

УДК 691; 699.8

© Л. Ю. Матвеева, д-р техн. наук, профессор

© М. П. Кострикин, канд. техн. наук

© Е. Е. Тарасова, студентка

(Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет; Санкт-Петербург, Россия)

E-mail: lar.ma2011@yandex.ru, kostrikm@mail.ru,

ekaterinatarasova555@yandex.ru

© А. П. Возняковский, д-р хим. наук

© А. Ю. Неверовская, канд. хим. наук

© Ж. А. Отвалко, канд. хим. наук

(Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. акад. С. В. Лебедева, Санкт-Петербург, Россия)

E-mail: voznap@mail.ru, a.neverovskaya@fgupniisk.ru,

j.otvalko@fgupniisk.ru

DOI 10.23968/1999-5571-2024-21-4-62-69

© L. Yu. Matveeva, Dr. Sci. Tech., Professor

© M. P. Kostrikin, PhD in Sci. Tech.

© E. E. Tarasova, student

(Saint Petersburg State University of Architecture and Civil Engineering; St. Petersburg, Russia)

E-mail: lar.ma2011@yandex.ru, kostrikm@mail.ru,

ekaterinatarasova555@yandex.ru

© A. P. Voznyakovsky, Dr. Sci. Chem.

© A. Yu. Neverovskaya, PhD in Sci. Chem.

© J. A. Otvalko, PhD in Sci. Chem.

(S. V. Lebedev Institute of Synthetic Rubber, St. Petersburg, Russia)

E-mail: voznap@mail.ru, a.neverovskaya@fgupniisk.ru,

j.otvalko@fgupniisk.ru

ЗАЩИТНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО 2D-ГРАФЕНОМ ЭПОКСИДНОГО ОЛИГОМЕРА ДЛЯ ТЯЖЕЛОГО ГИДРОТЕХНИЧЕСКОГО БЕТОНА

PROTECTIVE COMPOSITES BASED ON AN EPOXY OLIGOMER MODIFIED WITH 2D GRAPHENE FOR HEAVY HYDRAULIC CONCRETE

Представлены результаты исследования свойств защитных полимерных композитов на основе эпоксидной смолы ЭД-20 с добавкой углеродного наномодификатора 2D-графена и отвердителя триэтиленetetрамина. Исследованы характеристики защитных полимерных композитов: влияние модификатора 2D-графена на вязкость эпоксидного олигомера, на прочность при ударе отвержденного покрытия. Исследовано влияние покрытий на характеристики отличающихся по плотности двух составов тяжелых бетонов. Показано положительное влияние эпоксидных защитных покрытий на водопоглощение, морозостойкость и прочность при сжатии тяжелых цементных бетонов. Доказано, что для уменьшения водопоглощения модифицированные 2D-графеном эпоксидные композиты более эффективны, чем немодифицированные.

Ключевые слова: тяжелый бетон, водопоглощение, морозостойкость, прочность, защитное покрытие, полимерный композит, эпоксидная смола, углеродный наномодификатор.

The paper presents the results of study of the properties of protective polymer composites based on ED-20 epoxy resin with the addition of 2D-graphene carbon nanomodifier and triethylenetetramine hardener. Characteristics of protective polymer composites were studied, namely, the effect of the 2D graphene modifier on the viscosity of the epoxy oligomer and on the impact strength of the cured coating. There was investigated the effect of coatings on the performance of 2 compositions of heavy concrete differing in density. The positive effect of epoxy protective coatings on water absorption, frost resistance and compressive strength of heavy cement concretes is shown. 2D-graphene 2D graphene modified epoxy composites have been shown to be more effective than unmodified ones for reducing water absorption.

Keywords: heavy concrete, water absorption, frost resistance, strength, protective coating, polymer composite, epoxy resin, carbon nanomodifier.

Введение

Гидротехнические конструкции из цементных бетонов (очистные сооружения,

коллекторы, накопители и водоотводы промышленных стоков и др.) для увеличения сроков надежной эксплуатации нуждаются

в дополнительной антикоррозионной защите, что особенно актуально при их эксплуатации в условиях агрессивных водных сред. С целью защиты бетонных поверхностей от процессов выщелачивания, химических реакций обмена, протекающих в цементном камне в результате контактов с водными растворами химических веществ, а также от биологической коррозии используют полимерные пропиточные составы и покрытия.

Для повышения эффективности защитных полимерных композитов на основе эпоксидной смолы ЭД-20 и «холодного» отвердителя триэтилентетрамина (ТЭТА), предназначенных для антикоррозионных покрытий цементных бетонов, был предложен и исследован углеродный наномодификатор 2D-графен.

Использование наноуглеродных модификаторов в последние годы является распространенной тенденцией современного полимерного материаловедения. Широкое использование различных аллотропных форм наноуглеродов в качестве модификаторов полимерных матриц позволяет существенно менять их структуру и свойства, т. е. получать связанные с этим значительные положительные эффекты улучшения характеристик в результате изменения структуры полимеров [1, 2].

Применение наномодифицирующих добавок в полимерах обусловлено прежде всего попыткой выйти за рамки ограничений, связанных с возможностями синтеза и производственных технологий получения новых полимерных материалов с улучшенным комплексом эксплуатационных характеристик. Совершенствование свойств полимеров путем наномодификации в данном случае обеспечивается за счет введения в полимерную матрицу дополнительного наноразмерного структурирующего компонента. Исходя из феноменологических представлений, за пороговое значение области частиц наномодификатора принимают величину

~100 нм. При выборе в качестве модификаторов нанодисперсных веществ, как правило, отталкиваются от представлений, связывающих уменьшение геометрического размера частиц модификатора с соответствующим ростом их суммарной поверхности и, как следствие, с количественным ростом межфазных слоев в полимерной матрице, что обеспечивает более четкую ее организацию в пространстве с меньшим количеством структурных дефектов [3].

Большую роль в создании композиционных материалов повышенной прочности и надежности играет упаковка полимерных макромолекул, и особенно структурный начальный нано-уровень [4]. При этом, чем меньше дефектов в упаковке макромолекул, тем прочнее и надежнее полимерный композиционный материал. Добавки, обеспечивающие упаковку макромолекул с меньшей дефектностью, повышают эксплуатационные характеристики композиционных полимерных материалов [4, 5].

Очевидно, что эти в некоторой степени упрощенные представления не всегда полностью согласуются с экспериментально наблюдаемыми различиями во влиянии наночастиц модификаторов на свойства полимерных систем [6]. Было показано, что при достаточно близкой дисперсности различные по происхождению и форме наночастицы модификаторов (фуллерены, нанотрубки, высокодисперсный оксид кремния, детонационные наноалмазы и др.) оказывают различное влияние на характеристики полимеров. Таким образом, не все наноразмерные вещества с одинаковой дисперсностью частиц приводят к реализации в полимерах одинакового эффекта структурообразования и, следовательно, положительного эффекта и улучшения тех или иных характеристик [7].

Достижение эффекта улучшения характеристик полимерных материалов, в первую очередь их упрочнения, связывают не только

с дисперсностью частиц наномодификатора, но также с энергетическими свойствами их суммарной поверхности.

В настоящее время не представляется возможным достоверно предсказать, какие параметры и свойства полимерной матрицы изменятся при введении в нее тех или иных частиц наномодификаторов. Однозначный ответ на этот вопрос по-прежнему может дать только эксперимент.

Важным достижением современного полимерного материаловедения является создание и внедрение эффективных технологий и методик синтеза аллотропных форм нанокремнекислот, отвечающих современным требованиям. Каждый тип нанокремнекислотных модификаторов (фуллерены — 0D; углеродные нанотрубки — 1D; графены — 2D; детонационные нанокремнекислоты — 3D) должен быть доступен в промышленных масштабах, т. е. должна быть обеспечена устойчивая технология их производства [8].

Учитывая большой интерес к открывшимся возможностям значительного изменения свойств полимерных материалов, в настоящее время разработана и предложена методика синтеза 2D-графеновых структур с использованием новой технологии карбонизации отходов древесной биомассы. Процесс осуществляется в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС-процесс). Метод основывается на последовательном процессе окислительной деструкции природного полимера — целлюлозы и самоорганизации получаемых первичных углеродных структур в 2D-графеновые плоскости [8, 9].

Цель настоящей работы — оценка характеристик и перспективности использования 2D-нанокремнекислотных структур для модификации эпоксидного олигомера и создания на его основе эффективных ремонтных и защитных нанокремнекислотных материалов.

Материалы и методы исследований

Для создания защитного покрытия гидротехнического бетона в работе использовали

эпоксидную смолу марки ЭД-20 (поставщик АО «ЛенРеактив», г. Санкт-Петербург) в комплексе с отвердителем — триэтилентетраминном (ТЭТА) (поставщик АО «ХИМЭКС Лимитед», г. Санкт-Петербург).

Модификатор 2D-графен синтезировали по оригинальной методике. Для его получения использовали промышленные отходы, состоящие из остатков целлюлозы и лигнина — отвалы Архангельского целлюлозно-бумажного комбината. Биомассу предварительно высушивали, измельчали, просеивали до получения однородного порошкообразного состояния. Подготовленный таким образом сыпучий материал смешивали с порошкообразным окислителем — нитратом аммония в соотношении 1:1 и помещали в реактор. Лабораторный реактор СВС-процесса представлял собой трехгорбую колбу, изготовленную из боросиликатного стекла, снабженную термопарой, вакуумным газоотборником, устройством для подачи внутрь инертного газа (азота) и системой обогрева «масляная баня». Боросиликатное стекло отличается очень низким коэффициентом теплового расширения ($\sim 3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) и стойкостью к тепловому удару, содержит диоксид кремния (SiO_2) и оксид бора (B_2O_3) в качестве основных стеклообразующих компонентов.

В стеклянный реактор объемом 3 л загружали подготовленную смесь целлюлозно-лигнитового отхода с окислителем ($\sim 10 \text{ г}$) и включали обогрев до температуры не менее $220 \text{ }^\circ\text{C}$. Изменение цвета (обугливание) биомассы и ее интенсивное газообразование свидетельствовало о начале процесса окисления и карбонизации, после чего обогрев отключали. Полное прекращение в системе газовыделения означало завершение процесса карбонизации. Методом электронной микроскопии была исследована структура полученных графеновых пластин и установлены наноразмерные параметры ячеек, что позволило отнести полученный углеродный продукт к наномодификаторам [9].

Модифицированные эпоксидные ремонтные составы получали следующим образом. Навеску порошка 2D-графена подвергали диспергированию в планетарной мельнице в течение 10 мин. Измельченный порошок наномодификатора смешивали и тщательно перетирали с эпоксидной смолой, выдерживали в поле ультразвука 5 мин, затем вводили отвердитель ТЭТА. Термореактивная смесь обладает жизнеспособностью 30–50 мин. За это время при необходимости в нее следует ввести наполнители, тщательно перемешать и нанести на ремонтируемую поверхность бетона.

Отверждение композита на бетонных образцах осуществляли в течение 7 суток при комнатной температуре (до 25° С).

Морозостойкость бетонных образцов кубиков определяли ускоренным dilatометрическим методом, основанным на измерении значения разности объемных деформаций бетонного и стандартного образцов.

Результаты и их обсуждение

На первом этапе исследования влияния 2D-графена на свойства эпоксидной матрицы установлено влияние наномодификатора на вязкость эпоксидной смолы ЭД-20. На рисунке представлена графическая зависимость вязкости эпоксидной смолы от содержания 2D-графена.

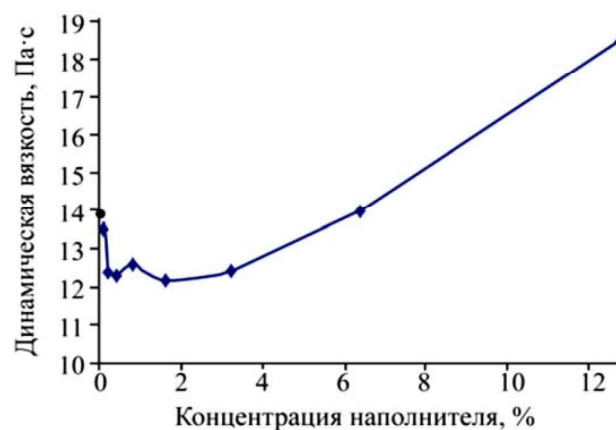
Модификация эпоксидного олигомера ЭД-20 2D-графеном в количестве до 5 % масс. приводит к снижению вязкости, при этом наибольшее снижение вязкости приходится на величину 1,8–3 % масс. наномодификатора. Можно предполагать, что 2D-графен в эпоксидной смоле в количествах до 3 % масс. выполняет функцию своеобразного пластификатора, снижает динамическую вязкость олигомера, облегчая тем самым ее совмещение с наполнителями. Дальнейшее повышение концентрации нанографена (свыше ~ 4 % масс.) приводит к резкому увеличению вязкости эпоксидной смолы, что снижает ее технологичность при создании композиций.

Прочность при ударе отвержденного полимерного покрытия толщиной 1 мм на стальной пластине в зависимости от содержания нанокремнекислотного модификатора оценивали по ГОСТ Р 53007–2008 «Материалы лакокрасочные. Метод испытания на быструю деформацию (прочность при ударе)» по способности покрытия противостоять разрушению под действием нагрузки, характеризующейся минимальной высотой падения груза при определенном размере боя, при котором произошло растрескивание и/или отслаивание частичек покрытия от поверхности подложки в месте удара.

Повышение ударной прочности полимерного покрытия наблюдается при содержании в эпоксидной смоле модифицирующей добавки 2D-графена в количестве 2,4–3,2 % масс. (табл. 1).

Анализируя полученные результаты испытаний покрытий на ударную прочность, можно предположить, что эффект упрочнения, вероятно, связан с изменением модуля упругости модифицированного 2D-графеном покрытия, и соответственно, с более эффективной диссипацией энергии удара в объеме полимерной матрицы [10, 11].

Полученные данные не противоречат другим имеющимся в литературе сведениям



Зависимость динамической вязкости (Па·с; $v_{\text{сдвига}} = 1 \text{ с}^{-1}$; $t = 25 \text{ °C}$) олигомера ЭД-20 от содержания (% масс.) 2D-графена

и находятся в соответствии с ранее обнаруженными эффектами изменения свойств полимеров под воздействием наномодификаторов [12, 13].

Оптимальный по вязкости и ударной прочности состав полимерной композиции на основе олигомера ЭД-20+ТЭТА с содержанием 3 % масс. 2D-графена был нанесен в виде пленочного покрытия на образцы-кубики 7×7×7 см тяжелого гидротехнического бетона двух разных составов, отличающихся по плотности. Для сравнения и выявления эффективности влияния углеродного наномодификатора на свойства эпоксидного покрытия бетона приготовлен аналогичный композитный состав на основе эпоксидного олигомера ЭД-20+ТЭТА без наномодификатора и также нанесен на образцы-кубики данных бетонов. Образцы бетонов были испытаны на водопоглощение, морозостойкость и прочность при сжатии.

В табл. 2 представлены результаты испытаний образцов-кубиков двух видов тяжелого гидротехнического цементного бетона без покрытия (1К и 2К) и результаты испытаний образцов этих же бетонов с полимерными покрытиями: на основе эпоксидного олигомера ЭД-20+ТЭТА без наномодификатора (№ 1.1 и 2.1) и то же с наномодификатором 3 % масс. 2D-графена (№ 1.2 и 2.2).

Анализируя данные табл. 2, можно отметить, что эпоксидное композитное покрытие значительно снизило водопоглощение и повысило морозостойкость тяжелого бетона, однако на прочность при сжатии повлияло незначительно (возможно, этот результат в какой-то мере связан с «эффектом обоймы», возникающим при испытании кубических образцов). Исходя из этого можно сделать общий вывод для двух составов образцов тяжелого бетона с разной плотностью: полимерное эпоксидное покрытие значи-

Таблица 1

Прочность покрытий при ударе при различном содержании 2D-нанографена в композите на основе ЭД-20+ТЭТА

Результат испытания	Содержание 2D-графена, %								
	0	0,1	0,2	0,4	0,8	1,6	2,4	3,2	4,0
Испытание пройдено (+), см	10 +	10 +	10 +	10 +	10 +	10 +	10 + 20 +	10 + 20 + 30 +	10 +
Испытание не пройдено (-), см	20 -	20 -	20 -	20 -	20 -	20 -	20 -	40 -	20 -

Таблица 2

Характеристики образцов тяжелого гидротехнического бетона без покрытия (1К и 2К) и то же с полимерными защитными покрытиями: без модификатора (1.1 и 2.1), с модификатором 2D-графеном (1.2 и 2.2)

№ образцов	Плотность ρ_{cp} , кг/м ³	Относительное увеличение разности объемных деформаций $\Theta \cdot 10^{-3}$ / Марка по морозостойкости F_1	Водопоглощение W, %	Прочность при сжатии $R_{сж}$, МПа
1К	2442	0,29 / 400	2,460	38,9
1.1	2397	0,03 / 1000	0,070	44,0
1.2	2371	0,06 / 800	0,038	39,5
2К	2253	0,70 / 200	4,270	23,7
2.1	2218	0,35 / 300	0,422	24,2
2.2	2252	0,38 / 300	0,205	31,5

тельно снижает водопоглощение цементного бетона (минимально в 10 раз, максимально в 60 раз). При этом наномодифицированный эпоксидный композит более эффективен, чем немодифицированный: водопоглощение образцов с наномодифицированным полимерным покрытием снизилось в 2 раза по сравнению с немодифицированным. Вероятнее всего, это связано с более плотной упаковкой макромолекул наномодифицированной полимерной матрицы с 2D-графеном.

Морозостойкость и прочность при сжатии образцов двух различных по плотности составов бетонов с полимерными покрытиями увеличились по сравнению с образцами этих же бетонов без полимерного покрытия. При этом характеристики морозостойкости и прочности при сжатии образцов более плотного бетона с наномодифицированным покрытием оказались ниже аналогичных характеристик образцов с покрытием без наномодификатора ($F_1 800$ и $39,5$ МПа по сравнению с $F_1 1000$ и 44 МПа; см. табл. 2). Этот факт объяснить пока не удалось, необходим расширенный набор статистических данных.

У образцов менее плотного бетона с полимерными покрытиями прочность при сжатии оказалась выше у образца с наномодифицированной эпоксидной смолой ($31,5$ МПа по сравнению с $24,2$ МПа), а морозостойкость оказалась одинаковая, в обоих случаях — $F_1 300$.

Результаты испытаний образцов, вероятно, требуют дополнительного объяснения и перепроверки. Но общим выводом, не подлежащим сомнению, является то, что полимерное эпоксидное покрытие положительно влияет на характеристики водопоглощения и морозостойкости тяжелого цементного гидротехнического бетона.

Выводы

Для предотвращения преждевременного разрушения и продления сроков эксплуатации как строящихся, так и эксплуатируе-

мых в настоящее время гидротехнических сооружений необходимо предпринимать защитные меры по укреплению поверхности цементных бетонов, активно контактирующих с водными химическими растворами и микроорганизмами водных сред. В первую очередь необходимы мероприятия по снижению водопоглощения и повышению морозостойкости бетонов гидротехнических конструкций.

Наиболее подходящими для этих целей являются полимерные пропиточные композиты и покрытия, обладающие хорошей адгезией к цементным бетонам, в том числе эпоксидные смолы и составы на их основе в комплексе с «холодными» отвердителями аминного типа.

В работе установлено положительное влияние защитного полимерного покрытия на основе модифицированного 2D-графеном эпоксидного олигомера ЭД-20 и триэтилентетрамина на свойства тяжелого гидротехнического бетона: снижено водопоглощение, повышена морозостойкость, увеличена прочность при сжатии. Показано, что для значительного снижения водопоглощения модифицированные 2D-графеном эпоксидные композиты более эффективны, чем немодифицированные. Модифицированные полимерные композиты показали большую эффективность для цементного гидротехнического бетона, обладающего меньшей плотностью.

Для более плотного тяжелого бетона модификация эпоксидного олигомера 2D-графеном для повышения его морозостойкости и прочности при сжатии оказалась не очевидной, но позволила уменьшить в 2 раза водопоглощение по сравнению с немодифицированным полимерным составом. Возможно, что на этот факт повлияло качество нанесения самого покрытия, что, вероятно, потребует дополнительной проверки.

Библиографический список

1. Koo Joseph H. *Polymer Nanocomposites: Processing, Characterization, and Applications*. 2nd ed., New York: McGraw-Hill Education, 2019. 272 p.
2. Ovid'ko I. A. *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2013. № 34. Pp. 1–11.
3. Возняковский А. П., Неверовская А. Ю., Отвалко Ж. А., Возняковский А. А., Шугалей И. В. Композиционные материалы на основе эпоксидных олигомеров и графеновых нанопластин как основа защитных покрытий с улучшенным комплексом экологических параметров // *Экологическая химия*. 2023. № 32 (1). С. 19–27.
4. Матвеева Л. Ю., Ястребинская А. В. Взаимосвязь надмолекулярной структуры и свойств полимерных композиционных материалов на основе термореактивных связующих // *Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова*. 2017. № 12. С. 49–54.
5. Огрель Л. Ю., Строчкова В. В., Чеботарева Е. Г., Владимировна В. А. Наномодифицированные эпоксидные связующие с повышенными характеристиками // *Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова*. 2009. № 3. С. 120–124.
6. Аюпов Д. А., Хозин В. Г. Аномальные эффекты изменения вязкости эпоксидных смол и пластичности битума при введении углеродных нанотрубок // *Строительные материалы*. 2019. № 1–2. С. 11–15.
7. Kuznetsov V. L., Elumeeva K. V., Ishchenko A. V., Beylina N. Yu., Stepashkin A. A., Moseenkov S. I., Plyasova L. M., Molina I. Yu., Romanenko A. I., Anikeeva O. B., Tkachev E. N. Multi-walled carbon nanotubes with ppm level of impurities, *Phys. Status Solid (B)*, 2010. Vol. 247, № 11–12. Pp. 2695–2699.
8. Voznyakovsky A. P., Vozniakovsky A. A., Kidalov S. V. New Way of Synthesis of Few-Layer Graphene Nanosheets by the Self Propagating High-Temperature Synthesis Method from Biopolymers, *Nanomaterials*, 2022. Vol. 12. № 4. P. 657. URL: <https://doi.org/10.3390/nano12040657>
9. Voznyakovsky A. P., Neverovskaya A. Yu., Otvalko Ja. A., Gorelova E. V., Zabelina A. N. Facile synthesis of 2d carbone structures as a filler for polymer composites, *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, 2018. Vol. 9. № 1. Pp. 125–128.
10. Иржак Т. Ф., Иржак В. И. Эпоксидные нанокомпозиты // *Высокомолекулярные соединения*. Серия А. 2017. Т. 59, № 6. С. 485–522.
11. Li W., Dichiaro A., Bai J. Carbon nanotube-graphene nanoplatelet hybrids as high-performance multifunctional reinforcements in epoxy composites, *Composites Science and Technology*, 2013. Vol. 74. Pp. 221–227.
12. Абдрахманова Л. А., Низамов Р. К., Хозин В. Г., Хузиахметова К. Р. Модификаторы для жестких поли-

винилхлоридных композиций строительного назначения // *Строительные материалы*. 2020. № 12. С. 34–39.

13. Черкашина Н. И., Карнаухов А. А., Бурков А. В., Сухорослова В. В. Синтез высокодисперсного гидрофобного наполнителя для полимерных матриц // *Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова*. 2013. № 6. С. 156–159.

References

1. Koo Joseph H. *Polymer Nanocomposites: processing, characterization, and applications*. 2-nd ed., New York, McGraw-Hill Education Publ., 2019, 272 p.
2. Ovid'ko I. A. *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 2013, no. 34, pp. 1–11.
3. Voznyakovskiy A. P., et al. *Kompozitsionnye materialy na osnove epoksidnykh oligomerov i grafenovykh nanoplastin kak osnova zashchitnykh pokrytiy s uluchshennym kompleksom ekologicheskikh parametrov* [Composite materials based on epoxy oligomers and graphene nanoplates as a basis for protective coatings with improved complex of environmental parameters]. *Ekologicheskaya khimiya – Environmental Chemistry*, 2023, no. 32 (1), pp. 19–27.
4. Matveeva L. Yu., Yastrebinskaya A. V. *Vzaimosvyaz' nadmolekulyarnoy struktury i svoystv polimernykh kompozitsionnykh materialov na osnove termoreaktivnykh svyazuyushchikh* [Interrelation of supramolecular structure and properties of polymeric composite materials based on thermosetting binders]. *Vestnik BGTU im. V. G. Shukhova – Bulletin of Belgorod State Technological University named after. V. G. Shukhov*, 2017, no. 12, pp. 49–54.
5. Ogr'el' L. Yu., Strokova V. V., Chebotareva E. G., Vladimirova V. A. *Nanomodifitsirovannyye epoksidnye svyazuyushchie s povyshennymi kharakteristikami* [Nanomodified epoxy binders with enhanced characteristics]. *Vestnik BGTU im. V. G. Shukhova – Bulletin of Belgorod State Technological University named after. V. G. Shukhov*, 2009, no. 3, pp. 120–124.
6. Ayupov D. A., Khozin V. G. *Anomal'nye efekty izmeneniya vyazkosti epoksidnykh smol i plastichnosti bituma pri vvedenii ugherodnykh nanotrubok* [Anomalous effects of change in viscosity of epoxy resins and plasticity of bitumen at introduction of carbon nanotubes]. *Stroitel'nye materialy – Construction Materials*, 2019, no. 1–2, pp. 11–15.
7. Kuznetsov V. L., et al. Multi-walled carbon nanotubes with PPM level of impurities. *Phys. Status Solid (B)*, 2010, vol. 247, no. 11–12, pp. 2695–2699.
8. Voznyakovsky A. P., Vozniakovsky A. A., Kidalov S. V. New way of synthesis of few-layer graphene nanosheets by the self propagating high-temperature synthesis method from biopolymers. *Nanomaterials*, 2022,

vol. 12, no. 4, p. 657. Available at: <https://doi.org/10.3390/nano12040657>

9. Voznyakovsky A. P., et al. Facile synthesis of 2D carbon structures as a filler for polymer composites. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, 2018, vol. 9, no. 1, pp. 125–128.

10. Irzhak T. F., Irzhak V. I. *Epoksidnye nanokompozity* [Epoxy nanocomposites]. *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Seriya A – High molecular mass compound. Series A*, 2017, vol. 59, no. 6, pp. 485–522.

11. Li W., Dichiara A., Bai J. Carbon nanotube-graphene nanoplatelet hybrids as high-performance multifunctional reinforcements in epoxy composites. *Composites Science and Technology*, 2013, vol. 74, pp. 221–227.

12. Abdrakhmanova L. A., Nizamov R. K., Khozin V. G., Khuziakmetova K. R. *Modifikatory dlya zhestkikh polivinilkloridnykh kompozitsiy stroitel'nogo naznacheniya* [Modifiers for rigid polyvinyl chloride compositions for construction purposes]. *Stroitel'nye materialy – Construction Materials*, 2020, no. 12, pp. 34–39.

13. Cherkashina N. I., Karnaukhov A. A., Burkov A. V., Sukhoroslova V. V. *Sintez vysokodispersnogo gidrofobnogo napolnitelya dlya polimernykh matrits* [Synthesis of highly dispersed hydrophobic filler for polymer matrices]. *Vestnik BGTU im. V. G. Shukhova – Bulletin of Belgorod State Technological University named after. V. G. Shukhov*, 2013, no. 6, pp. 156–159.