

## Механические характеристики эпоксидных нанокompозитных покрытий с частицами ультрадисперсного алмаза

А. В. Букетов<sup>а</sup>, Н. А. Долгов<sup>б</sup>, А. А. Сапронов<sup>а</sup>, В. Д. Нигалатий<sup>а</sup>, Н. В. Бабич<sup>б</sup>

<sup>а</sup> Херсонская государственная морская академия, Херсон, Украина

<sup>б</sup> Институт проблем прочности им. Г. С. Писаренко НАН Украины, Киев, Украина

*Исследованы механические характеристики эпоксидных нанокompозитов с частицами ультрадисперсного алмаза в качестве наполнителя. Показано, что добавление частиц ультрадисперсного алмаза концентрацией 0,05 мас.ч на 100 мас.ч эпоксидного связующего максимально увеличивает предел прочности при изгибе и снижает остаточные напряжения в композите. Кроме того, повышается модуль упругости композиционного материала. Методом ИК-спектрального анализа установлена химическая активность поверхности частиц нанонаполнителя, обеспечивающая при сшивании эпоксидных композиционных материалов повышение физико-механических свойств. Поверхность излома нанокompозитных материалов исследована методом оптической микроскопии. На основе анализа топологии излома эпоксидных наноматериалов выявлена упорядоченная структура без видимых включений, что свидетельствует о максимальной степени сшивания композиционных материалов при концентрации ультрадисперсного алмаза 0,05 мас.ч. Равномерное распределение напряжений в объеме исследованных материалов говорит о термодинамическом равновесии в системах после сшивания.*

**Ключевые слова:** ультрадисперсный алмаз, эпоксидный нанокompозит, остаточные напряжения, прочность при изгибе, модуль упругости, ИК-спектральный анализ, структура.

**Введение.** В настоящее время большая часть исследований посвящена разработке и применению полимерных материалов различного функционального назначения. Эпоксидные смолы широко используются в качестве матрицы для получения композиционных материалов (КМ) [1, 2]. Одним из перспективных способов улучшения механических свойств КМ является добавление нанодисперсного наполнителя в эпоксидную матрицу [1, 3, 4]. Это позволяет изменить кинетику процесса сшивания матрицы и значительно улучшить механические свойства КМ. Механические свойства эпоксидных нанокompозитов зависят не только от относительной концентрации и размеров частиц, но и от взаимодействия наночастиц с эпоксидной матрицей [5].

Добавление наноалмазов в эпоксидную матрицу повышает как предел прочности [6, 7], так и модуль упругости последней [6]. Так, данные работы [8] показывают, что при концентрации наноалмазов 0,67% мас.ч предел прочности при растяжении эпоксидных нанокompозитов увеличивается почти в два раза. При концентрации наноалмазов 0,1 вес.% повышаются предел прочности и модуль упругости КМ [9, 10]. Однако при увеличении концентрации наноалмазов до 0,5 вес.% механические характеристики снижаются. В работе [11] отмечалось, что оптимальная концентрация наноалмазов в эпоксидной матрице составляет 0,1 вес.%. При этом предел прочности при изгибе и модуль упругости возрастают на 34 и 57% соответственно. Более высокая концентрация наноалмазов приводит к снижению механических характеристик вследствие неравномерности распределения частиц по объему в эпоксидной матрице, что приводит к появлению в КМ агломератов. Механические испытания нанокompозитов показывают, что при концентрации наноалмазов 0,3 вес.% предел прочности и модуль упругости эпоксидной матрицы повышаются на 52,7 и 54,2% соответственно [12]. Дальнейшее увеличение концентрации наноалмазов вызывает

снижение этих характеристик. Как показано в работе [13], высокая концентрация наноалмазов (25 об.%), приводит к увеличению модуля упругости нанокompозита в 4,7 раза.

Основная проблема при разработке КМ с наноалмазными наполнителями – плохая дисперсия и агломерация частиц [14]. Так, в работе [15] показано, что предел прочности при растяжении эпоксидных КМ с алмазными частицами уменьшается с увеличением концентрации наполнителя.

Необходимо отметить, что исследованию остаточных напряжений, возникающих при сшивании эпоксидных нанокompозитных материалов, уделяется незначительное внимание [4], хотя они существенно влияют на физико-механические свойства КМ и, следовательно, на их эксплуатационные характеристики. Следует заметить, что остаточные напряжения возникают в процессе сшивания КМ на границе раздела фаз матрица–наполнитель и защитное покрытие–металлическая основа. Учитывая незначительную концентрацию наполнителя наноалмаза, показатели остаточных напряжений на поверхности адгезионного контакта покрытия и основы будут существенными. По-видимому, эти напряжения оказывают наибольшее влияние на эксплуатационные характеристики защитных покрытий. Поэтому определение остаточных напряжений совместно с исследованием физико-механических свойств КМ – весьма актуальная задача при разработке эпоксидных нанокompозитов.

Цель работы заключается в установлении оптимальной концентрации ультрадисперсного алмазного (УДА) наполнителя в эпоксидных нанокompозитных материалах для повышения их механических характеристик.

**Материалы и методы исследования.** В качестве основного компонента для связующего при формировании КМ использовали эпоксидный диановый олигомер марки ЭД-20 (ГОСТ 10587-84), который характеризуется высокой адгезионной и когезионной прочностью, незначительной усадкой и технологичностью при нанесении на поверхности сложного профиля.

Для сшивания, т.е. физического и химического взаимодействия компонентов при полимеризации эпоксидных композиций, применяли отвердитель полиэтиленполиамин (ПЭПА) (ТУ 6-05-241-202-78). Полиэтиленполиамин является низкомолекулярным веществом, которое состоит из следующих взаимосвязанных компонентов:  $[-CH_2-CH_2-NH-]_n$  [4]. Для сшивания КМ в композицию добавляли отвердитель при стехиометрическом отношении компонентов (мас.ч) ЭД-20: ПЭПА – 100: 10.

Как наполнитель использовали УДА, полученный методом детонационного синтеза в Институте сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины. Методом электронной микроскопии определяли размер наночастиц алмаза (4–6 нм).

В составе синтезированного УДА в структуре наночастиц кроме углерода обнаружено значительное количество гетероатомов, причем концентрация последних зависит от условий синтеза материала, его очистки и последующей обработки [16–18]. Ультрадисперсный алмаз состоит из углерода (80...88%), который в основном находится в алмазной фазе. Дополнительно в частицах присутствует кислород (10% и больше), водород (0,5...1,5%), азот (2...3%) и огнеупорный остаток (0,5...8,0%), включающий оксиды, карбиды и соли различных элементов, таких как Fe, Ti, Cr, Cu, K, Ca, Si, Zn, Pb и т.п. [16, 17]. Эти соединения вместе с неалмазным углеродом относятся к группе твердофазных примесей.

Эпоксидный композит, наполненный УДА, формировали по следующей технологии: предварительное дозирование эпоксидной диановой смолы ЭД-20, подогрев ее до температуры  $T = 353 \pm 2$  К и выдержка при этой температуре в течение  $20 \pm 0,1$  мин; дозирование наполнителя и дальнейшее его введение в эпоксидное связующее; гидродинамическое совмещение олигомера ЭД-20 и нанонаполнителя при  $1 \pm 0,1$  мин; ультразвуковая обработка композиции  $1,5 \pm 0,1$  мин и ее охлаждение до комнатной температуры в течение  $60 \pm 5$  мин; введение отвердителя ПЭПА и перемешивание композиции

в течение  $5 \pm 0,1$  мин. Затем проводили отверждение КМ по экспериментально установленному режиму: формирование образцов и их выдержка в течение  $12,0 \pm 0,1$  ч при температуре  $T = 293 \pm 2$  К; нагрев со скоростью  $v = 3$  К/мин до температуры  $T = 393 \pm 2$  К; выдержка КМ в течение  $2,0 \pm 0,05$  ч и медленное охлаждение до температуры  $T = 293 \pm 2$  К. С целью стабилизации структурных процессов перед проведением испытаний образцы из КМ выдерживали 24 ч на воздухе при температуре  $T = 293 \pm 2$  К.

Ниже представлены результаты исследования модуля упругости, предела прочности при изгибе, остаточных напряжений, теплостойкости и структуры КМ.

Остаточные напряжения определяли при консольном изгибе металлических образцов с нанокompозитным покрытием. Выражение для их расчета с учетом влияния изгиба на напряжения имеет следующий вид [18]:

$$\sigma_{\text{ост}} = \frac{zE_s H^3}{3hL^2(H+h)(1-\mu_s)} + \frac{zE_c(H+h)}{L^2(1-\mu_c)},$$

где  $\sigma_{\text{ост}}$  – остаточные напряжения;  $z$  – отклонение образца;  $E_s$ ,  $E_c$  – модули упругости основы и нанокompозитного покрытия соответственно;  $H$  – толщина основы;  $L$  – длина консоли с покрытием;  $h$  – толщина нанокompозитного покрытия;  $\mu_s$ ,  $\mu_c$  – коэффициенты Пуассона основы и покрытия соответственно.

Покрытие толщиной 0,4 мм формировали на стальной основе (рис. 1). Длина консоли с покрытием  $L = 80$  мм, толщина основы  $H = 0,3$  мм.

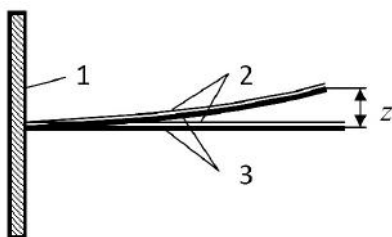


Рис. 1. Изгиб образца с нанокompозитным покрытием после возникновения остаточных напряжений: 1 – несущая опора, к которой крепится образец с покрытием; 2 – покрытие; 3 – пластина-подложка из стали Ст. 3 в исходном состоянии и после нанесения покрытия.

Предел прочности и модуль упругости при четырехточечном изгибе определяли в соответствии с ГОСТ 4648-71 и 9550-81. Геометрические размеры образцов следующие: длина  $l = 120 \pm 2$  мм; ширина  $b = 15 \pm 0,5$  мм; высота  $h = 10 \pm 0,5$  мм. Длина пролета при испытаниях на изгиб составляла 100 мм.

Теплостойкость КМ по Мартенсу исследовали в соответствии с ГОСТ 21341-75. Суть методики заключается в определении температуры, при которой образец нагревали со скоростью  $v = 3$  К/мин под действием постоянной изгибающей нагрузки  $F = 5 \pm 0,5$  МПа, вследствие чего он деформируется на заданную величину ( $h = 6$  мм).

Для исследования химических связей в УДА наполнителе использовали ИК-спектральный анализ. ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре марки IRAffinity-1 (Япония) в области волновых чисел  $\nu = 400 \dots 2400$   $\text{см}^{-1}$  однолучевым методом в отраженном свете. Развертку спектра по волновым числам  $\lambda^{-1} = \nu$  осуществляли на диаграмме в пределах 225 мм в диапазоне выбранных частот. Волновые числа, интенсивность пропускания, полуширину и площадь полосы поглощения вычисляли с помощью компьютерной программы IRsolution. При определении волнового числа  $\nu$  погрешность составляла  $0,01$   $\text{см}^{-1}$ , при установлении точности распо-

ложения пика  $\nu = \pm 0,125 \text{ см}^{-1}$ . Фотометрическая точность достигает  $\pm 0,2\%$  при программном управлении щелью и продолжительности интегрирования 10 с, шаг интегрирования  $\Delta\lambda = 4 \text{ см}^{-1}$ .

Структуру КМ исследовали на металлографическом микроскопе модели JXL-17AT с камерой 130 UMD (1,3 Megapixels). Диапазон увеличения изображения – 100...1600 раз. Для обработки цифровых изображений использовали программное обеспечение Image Analyse.

**Результаты исследования и их обсуждение.** Установлено (на рис. 2 кривая 1), что предел прочности при изгибе  $\sigma_{\text{изг}}$  для модифицированной ультразвуком эпоксидной матрицы составляет 48,0 МПа. Концентрация частиц УДА  $q = 0,010...0,025 \text{ мас.ч}$  приводит к увеличению предела прочности при изгибе ( $\sigma_{\text{изг}} = 51,2...64,4 \text{ МПа}$ ). Повышение механических характеристик обусловлено взаимодействием связей  $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ ,  $-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-$  и аминогрупп наполнителя с боковыми группами и сегментами эпоксидного связующего. Соответственно при концентрации частиц УДА 0,050 мас.ч возрастает количество таких связей. Формируется пространственная сетка полимера с высокой степенью сшивания. Очевидно, этим обусловлено максимальное значение предела прочности при изгибе (73,1 МПа). С увеличением концентрации частиц УДА (0,075...1,0 мас.ч) свойства КМ ухудшаются ( $\sigma_{\text{изг}} = 59,0...66,2 \text{ МПа}$ ) из-за недостаточного смачивания частиц наполнителя и, как следствие, формирования дефектной структуры полимера. Известны работы [8–12], в которых также отмечается подобный эффект: введение наноалмазов в эпоксидную матрицу приводит к росту предела прочности материала, при дальнейшем увеличении концентрации наночастиц прочность снижается.

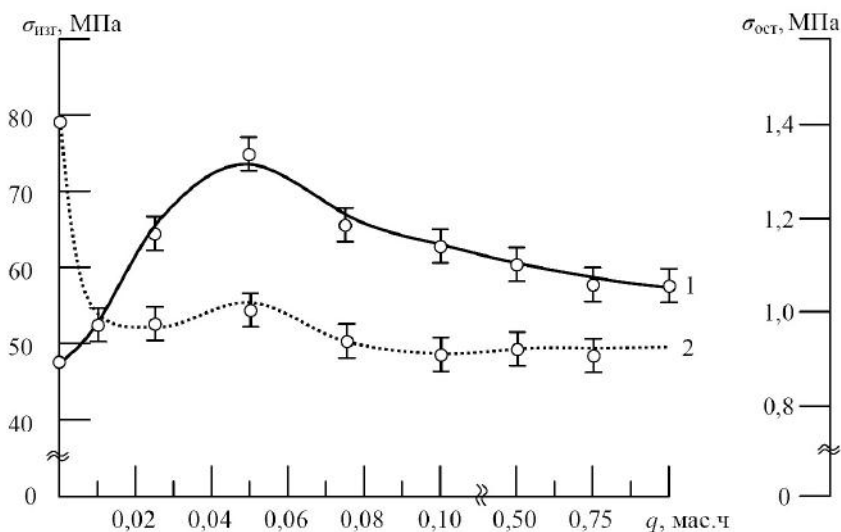


Рис. 2. Зависимость предела прочности при изгибе  $\sigma_{\text{изг}}$  (1) и остаточных напряжений  $\sigma_{\text{ост}}$  (2) в покрытиях от концентрации частиц УДА.

Исследовали влияние концентрации частиц УДА на остаточные напряжения  $\sigma_{\text{ост}}$  в эпоксидных нанокompозитных покрытиях (на рис. 2 кривая 2). Максимальная величина остаточных напряжений (1,4 МПа) получена для модифицированной ультразвуком эпоксидной матрицы, что косвенно свидетельствует о возможности растрескивания таких материалов в процессе эксплуатации. При концентрации частиц УДА 0,01...0,025 мас.ч остаточные напряжения  $\sigma_{\text{ост}}$  уменьшаются (0,96...0,97 МПа), в то время как при концентрации частиц 0,050 мас.ч наблюдается их повышение

(1,04 МПа). Анализ кривых 1, 2 на рис. 2 свидетельствует об интенсификации процессов сшивания материалов при таком наполнении, так как имеет место увеличение предела прочности при изгибе. Введение частиц УДА концентрацией 0,075...1,000 мас.ч в связующее приводит к формированию покрытий с остаточными напряжениями  $\sigma_{ост} = 0,90...0,92$  МПа. По-видимому, уменьшение уровня остаточных напряжений обусловлено повышенной концентрацией золь-фракции в КМ.

Зависимость модуля упругости при изгибе от концентрации частиц УДА иллюстрирует рис. 3 (кривая 1). При введении частиц УДА наблюдается увеличение модуля упругости в зависимости от их концентрации. При  $q = 0,01...0,025$  мас.ч модуль упругости повышается с 2,9 ГПа (для эпоксидной матрицы) до 3,2 ГПа. Дальнейший рост концентрации частиц УДА до 0,075...1,0 мас.ч способствует незначительному повышению модуля упругости (до 3,3 ГПа). Подобный характер изменения модуля упругости в зависимости от концентрации наноалмазов получен в работе [19]. При концентрации наночастиц до 1 вес.% модуль упругости полимерной матрицы повышается в 2,5 раза, дальнейшее увеличение концентрации наноалмазов до 5 вес.% приводит к росту модуля упругости только на 10%.

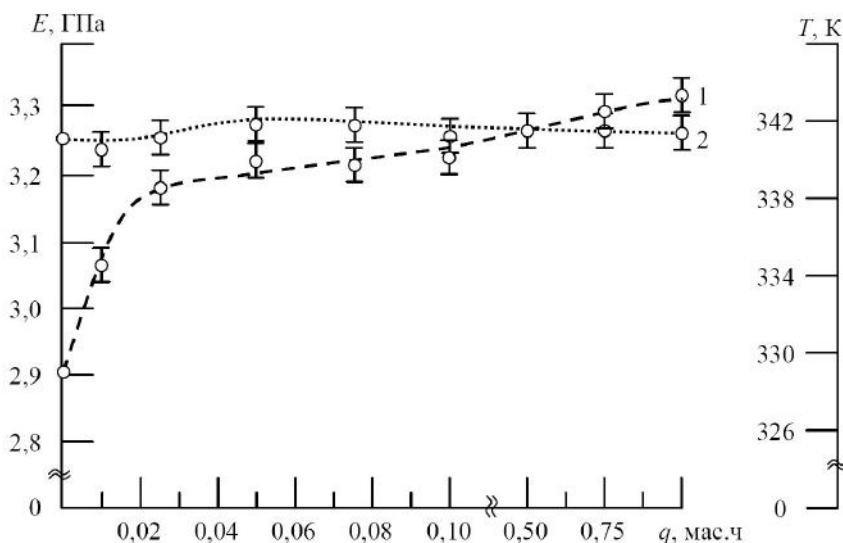


Рис. 3. Зависимость модуля упругости при изгибе (1) и теплостойкости КМ по Мартенсу (2) от концентрации частиц УДА.

Таким образом, разработанный КМ имеет повышенные механические характеристики. Однако заметим, что при концентрации частиц наполнителя 0,05 мас.ч остаточные напряжения повышаются незначительно. Это подтверждает высказанную выше гипотезу о максимальной степени сшивания таких КМ и свидетельствует об их долговечности в процессе эксплуатации.

Исследования теплостойкости по Мартенсу (на рис. 3 кривая 2) показывают, что частицы УДА незначительно влияют на повышение механических свойств КМ в условиях воздействия тепловых полей. Подтверждением сказанному является стабильное значение теплостойкости ( $T = 341...342$  К) при концентрации частиц наполнителя 0,01...1,0 мас.ч. В то же время это позволяет использовать такие КМ при повышенных температурах.

Для подтверждения выдвинутых предположений о характере взаимодействия полимер-наполнитель проводили ИК-спектральный анализ УДА. Определяли химическую активность частиц и наличие активных групп на их поверхности. Обна-

ружены полосы поглощения при волновом числе  $\nu = 482,2 \text{ см}^{-1}$ , что говорит о наличии огнеупорного остатка, который образуется при синтезе наночастиц (рис. 4). Полосы поглощения в диапазоне  $\nu = 914,26...972,12 \text{ см}^{-1}$  свидетельствуют о валентных колебаниях связей  $-C-C-$ ,  $-C-N-$ ,  $-C-O-$  и наличии аминогрупп ( $CH_2-NH_2$ ,  $CH_2-NH-CH_2$ ,  $(CH_2)_3N$ ). Полоса поглощения при  $\nu = 1122,57 \text{ см}^{-1}$  указывает на наличие на поверхности групп  $-C-O-C-$ . В соответствии с исследованиями [16, 17, 20, 21] полоса поглощения при  $\nu = 1253,73 \text{ см}^{-1}$  описывает колебания алмазной решетки. Следует отметить, что вследствие наложения полос поглощения в интервале  $\nu = 1190...2000 \text{ см}^{-1}$  идентифицировать наличие связей не удалось. Вместе с тем анализ работ [16, 17] позволяет констатировать, что полосы поглощения в диапазоне  $\nu = 1190...2000 \text{ см}^{-1}$  описывают колебания связей  $-C-O-C-$ ,  $-CO-O-CO-$  и валентные колебания связей  $C-C$ .

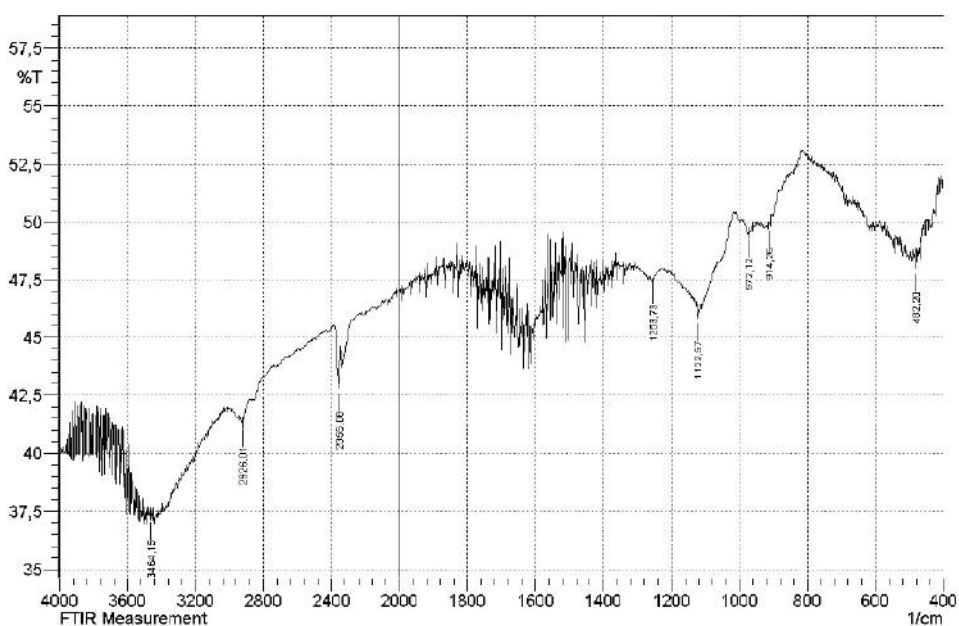


Рис. 4. Спектр УДА при  $\nu = 400...4000 \text{ см}^{-1}$ .

Полоса поглощения при  $\nu = 2355,08 \text{ см}^{-1}$  характерна для связей  $-C\equiv N$ , в то время как при  $\nu = 2926,01 \text{ см}^{-1}$  она указывает на наличие группы  $-H$  при  $sp^3$ -атоме углерода [17]. Интенсивная полоса поглощения при  $\nu = 3436,15 \text{ см}^{-1}$  обусловлена колебаниями атомов водорода в гидроксильных группах адсорбированных на поверхности алмазных частиц воды.

Таким образом, ИК-спектральный анализ частиц УДА позволяет выявить большое количество связей на поверхности наночастиц, способных взаимодействовать с эпоксидным связующим, с образованием пространственной сетки полимера с максимальной степенью сшивания, что подтверждают результаты приведенных выше исследований.

Для выяснения различия между механическими характеристиками эпоксидных нанокмозитов исследовали морфологию поверхности разрушения. Топологию излома КМ при концентрации частиц УДА 0,010...1,0 мас.ч исследовали методом

оптической микроскопии. Изучали поверхность образцов, которая не подвергалась механической обработке. При исследовании фрактограмм излома эпоксидной матрицы отмечалось возникновение напряженного состояния в материале, для которого характерно наличие линий скола на сложном поверхностном рельефе. Установлено, что на поверхности эпоксидной матрицы имеют место кратеры блочной структуры, разделенные широкими линиями скола (рис. 5,а). Сложная топология поверхности косвенно свидетельствует о существенной хрупкости материала. Подтверждением этому является повышенный уровень остаточных напряжений ( $\sigma_{ост} = 1,4$  МПа) – рис. 2.

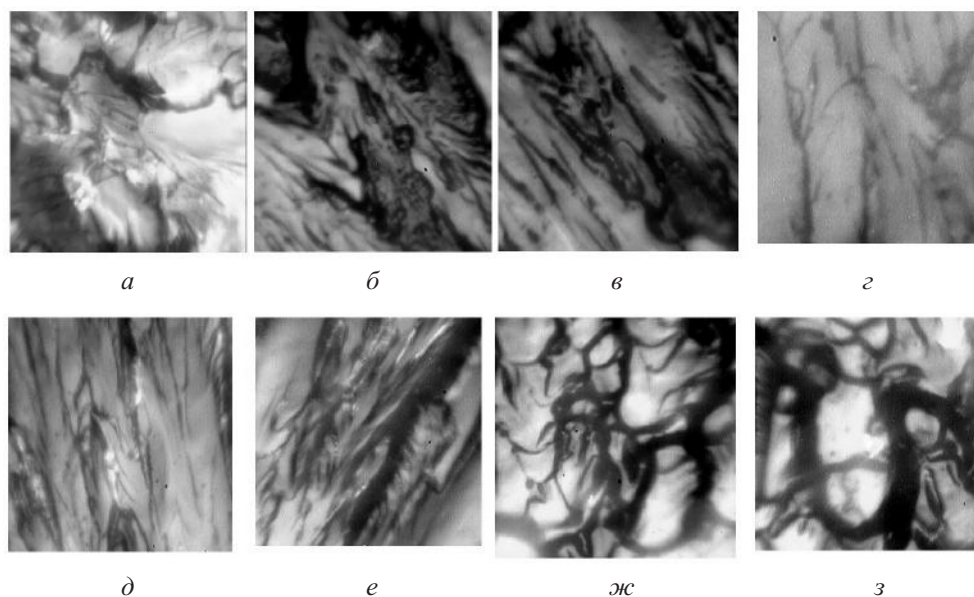


Рис. 5. Топология излома эпоксидной матрицы и КМ, наполненных частицами УДА: а – эпоксидная матрица; б –  $q = 0,01$  мас.ч; в –  $q = 0,025$  мас.ч; г –  $q = 0,05$  мас.ч; д –  $q = 0,075$  мас.ч; е –  $q = 0,1$  мас.ч; ж –  $q = 0,5$  мас.ч; з –  $q = 1,0$  мас.ч (а–ж –  $\times 400$ ; з –  $\times 600$ ).

Анализ фрактограмм излома КМ (рис. 5,б) при  $q = 0,01$  мас.ч указывает на наличие прямых линий скола, которые свидетельствуют о равномерном распределении напряжений в материале. Подобная топология излома обнаружена также при  $q = 0,025$  мас.ч (рис. 5,в). При такой концентрации частиц УДА уровень остаточных напряжений аналогичен таковому, приведенному на рис. 2 (кривая 2). Отсутствие широких линий скола на поверхности излома КМ при  $q = 0,05$  мас.ч говорит об их повышенных прочностных характеристиках вследствие максимально уплотненной пространственной сетки, рельеф поверхности излома которой является пологим без видимых включений (рис. 5,г). Вышеприведенные выводы хорошо согласуются с результатами исследования физико-механических свойств КМ. Анализ топологии поверхности излома материала при  $q = 0,075$  и  $0,1$  мас.ч (рис. 5,д,е) позволяет выявить рифленую поверхность, что свидетельствует о незначительной вязкости КМ. При  $q = 0,5$  и  $1,0$  мас.ч наблюдаются широкие разветвленные линии скола, что указывает на возникновение напряженного состояния в материале (рис. 5,ж,з). Следовательно, использовать такие КМ нецелесообразно, поскольку возникает возможность быстрого растрескивания и отслаивания. Для дальнейшего их использования необходимо провести дополнительные исследования с учетом условий эксплуатации.

## Выводы

1. Определена оптимальная концентрация ультрадисперсного алмаза в КМ с повышенными прочностными свойствами, составляющая 0,05 мас.ч на 100 мас.ч олигомера ЭД-20. Для такого материала предел прочности при изгибе  $\sigma_{\text{изг}} = 73,1$  МПа, остаточные напряжения  $\sigma_{\text{ост}} = 1,04$  МПа, модуль упругости при изгибе  $E = 3,2$  ГПа, теплостойкость по Мартенсу  $T = 341$  К.

2. С помощью ИК-спектрального анализа установлена химическая активность поверхности частиц ультрадисперсного алмаза, которая характеризуется наличием аминогрупп  $-C-C-$ ,  $-C-N-$ ,  $-C-O-$ ,  $-C-O-C-$ ,  $-CO-O-CO-$ ,  $-C\equiv N$  и группы  $-H$  при  $sp^3$ -атоме углерода. Полученные результаты свидетельствуют об активности наполнителя при сшивании эпоксидных КМ, что приводит к повышению предела прочности.

3. Методом оптической микроскопии исследована поверхность излома КМ. Показано, что в материалах при  $q = 0,05$  мас.ч на 100 мас.ч олигомера ЭД-20 в рельефе поверхности излома отсутствуют включения. Поэтому такой материал имеет повышенные механические характеристики.

## Резюме

Досліджено механічні характеристики епоксидних нанокompозитів із частинками ультрадисперсного алмазу як наповнювача. Показано, що додавання частинок ультрадисперсного алмазу в концентрації 0,05 мас.ч на 100 мас.ч епоксидного зв'язуючого максимально збільшує границю міцності при згині і зменшує залишкові напруження в композиті. Окрім того, збільшується модуль пружності композиційного матеріалу. Методом ІК-спектрального аналізу встановлено хімічну активність поверхні частинок нанонаповнювача, яка забезпечує при зшиванні епоксидних композиційних матеріалів підвищені фізико-механічні властивості. Поверхню злому нанокompозитів досліджено методом оптичної мікроскопії. На основі аналізу топології злому епоксидних наноматеріалів виявлено упорядковану структуру без видимих включень, що свідчить про максимальну ступінь зшивання композиційних матеріалів при концентрації ультрадисперсного алмазу 0,05 мас.ч. Рівномірний розподіл напружень в об'ємі досліджуваних матеріалів говорить про термодинамічну рівновагу в системах після зшивання.

1. *Conradi M., Kocijan A., Zorko M., and Verpoest I.* Damage resistance and anticorrosion properties of nanosilica-filled epoxy-resin composite coatings // *Prog. Org. Coat.* – 2015. – **80**. – P. 20–26.
2. *Букетов А. В., Стухляк П. Д., Добротвор І. Г. та ін.* Вплив природи наповнювачів і ультрафіолетового опромінення на механічні властивості епоксикompозитних покриттів // *Пробл. прочності.* – 2009. – № 4. – С. 117–123.
3. *Buketov A., Maruschak P., Sapronov O., et al.* Investigation of thermophysical properties of epoxy nanocomposites // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2016. – **628**. – P. 167–179.
4. *Букетов А. В., Сапронов О. О., Алексенко В. Л.* Епоксидні нанокompозити. – Херсон: ХДМА, 2015. – 184 с.
5. *Chan Mo-lin, Lau Kin-Tak, Wong Tsun-tat, et al.* Mechanism of reinforcement in a nanoclay/polymer composite // *Compos. Part B - Eng.* – 2011. – **42**, No. 6. – P. 1708–1712.
6. *Spitalsky Z., Kromka A., Matejka L., et al.* Effect of nanodiamond particles on properties of epoxy composites // *Adv. Compos. Lett.* – 2008. – **17**, No. 1. – P. 29–34.



7. Roy S., Mitra K., Desai C., et al. Detonation nanodiamonds and carbon nanotubes as reinforcements in epoxycomposites – A comparative study // J. Nanotechnol. Eng. Med. – 2013. – 4, No. 1. – doi: 10.1115/1.4024663.
8. Bilogurova L. and Shevtsova M. Investigation of the improvement of the physical and mechanical properties of polymer composite materials with nano-sized // Materialwiss. Werkst. – 2009. – 40, No. 4. – P. 331–333.
9. Ayatollahi M. R., Alishahi E., Doagou-R S., and Shadlou S. Tribological and mechanical properties of low content nanodiamond/epoxy nanocomposites // Compos. Part B - Eng. – 2012. – 43, No. 8. – P. 3425–3430.
10. Ayatollahi M. R., Alishahi E., and Shadlou S. Mechanical behavior of nanodiamond/epoxy nanocomposites // Int. J. Fracture. – 2011. – 170, No. 1. – P. 95–100.
11. Rakha S. A., Ali N., Haleem Y. A., et al. Comparison of mechanical properties of acid and UV ozone treated nanodiamond epoxy nanocomposites // J. Mater. Sci. Technol. – 2014. – 30, No. 8. – P. 753–758.
12. Zhai Yu-Jun, Wang Zhi-Cai, Huang Wei, et al. Improved mechanical properties of epoxy reinforced by low content nanodiamond powder // Mater. Sci. Eng. A - Struct. – 2011. – 528, No. 24. – P. 7295–7300.
13. Neitzel I., Mochalin V., Knocek I., et al. Mechanical properties of epoxy composites with high contents of nanodiamond // Compos. Sci. Technol. – 2011. – 71, No. 5. – P. 710–716.
14. Ozawa M., Inaguma M., Takahashi M., et al. Preparation and behavior of brownish, clear nanodiamond colloids // Adv. Mater. – 2007. – 19, No. 9. – P. 1201–1206.
15. d'Almeida J. R. M., Monteiro S. N., Menezes G. W., and Rodriguez R. J. S. Diamond-epoxy composites // J. Reinf. Plast. Comp. – 2007. – 26, No. 3. – P. 321–330.
16. Shergold H. L. and Hartley C. J. The surface chemistry of diamond // Int. J. Miner. Process. – 1982. – 9, No. 3. – P. 219–233.
17. Vidali G., Cole M. W., Weinberg W. H., and Steele W. H. Helium as a probe of the {111} surface of diamond // Phys. Rev. Lett. – 1983. – 51, No. 2. – P. 118–121.
18. Corcoran E. M. Determining stresses in organic coating using plate beam deflection // J. Paint Technol. – 1969. – 41, No. 538. – P. 635–640.
19. Morimune S., Kotera M., Nishino T., et al. Poly(vinyl alcohol) nanocomposites with nanodiamond // Macromolecules. – 2011. – 44, No. 11. – P. 4415–4421.
20. Кулакова И. И., Тарасевич Б. Н., Руденко А. П. и др. Природа и ИК-спектральные характеристики химически модифицированных ультрадисперсных алмазов // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. – 1993. – № 5. – С. 506–510.
21. Белами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. – М.: Изд-во иностр. л-ры, 1963. – 590 с.

Поступила 31. 05. 2016