к их слипанию с образованием пористых агломератов, размеры которых могут превышать наноразмеры. Поэтому, если не контролируется размер частиц в полимерной матрице, остается неясным, распределены исходные наночастицы на наноуровне (размер до 100 нм) или формируются агломераты значительно больших размеров (более 100 нм) в полимерных композитах.

Таким образом, в зависимости от метода введения и смешения наночастиц с полимерной матрицей образуется дисперсная структура с разным уровнем гетерогенности – от нано-уровня (размер частиц 1–100 нм) до микро-уровня (размер частиц более 100 нм).

Одной из самых чувствительных к уровню гетерогенности (размеру дисперсных частиц) характеристик дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) является ударная вязкость [4, 7], которая зависит от механизма прорастания микро- и макротрещины и ее взаимодействия с гетерогенными образованиями в структуре [4–7].

В работах [8–12] по исследованию свойств полимерных наноккомпозитов приводятся экстремальные зависимости ударной вязкости, прочности и модуля упругости от концентрации наночастиц.

Анализ механизма прорастания трещин в гетерогенных системах показал [4, 6], что с уменьшением размера дисперсных частиц в полимерной матрице до значений, близких к радиусу вершины растущей трещины, последняя практически не взаимодействует с дискретными включениями, и при этом ударная вязкость композита снижается. С увеличением размера частиц происходит уменьшение концентрации частиц в единице объема полимерной матрицы, и вероятность столкновения трещины с частицами снижается, что также приводит к уменьшению ударной вязкости.

Оптимальная структура и свойства (ударная вязкость) в ДНПКМ достигаются при оптимальной концентрации и уровне гетерогенности. Так, например, максимальное значение ударной вязкости в АБС-пластиках наблюдается при размере дисперсной фазы ~250 нм и ее содержании ~15–20 об.% [6]. В отличие от ударопрочных пластиков, содержание наночастиц при оптимальной концентрации в наноккомпозитах не превышает 0,5–1,0 об.%, что определяется максимальной упаковкой наночастиц ($k_{уп}$ и ϕ_m), которая не превышает ~10–20 об.%.

Однако в работах по наноккомпозитам, как правило, авторы не указывают размер частиц (гетерогенности) и не приводят зависимости характеристик полимерных композитов от размера дисперсных частиц. В связи с этим не удается определить их оптимальный размер для повышения ударной вязкости наноккомпозитов.

До настоящего времени отсутствуют данные об эффективности использования собственно наночастиц (1–100 нм) или их агломератов (размером более 100 нм), а также монолитных ультра-

дисперсных частиц, по размеру равных агломерату из наночастиц, для повышения ударной вязкости нанокompозитов и ДНПКМ.

В статье представлены экспериментальные данные по исследованию зависимости ударной вязкости эпоксиананокompозитов от содержания дисперсной фазы, исходных размеров наночастиц диоксида кремния и размера агломератов из наночастиц в структуре полимерного композита, а также приведены данные по влиянию ультрадисперсных частиц диоксида кремния с размером более 100 нм на ударную вязкость эпоксидных систем.

Для регулирования гетерогенности дисперсных систем при введении наночастиц в эпоксидные связующие (матрицы) была предложена методика последовательного разбавления высококонцентрированных нанодисперсий, которая позволила направленно создавать нанодисперсные системы (1–100 нм) и микродисперсии (более 100 нм), а также изучать зависимость их реологических и физико-механических характеристик от размера дисперсной фазы [13–15].

В качестве полимерного связующего использовали эпоксидный олигомер (ЭО) марки DER-330 (фирма Dow Chemicals, США) с вязкостью 7–10 Па·с, плотностью 1,15–1,17 г/см³, массовой долей эпоксидных групп 23,2–24,4%, двухфракционного состава с содержанием низкомолекулярной фракции ~92 об.% и $M_{ср} \approx 346$ г/моль, который практически не содержит в своей структуре ассоциатов (содержание ассоциатов не превышает ~5 об.%).

Эпоксидные системы отверждали триэтилентетрамин (ТЭТА) с вязкостью 30 мПа·с, плотностью – 0,995 г/см³ и эквивалентной массой аминогрупп 24 г/экв. фирмы Dow Chemicals (США). Количество отвердителя рассчитывали из стехиометрического равенства эпоксидных и аминных эквивалентов, а дисперсно-наполненные эпоксидные системы отверждали при 20°С в течение 24 часов и затем при 80°С – 10 часов.

Для исследования были выбраны наполнители одной химической природы – диоксид кремния, в виде наночастиц белой сажи марок – БС-50, БС-100 и БС-120 (ГОСТ 18307-78, БСК Содовая компания, Россия) с разной удельной поверхностью и размером исходных наночастиц, а также фракция ультрадисперсных частиц пылевидного кварца (ПК) марки «А» (ГОСТ 9077-82, ООО ПКФ «СТАРК», Россия) с диаметром ~150 нм, полученная путем фракционирования исходного наполнителя.

Порошкообразные наполнители сушили в термощкафу при 100°С в течение 4 часов.

В таблице 1 приведены основные характеристики нанонаполнителей – БС разных марок и ультрадисперсных частиц пылевидного кварца (ПК), которые были использованы для получения эпоксидных дисперсий, нанокompозитов и полимерных композиционных материалов разных составов и параметров дисперсной структуры.

Таблица 1. Характеристики нанонаполнителей БС и пылевидного кварца (ПК).

Наполнитель	$S_{уд.}$, м ² /г	d_c , нм	Форма частиц/ k_e	Плотность, г/см ³		φ_m , об.д.
				$\rho_{ист}$	$\rho_{нас}$	
Белая сажа марки БС-50	50	50	Сфера/2,5	2,3	0,23	0,2
Белая сажа марки БС-100	100	30	Сфера/2,5	2,3	0,2	0,18
Белая сажа марки БС-120	120	20	Сфера/2,5	2,3	0,18	0,14
Пылевидный кварц марки А	15	150	Сфера/2,5	2,3	0,35	0,3

Примечание: $S_{уд.}$ – геометрическая удельная поверхность частиц, d_c – диаметр частиц, k_e – коэффициент формы частиц, $\rho_{ист}$ – истинная плотность, $\rho_{нас}$ – насыпная плотность, φ_m – максимальная упаковка наполнителя.

Для распределения в эпоксидном олигомере DER-330 наночастиц на разных уровнях гетерогенности (нано- и микроуровне) была использована технология дробного разбавления высококонцентрированной дисперсии наночастиц в эпоксидном олигомере [13].

Уровень гетерогенности в дисперсиях регулировали путем изменения концентрации наночастиц в ЭО путем разбавления при одинаковом режиме смешения. Установлено, что все полученные нанодисперсии на основе эпоксидного олигомера DER-330 и белой сажи БС остаются стабильными в течение 1 месяца хранения.

Размеры наночастиц БС, их агломератов и ультрадисперсных частиц ПК определяли в жидких эпоксидных дисперсиях с помощью колориметра КФК-2 и рассчитывали по спектрам мутности [16, 17] с использованием градуировочной кривой Геллера [18].

Отвердитель ТЭТА вводили в эпоксидные дисперсии после распределения наночастиц в объеме эпоксидного олигомера на заданном уровне гетерогенности и проводили отверждение по приведенному режиму.

Размеры наночастиц и их агломератов, а также ультрадисперсных частиц в отвержденных эпоксикомпозитах определяли методом электронной микроскопии с использованием микроскопа E301 Philips (Нидерланды) [19].

Результаты исследования и их обсуждение

На первом этапе работы были проведены исследования по построению структуры в эпоксидных нанодисперсиях с белой сажей разных марок (БС-50, БС-100 и БС-120).

На рис. 1 в качестве примера приведены зависимости размеров наночастиц белой сажи марки БС-50 и их агломератов в жидкой эпоксидной дисперсии на основе DER-330 от концентрации нанонаполнителя, а также фотографии морфологии получаемых из них отвержденных эпоксиананокompозитов с разным уровнем гетерогенности (размер частиц).

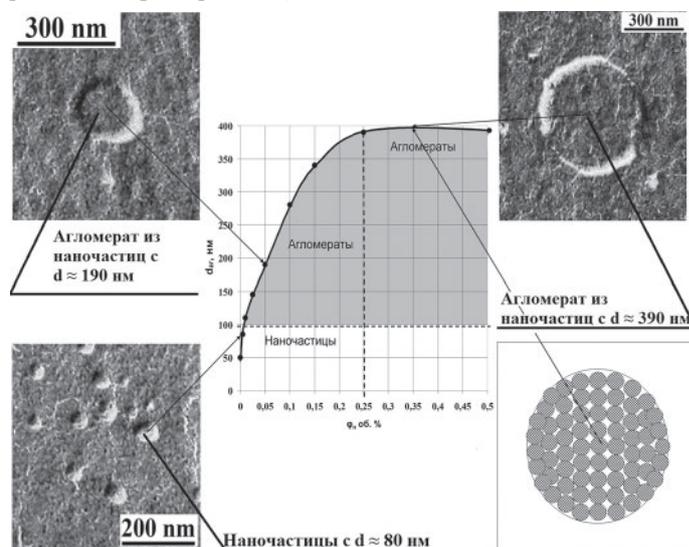


Рис. 1. Зависимость размера наночастиц БС-50 и их агломератов в эпоксидных дисперсиях на основе DER-330 от концентрации нанонаполнителя, а также микрофотографии морфологии отвержденных эпоксиананокompозитов с разным уровнем гетерогенности (размер частиц).

С увеличением концентрации наночастиц БС-50 в эпоксидной дисперсии от 0,0025 до 0,5 об.% их размер возрастает. Кинетика изменения диаметра наночастиц БС-50 и агломератов из наночастиц в нанодисперсии ЭО определяется их концентрацией. На зависимости можно выделить три характерные области:

- область 1 – до 0,01 об.%, высокая скорость агломерации с образованием наночастиц и их агломератов с размером не более ~100 нм (наночастицы);
- область 2 – от 0,01 до 0,25 об.%, снижение скорости агломерации и рост агломератов из наночастиц от 100 до 390 нм (переход от наночастиц к ультрадисперсным частицам);
- область 3 – от 0,25 до 0,5 об.%, стабилизация процесса агломерации при достижении максимальных размеров агломератов из наночастиц до ~390 нм (ультрадисперсные частицы).

Таким образом, можно регулировать размер дисперсных частиц и уровень гетерогенности в эпоксидных дисперсиях.

Закономерности формирования структуры наночастиц и агломератов из них были получены в жидких эпоксидных дисперсиях, однако при отверждении и формировании трехмерной структуры эпоксиананокompозита может происходить дальнейшая агломерация наночастиц с изменением размера агломератов и параметров дисперсной структуры.

Нами были проведены методом электронной микроскопии целенаправленные эксперименты по исследованию морфологии отвержденных эпоксиананокompозитов на разных уровнях гетеро-

генности. Показано, что при переходе эпоксидных нанодисперсий из жидкого состояния в твердое (отвержденное) размер агломератов из наночастиц практически не изменяется при предложенных режимах отверждения. На рис. 1 представлены микрофотографии морфологии эпоксинанокомполитов с наночастицами БС-50, полученных из дисперсий с разным уровнем гетерогенности (области по концентрации).

Доказано, что агломераты наночастиц белой сажи БС-50 сохраняют свои исходные размеры в эпоксинанокомполитах в ходе реакции отверждения и составляют ~80 нм при концентрации 0,005 об.%, ~190 нм – при 0,05 об.% и ~390 нм – при 0,25 об.%.

В работах по нанокомполитам обычно зависимости физико-механических характеристик представляют в координатах от концентрации наночастиц [8–12].

Впервые в работе для эпоксидных композитов приведены зависимости ударной вязкости от диаметра наночастиц и их агломератов (уровня гетерогенности) для БС (рис. 2).

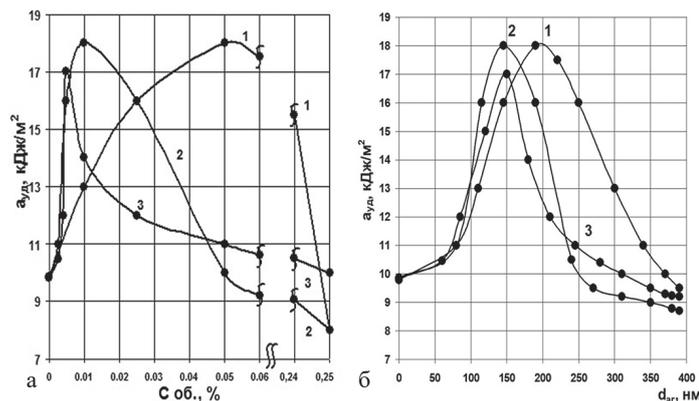


Рис. 2. Зависимость ударной вязкости систем DER-330 + ТЭТА + нанонаполнитель от концентрации (а) и диаметра (б) наночастиц и агломератов из них: 1 – БС-50, 2 – БС-100 и 3 – БС-120.

Зависимость ударной вязкости эпоксикомполитов дисперсной структуры от концентрации дисперсной фазы и диаметра наночастиц (агломератов) проходит через максимум: для БС-50 – при диаметре ~190 нм, БС-100 – 150 нм и БС-120 – 150 нм, что хорошо объясняется механизмом прорастания трещин в гетерогенных системах. Ударная вязкость эпоксикомполитов при оптимальной концентрации и диаметре наночастиц возрастает в ~2 раза.

Однако следует отметить, что при распределении наночастиц в эпоксикомполите на наноуровне (до 100 нм) практически не происходит повышение его ударной вязкости, ее значение остается на уровне эпоксидной матрицы.

Увеличение размеров агломератов из наночастиц БС более 390 нм сопровождается уменьшением значения ударной вязкости эпоксидных композитов.

Впервые установлены оптимальные размеры дисперсных частиц для повышения ударной вязкости дисперсно-наполненных эпоксикомполитов с БС различных марок и показано, что оптимум достигается при размере агломератов более 100 нм, т. е. в области ультрадисперсных частиц размером ~150–190 нм.

Таким образом, при получении эпоксинанокомполитов для повышения их ударной вязкости практически нецелесообразно диспергировать наночастицы БС в эпоксидном олигомере и полимерной матрице до наноуровня (менее 100 нм).

Таблица 2. Физико-механические характеристики эпоксинанокомполитов с оптимальными параметрами дисперсной структуры.

Система	φ_n , об.%	$d_{аг}$ нм	$a_{уд}$, кДж/м ²	$\sigma_{сж}$, МПа	$E_{сж}$, ГПа
DER-330	–	–	9,8	100,0	2,5
DER-330 + БС-50	0,05	190	18,0	144,0	5,6
DER-330 + БС-100	0,01	150	18,0	150	5,8
DER-330 + БС-120	0,005	150	17,0	150	5,8

Примечание: $d_{аг}$ – диаметр агломератов наночастиц в точке максимума, φ_n – концентрация нанонаполнителя в точке максимума, $a_{уд}$ – максимальная ударная вязкость, $\sigma_{сж}$ – прочность при сжатии в точке максимума, $E_{сж}$ – модуль упругости при сжатии в точке максимума.

В таблице 2 приведены оптимальные параметры дисперсной структуры эпоксинанокомполитов и их физико-механические характеристики.

В отличие от ударопрочных пластиков (АБС и УПС) с дисперсными частицами эластичного каучука, введение твердых нанонаполнителей в ЭО (DER-330) повышает не только ударную вязкость в ~2 раза, а и модуль упругости в ~2,5 раза, и прочность при сжатии в ~1,5 раза (таблица 2).

Для эпоксинанокомполитов с БС для достижения максимальных физико-механических характеристик необходимо формирование оптимальной структуры нанодисперсий на микроуровне с оптимальным размером агломератов из наночастиц ~150–190 нм (ультрадисперсные частицы).

В связи с этим возникает вопрос о целесообразности использования для повышения комплекса физико-механических характеристик (ударной вязкости) эпоксидных матриц дорогостоящих наночастиц.

Представляет несомненный научный и практический интерес провести исследования по влиянию агломератов оптимального размера (150–190 нм) из наночастиц БС и ультрадисперсных частиц (монокристаллических) таких же размеров (150–200 нм) на структуру и ударную вязкость дисперсных систем на основе эпоксидной матрицы.

Для проведения эксперимента были использованы наполнители одной химической природы – диоксид кремния, в виде наночастиц белой сажи марки БС-120 (ГОСТ 18307-78) с диаметром ~20–25 нм и фракция ультрадисперсных частиц пылевидного кварца (ПК) марки «А» (ГОСТ 9077-82, ООО ПКФ «СТАРК», Россия) с диаметром ~150 нм, полученные фракционированием исходного наполнителя.

Размер ультрадисперсных частиц ПК выбирали таким образом, чтобы он соответствовал оптимальному размеру агломератов из наночастиц белой сажи БС-120 (~150 нм) в эпоксинанокомполите, при котором достигается максимум ударной вязкости.

Нано- и ультрадисперсные наполнители распределяли в ЭО марки DER-330 методом последовательного разбавления высококонцентрированных дисперсий до необходимой концентрации и размеров дисперсной фазы. Частицы ПК более устойчивы к агломерации и стабильны при формировании структуры дисперсий и эпоксидных композитов с разным содержанием частиц.

Размеры агрегатов из наночастиц БС-120 и ультрадисперсных частиц ПК в эпоксикомполитах контролировали методом электронной микроскопии на микроскопе E301 Philips (Нидерланды).

На рис. 3 приведена морфология эпоксикомполитов с агрегатами из наночастиц БС-120 и с ультрадисперсными частицами пылевидного кварца в эпоксидных системах с максимальной ударной вязкостью.

Как видно из рис. 3, оптимальные размеры агломератов из наночастиц БС-120 и ультрадисперсных частиц ПК практически совпадают и равны ~150 нм.

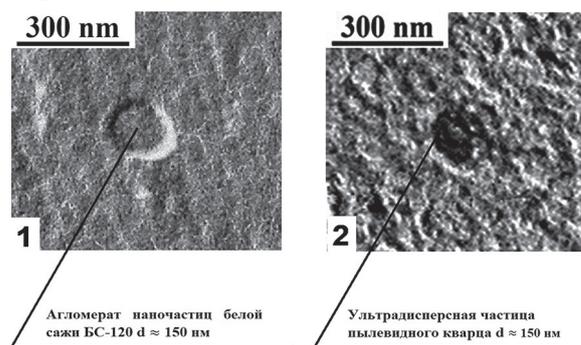


Рис. 3. Микрофотографии морфологии эпоксикомполитов на основе DER-330 с наночастицами БС-120 (1) и пылевидным кварцем марки «А» (2).

Анализ морфологии эпоксинанокомполитов показал, что при введении наночастиц в полимерной матрице формируется не рыхлый агломерат из наночастиц, а кластерная структура из наночастиц с прослойками из эпоксидного олигомера (эпоксиполимера).

Зависимости ударной вязкости для эпоксидных композитов на основе DER-330 с наночастицами БС-120 (кривая 1) и ультрадисперсными частицами ПК (кривая 2) приведены на рис. 4.

Как видно из рис. 4, максимум ударной вязкости эпоксинанокомполита с БС-120 и дисперсно-наполненного эпоксидного полимера с ПК достигаются практически при одинаковом размере дисперсной фазы (~150 нм) и одной концентрации – ~0,005 об.%.

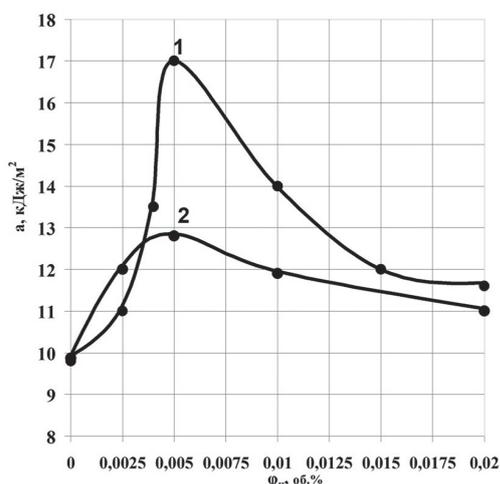


Рис. 4. Зависимость $a_{\text{уд}}$ эпоксидного композита на основе DER-330 от содержания наночастиц белой сажи БС-120 (1) и ультрадисперсных частиц ПК с диаметром частиц 150 нм (2).

Однако при введении наночастиц БС-120 и образовании кластера из наночастиц оптимального размера (~150 нм) в эпоксидной матрице ударная вязкость возрастает в ~2,0 раза, а введение монолитных ультрадисперсных частиц ПК с диаметром ~150 нм повышает ударную вязкость эпоксиполимера всего на ~25%.

Повышение ударной вязкости эпоксинаносистем в ~2 раза связано с образованием кластера из множества элементарных наночастиц, который можно рассматривать как релаксатор напряжений, а также с формированием между наночастицами в кластере ориентированных межфазных слоев и взаимодействием микротрещины со сложной гетерогенной структурой самого кластера с высокой удельной поверхностью.

Вероятно, механизм прорастания трещин в эпоксинанокомпозите при образовании кластеров из наночастиц БС отличается от роста трещин в гетерогенной эпоксидной матрице с монолитными ультрадисперсными частицами ПК, как показано на рис. 5, что и приводит к проявлению наноэффекта.

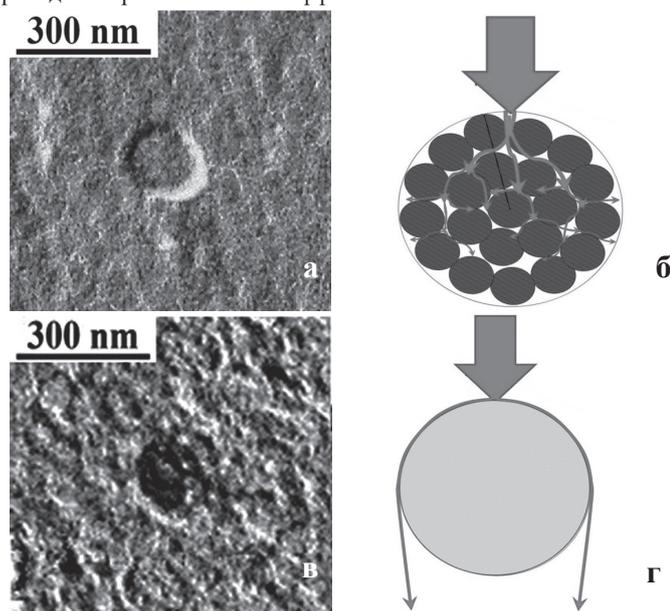


Рис. 5. Микрофотографии структуры эпоксинанокомпозитов на основе DER-330 + ТЭТА + БС-120 (а) и DER-330 + ТЭТА + ПК (в); схема прорастания трещины в эпоксидном композите с кластером из наночастиц БС-120 (б) и с ультрадисперсными частицами ПК (г).

Впервые обнаружен наноэффект в повышении ударной вязкости эпоксинанокомпозитов в результате формирования структуры кластеров из наночастиц, который существенно превышает аналогичный эффект от введения ультрадисперсных монолитных частиц одинаковой природы частиц и размеров, что указывает на высокую эффективность использования наночастиц.

Таким образом, для повышения ударной вязкости эпоксидных матриц следует использовать наночастицы с учетом их агломерации и достижения оптимальных размеров (~150 нм) при заданной концентрации.

Впервые установлена связь между параметрами структуры, размерами агломератов наночастиц оксидной природы (диоксид кремния) и свойствами нанодисперсий и нанокомпозитов на основе эпоксидных олигомеров. Обнаружен наноэффект в повышении ударной вязкости, который достигается только при использовании наночастиц в эпоксидных матрицах.

Работа была выполнена в рамках инициативной темы №55-365.

Авторы выражают благодарность д.х.н., проф. Чалых А.Е. и сотрудникам лаборатории структурно-морфологических исследований ИФХЭ им. А.Д. Фрумкина за помощь в исследовании структуры эпоксинанокомпозитов.

Литература

1. Мир материалов и технологий. Полимерные нанокомпозиты. / Под ред. Винг Май Ю., Жонг-Жен Ю. М: Техносфера. 2011. 688 с.
2. Ajayan P.M., Schadler S., Braun P.V. Nanocomposite science and technology /Wiley. L-VCH. 2003. 236 p.
3. Кахраманов Н.Т., Азизов А.Г., Осипчик В.С., Мамедли У.М., Арзуманова Н.Б. Наноструктурированные композиты и полимерное материаловедение // Пласт. массы. 2016. № 1–2. С. 49–57.
4. Трофимов Н.Н., Канович М.З. Прочность и надежность композитов / М.: Наука. 2014. 422 с.
5. Кулезнев В.Н. Смеси и сплавы полимеров / СПб.: Научные основы и технологии 2013. 216 с.
6. Пол Д., Бакнелл К., Полимерные смеси. Том II. Функциональные свойства. Пер. с англ. Под ред. Кулезнева В.Н. СПб.: Научные основы и технологии. 2009. 606 с.
7. Гуняев Г.М., Каблов Е.Н., Ильченко С.И. Наномодифицированные углепластики с повышенной вязкостью разрушения // Труды ТПКММ-2006. М.: Знание. 2006. С. 88–98.
8. Мараховский П.С., Кондрашов С.В., Акатенков Р.В., Алексашин В.М., Аношкин И.В., Мансурова И.А. О модификации термостойких эпоксидных связующих углеродными нанотрубками // Вестник МГТУ им. Н.Э Баумана. Сер. «Машиностроение». 2015. № 2. С. 118–127.
9. Акатенков Р.В., Алексашин В.Н., Аношкин И.В., Бабин А.Н., Богатов В.А., Грачев В.П., Кондрашов С.В., Минаков В.Т., Ракоч Э.Г. Влияние малых количеств функционализированных нанотрубок на физико-механические свойства и структуру эпоксидных композиций // Деформация и разрушения материалов. 2011. № 11. С. 22–24.
10. Swain S., Sharma R.A., Bhattacharya S., Chaudhary L. Effects of nano-silica/nano-alumina on mechanical and physical properties of polyurethane composites and coatings // Transactions Electr. Electron. Mater. 2013. V. 14. P. 1–8.
11. Fangqiang F., Zhengbin X., Qingying L., ZhongL., Huanqin Ch. ZrO₂/PMMA nanocomposites: preparation and its dispersion in polymer matrix // Mater. Prod. Engineering Chin. J. Chem. Engineering. 2013. V. 21. № 2. P. 113–120.
12. Ahmed M.A., Ebrahim M.I. Effect of zirconium oxide nano-fillers addition on the flexural strength, fracture toughness, and hardness of heat-polymerized acrylic resin // World J. Nano Sci. Engineering. 2014. V. 4. P. 50–57.
13. Пыхтин А.А. Кандидатская диссертация. Высокотехнологичные эпоксидные нанодисперсии и нанокомпозиты с регулируемой структурой и комплексом свойств. М.: Московский технологический университет. 2017. 125 с.
14. Пыхтин А.А., Симонов-Емельянов И.Д. Технологические свойства нанодисперсий на основе эпоксидного олигомера марки DER-330 и белой сажи БС-50 // Тонкие химические технологии. 2016. Т. 11. № 4. С. 63–67.
15. Симонов-Емельянов И.Д., Пыхтин А.А., Ковалева А.Н. Остаточные напряжения в нанокомпозитах при отверждении эпоксидных олигомеров // Российские нанотехнологии. 2016. Т. 11. № 11–12. С. 106–109.
16. Кленин В.И., Щеголев С.Ю., Лаврушин В.И. Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем / Саратов: Изд-во Саратовского университета. 1977. 177 с.
17. Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. Учебник для университетов и химико-технологических ВУЗов / М.: Химия. 2004. 445с.
18. Кудряшов С.Ю., Онучак С.Ю. Коллоидная химия. Лабораторный практикум / Самара: Универс-групп. 2006. 48 с.
19. Лукьянович В.М. Электронная микроскопия в физико-химических исследованиях / М.: Изд. Академии Наук СССР. 1960. С. 90–116.