

## ТЕРМОСТІЙКІСТЬ КОМПОЗИТІВ ЕПОКСИДНОЇ СМОЛИ З НАНОГРАФЕНОМ МОДИФІКОВАНИМ ДІОКСИДОМ ТИТАНУ

Н.В. Сігарьова, О.В. Місчанчук, Б.М. Горелов

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України  
вул. Генерала Наумова, 17, Київ 03164, Україна,  
microft2@ukr.net

Проаналізовано вплив електронної підсистеми частинок нанографену модифікованих наночастинками діоксиду титану на терморуїнування полімерної матриці. Варіація провідності модифікаторів дозволяла варіювати вплив металеві електронної системи графену на термодеструкцію шляхом послаблення її впливу через передачу енергії електронній підсистемі скрізь напівпровідникову плівку анатазу та виключення її впливу на термодеструкцію через непрозорий для передачі енергії в електронну підсистему широкозонний діелектрик  $TiO_2$  рутилової форми. Нанесення таких плівок не впливає на теплові процеси, в яких задіяна фононні підсистеми полімеру, графену та кристалічних модифікаторів.

Методом термопрограмованої десорбційної мас-спектрометрії досліджено термодеструкцію гібридних композитів епоксидної смоли з графеном, а саме вплив модифікації поверхні частинок багатошарового графену наночастинками пірогенного діоксиду титану (анатазної та рутилової форм) на термостійкість гібридних епоксикомпозитів у температурному інтервалі 40 – 800 °С. Визначені енергії активації  $E_d$  деструкції атомних фрагментів полімерної структури з величиною  $m/z$  в інтервалі 16 - 140 D.

Встановлено, що термодеструкція фрагментів полімерної структури композитів епоксидної смоли з графеном, модифікованим анатазною та рутиловою формами діоксиду титану визначається особливостями теплового транспорту на міжфазних границях полімер – модифікатор. Модифікація частинок графену анатазною формою діоксиду титану приводить до посилення термостійкості полімерних ланцюгів та поперечних зв'язків в епоксикомпозитах у всьому діапазоні значень  $m/z$  десорбованих фрагментів. Наповнення смоли частинками графену покритих рутильною формою  $TiO_2$  практично не впливає на інтенсивність термодеструкції матриці композитів. Значення  $E_d$  різних фрагментів деструкції в композитах з немодифікованим та модифікованим графеном знаходяться в межах 50 – 130 кДж/моль. Величина  $E_d$  росте на 5 – 10 кДж/моль за наповнення смоли наночастинками графену, тоді як покриття частинок діоксидом титану анатазної та рутильної фаз практично не змінює величину  $E_d$  переважної більшості фрагментів.

**Ключові слова:** епоксидна смола, термостійкість, діоксид титану, полімерний композит, нанографен, енергія активації

## Вступ

Перші гібридні матеріали винайшли ще в стародавньому світі, де їх використовували в будівництві, виготовленні кераміки та медицині. З того часу кількість створених нових матеріалів та сфери їх застосування істотно розширились. При цьому інтенсифікація практичного використання гібридних матеріалів в новітніх технологічних рішеннях, наукових досліджень експлуатаційних параметрів та можливостей їх поліпшення є пріоритетним напрямком сучасного матеріалознавства.

Гібридні композиційні матеріали мають широкі перспективи науково-технічного використання, оскільки шляхом варіювання складу, вмісту та модифікації поверхні складових компонентів їм можна надавати задані експлуатаційні параметри та очікувані фізико-хімічні властивості. Зокрема, модифікація поверхні частинок вуглецевих наноматеріалів діоксидом титану дозволяє варіювати електричні, оптичні та теплові характеристики полімерних композитів. Вуглецеві матеріали, такі як нанотрубки, нанографен мають високі провідність, теплопровідність, механічні параметри. Проте модифікація їх поверхні фотоактивним діоксидом титану надає їм гібридній формі додаткові оптичні, фотокаталітичні та теплові властивості [1 – 4]. Крім того, діоксид титану має дві структурно близькі фазові форми – анатазу та рутилу, які відрізняються будовою електронних зон і, відповідно, провідністю [5], тому на міжфазній границі вуглецевий наповнювач – полімер, шляхом модифікації поверхні наповнювача різними фазовими формами діоксиду титану можна варіювати потенційний енергетичний бар'єр для електронного та фононного транспортів та поширення тепла в полімерній матриці [6, 7].

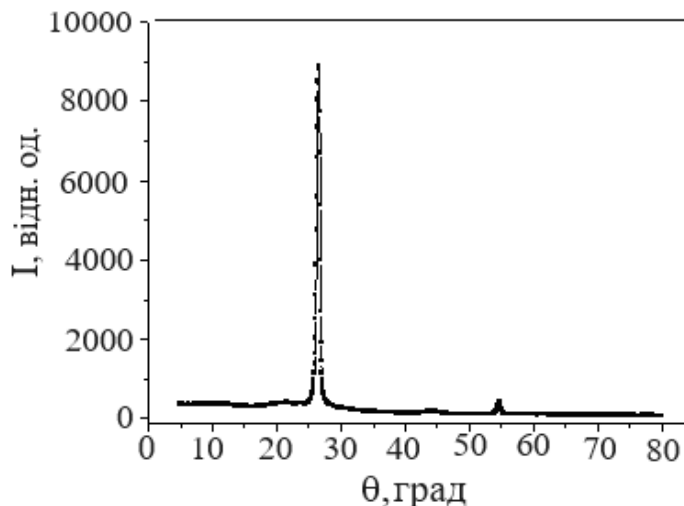
Дана робота сфокусована на виявленні впливу енергетичної будови міжфазної границі на термостійкість полімерного нанокompозиту. В якості матриці композиту використали широкоживану епоксидну смолу [8], в ролі наповнювача застосували наночастинки нанографену, які характеризуються високими провідністю та теплопровідністю [9]. Величину потенційного поверхневого бар'єру варіювали шляхом модифікації поверхні наночастинок графену покриттям значно меншими за розміром частинками різною концентрацією діоксиду титану. Крім того, модифікатором були покриття поверхні частинок графену діоксидом титану анатазної та рутильної форм. Основні дослідження виконані методом температурно програмованої десорбційної мас-спектрометрії [10].

## Об'єкти досліджень та методи експерименту

Об'єктами досліджень були композити епоксидної смоли з частинками немодифікованого нанографену та модифікованого наночастинками діоксиду титану. Комерційно доступна CHS-EPOXY 520 (Чеська Республіка) епоксидна смола DGEBA з вмістом епоксидних груп  $5,21 \times 5,50$  кг/моль, епоксидна еквівалентна маса  $182 \times 192$  г/моль використана як чиста смола. Як затверджувач використали комерційний диметилетилен (DETA). Масове співвідношення епоксиду та отверджувача підтримувалося постійним на рівні 7:1.

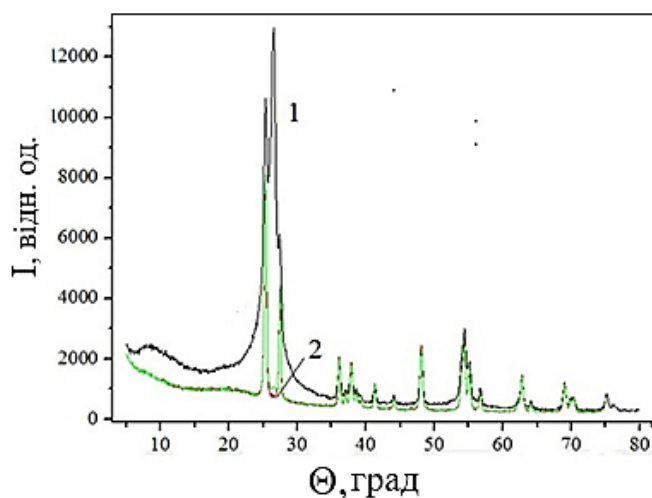
Багатошарові частинки графену отримали з пластівців терморозширеного графіту українського виробництва за допомогою електрохімічної методики, описаної Хіа та ін. [11]. Для запобігання окиснення отриманого матеріалу до нанесення модифікаторів його зберігали у вигляді суспензії. Частинки багатошарового графену мали розміри в базисній площині близько  $5 \times 5$  мкм, товщину 50 нм з числом шарів біля 70 та величиною питомої поверхні  $S_f \approx 790$  м<sup>2</sup>/г. Величину  $S_f \approx 740$  м<sup>2</sup>/г визначили за вимірами кількості фізично адсорбованого газоподібного азоту з ізотерм адсорбції-десорбції за стандартним методом BET [12].

Рентгеноструктурний аналіз показав, що нанопластинки містять шари графену (рис. 1).



**Рис. 1.** Рентгеноструктурний аналіз синтезованого графену

Для модифікації частинок графену використали наночастинки пірогенного діоксиду титану двох фазових станів: анатазу та рутилу. Частинок анатазу мали середній розмір  $\sim 8,0$  нм та питому поверхню  $\sim 150$  м<sup>2</sup>/г, для частинок рутилу  $S_f \approx 40$  м<sup>2</sup>/г, і середній розмір становив  $\sim 24$  нм. Вміст графену в композитах був 0.5 %, 1.0 % та 2.0 %, тоді як вміст за масою TiO<sub>2</sub> змінювали в межах 0.5 %, 1,0 % та 5.0 %, що дозволяло міняти площу покриття від частково покритих частинок графену до повністю покритих. Для модифікації в полі ультразвуку готували однорідну суспензію в етанолі смоли з заданим вмістом частинок графену та TiO<sub>2</sub>. Потім в вакуумі видаляли етанол та продовжували ультразвукову обробку. Після додавання в суміш затверджувача подальша полімеризація суміші проведена при кімнатній температурі протягом 72 годин. Рентгеноструктурний аналіз підтвердив наявність TiO<sub>2</sub> покриття на поверхні нанографену (рис. 2).



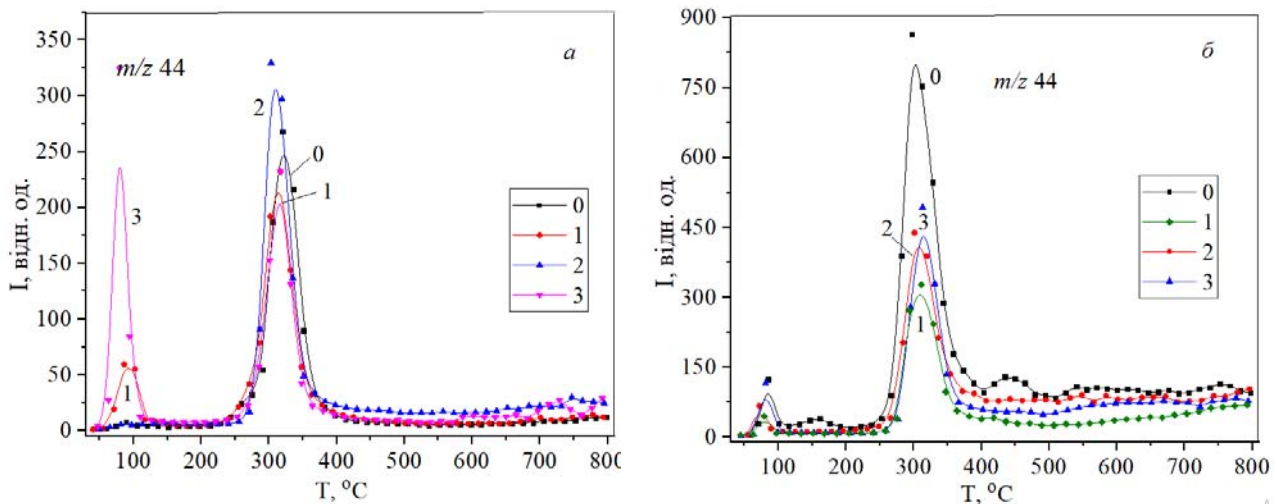
**Рис. 2.** Рентгеноструктурний аналіз зразків нанографену модифікованого частинками TiO<sub>2</sub> (1) та частинок TiO<sub>2</sub>

Модифікація поверхні діелектричним рутилом та напівпровідником з дірковою провідністю анатазом дозволяла варіювати енергетичний бар'єр на міжфазній границі графен-епоксидний полімер [7]. В випадку покриття графену рутилом між полімером та графеном утворювали діелектричний бар'єр  $\sim 3,1$  eV [1], який блокував електронний транспорт тепла між полімером та покриттям і не впливав на фононний транспорт тепла на міжфазній границі. При нанесенні анатазового покриття на міжфазній границі утворювався бар'єр з акцепторними рівнями в забороненій зоні, який дозволяв перенос тепла електронами та фононами між полімером та графеном.

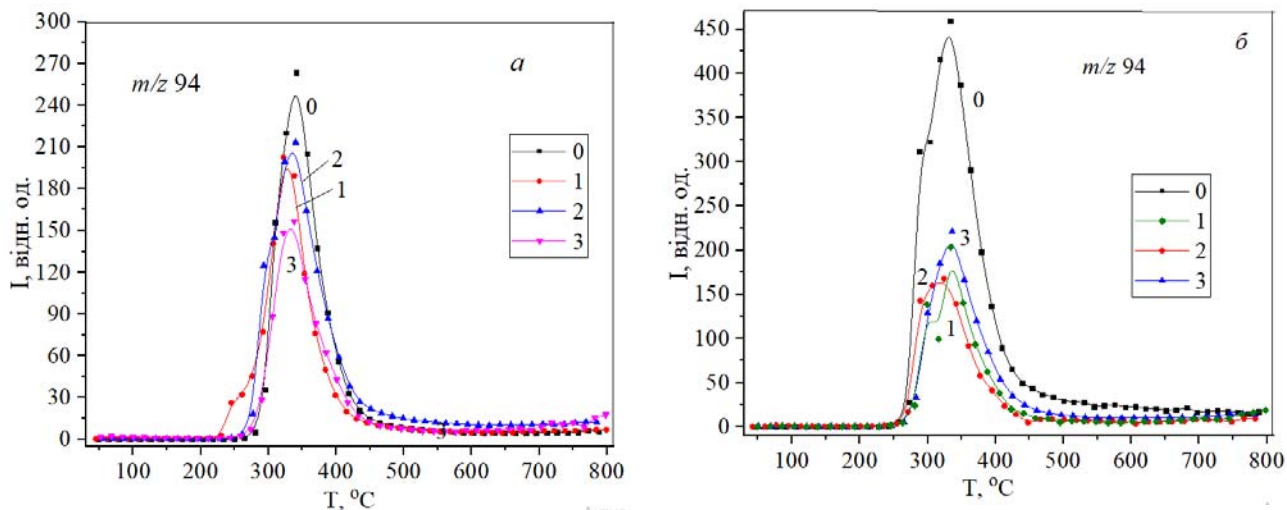
Дослідження термостійкості гібридних композитів виконані методом термопрограмованої десорбційної мас-спектрометрії в інтервалі температур 35 – 900 °C і реєстрацією продуктів деструкції в інтервалі  $m/z$  15 – 180 ( $m$  – маса,  $z$  – заряд іона) [10].

### Експериментальні результати та їх аналіз

Десорбційні криві атомних фрагментів полімерних ланцюгів епоксидної смоли наповненої частинками нанографену, модифікованого анатазною та рутиловою формами діоксиду титану, таких як епоксигруп з  $m/z$  44 (COO), та бензольних кілець з  $m/z$  94 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH) наведені на рисунках 3 та 4. З рисунків видно, що основна маса полімерної структури смоли та її композитів розкладається в інтервалі температур 270 – 450 °C. Отже, наповнення смоли частинками графену, модифікованого TiO<sub>2</sub> в рутильній та анатазній фазах не впливає на температурний інтервал деструкції макромолекули. Крім того, наповнення смоли частинками графену, модифікованих діелектричним покриттям діоксиду титану, слабо впливає на інтенсивність деструкції фрагментів полімерних ланцюгів, зокрема, епоксидних груп та бензольних кілець.



**Рис. 3.** Термодесорбційні криві фрагментів деструкції епоксидних груп COO вихідної смоли (0) та її нанокомпозитів наповнених частинками а) 1,0% графену (G) покритого рутилом 5,0% (1), 1,0% (2) та 0,5% G покритого 1,0% рутилу (3) та б) 1,0% G покритого 5,0 % (1) та 0,5% (2) анатазу та 0,5% G покритого 1,0% рутилу (3)



**Рис. 4.** Термодесорбційні криві фрагментів деструкції з бензольним кільцем ( $C_6H_5OH$ ) вихідної смоли (0) та її нанокompозитів наповнених частинками а) 1,0% графену (G) покритого рутилом 5,0% (1), 1,0% (2) та 0,5% G покритого 1,0% рутилу (3) та б) 1,0% G покритого 5,0 % (1) та 0,5% (2) анатазу та 0,5% G покритого 1,0% рутилу (3)

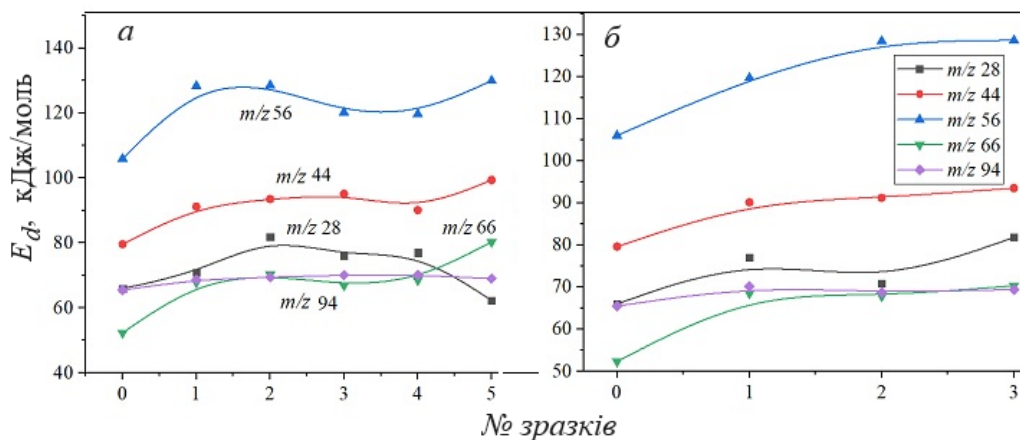
З іншого боку, ефект покриття графену провідною формою діоксиду титану виявляється в істотному послабленні інтенсивності деструкції фрагментів з  $m/z$  28 та 94 (рис. 3 та 4). При цьому, вплив величини покриття на інтенсивність деструкції гібридних композитів з графеном модифікованим обома формами  $TiO_2$  не виявляється. Отже, різниця в електронній структурі міжфазних границь веде до послаблення інтенсивності деструкції полімерної матриці в композитах, де міжфазна границя не блокує електронний транспорт.

Слід відзначити, різна поведінка інтенсивності деструкції може бути обумовлена зміною енергії активації деструкції  $E_d$  атомних фрагментів в гібридних композитах з різними наповнювачами. Значення  $E_d$  отримані з формули Поляні - Вігнера

$$E_d = \ln(\Theta_1/\Theta_2) RT_1T_2/(T_1 - T_2), \quad (1)$$

де  $T_1$  і  $T_2$  – температурний інтервал ширини піку десорбції на половині висоти,  $\Theta_1$  і  $\Theta_2$  – площі під кривими десорбції, що відповідають кількості речовини, що залишилася після досягнення температур  $T_1$  і  $T_2$ .

Значення  $E_d$  різних фрагментів деструкції в композитах з немодифікованим та модифікованим графеном знаходяться в межах 50 – 130 кДж/моль, які є типовими для епоксидних композитів [13] та наведені на рисунках (рис. 5, а та 5, б). На горизонтальній вісі рисунків цифри позначають досліджені зразки. Для порівняння наведені значення  $E_d$  в композитах епоксидної смоли з немодифікованими частинками графену. З рисунків видно, що величина  $E_d$  росте на 5 – 10 кДж/моль за наповнення смоли наночастинками графену, тоді як покриття частинок діоксидом титану анатазної та рутильної фаз практично не змінює величину  $E_d$  переважної більшості фрагментів.



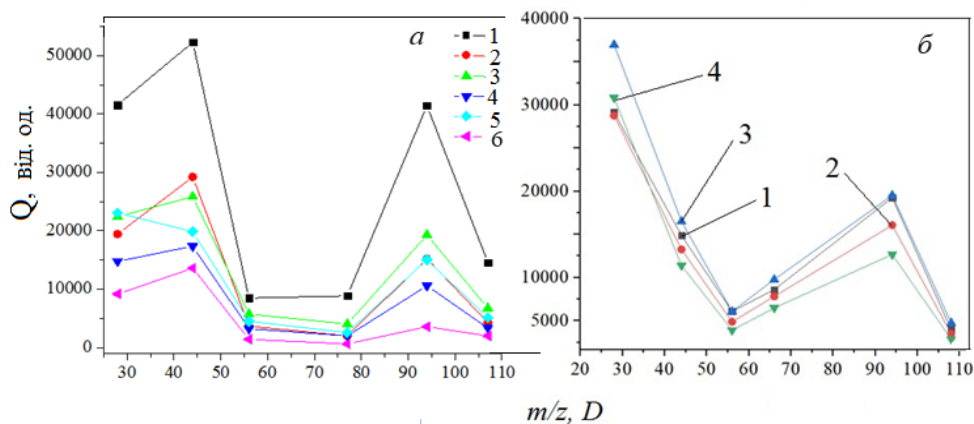
**Рис. 5.** На рисунку наведенні значення енергії активації деструкції фрагментів структури епоксидної смоли (0) та її композитів з вихідним графеном (1) та графеном покритим анатазом (а), складу: 0,5% Gr + 1% TiO<sub>2</sub> (2), 1% Gr+0,5% TiO<sub>2</sub> (3) і 1% Gr+1,0% TiO<sub>2</sub> (4), 1% Gr + 5,0% TiO<sub>2</sub> (5); та частинками рутилу (б): складу 0,5% Gr + 1% TiO<sub>2</sub> (1), 1% Gr+0,5% TiO<sub>2</sub> (2) і 1% Gr+1,0% TiO<sub>2</sub> (3).

Отже, поведінка термодеструкції атомних фрагментів полімерної структури композитів епоксидної смоли з графеном модифікованим анатазною та рутиловою формами діоксиду титану визначається особливостями теплового транспорту на міжфазних границях полімер – модифікатор. Для встановлення впливу електронного транспорту на термодеструкцію атомних фрагментів визначили загальну кількість десорбованих фрагментів з виразу

$$Q_i = \int_{T_1}^{T_2} I(T) dt, \quad (2)$$

де  $Q_i$  – загальна кількість десорбованого  $i$ -го продукту,  $I$  – інтенсивність його десорбції,  $T_1$  та  $T_2$  – температурні межі десорбції основної маси продукту.

Залежності  $Q_i(m/z)$  від атомної маси десорбованих продуктів наведена на рисунку 6.



**Рис. 6.** Залежності кількості десорбованих атомних фрагментів полімерної маси продукту для епоксикомпозитів з графеном модифікованим анатазом (а) та рутилом (б). Склад частинок наповнювачів: 1 – вихідна смола, 2 – 0,5% TiO<sub>2</sub>+1% Gr, 3 – 1% TiO<sub>2</sub>+1% Gr, 4 – 5 % TiO<sub>2</sub>+1% Gr, 5 – 1% TiO<sub>2</sub> + 0,5% Gr та 6 – 1% TiO<sub>2</sub>+2% Gr.

Аналіз залежностей  $Q_i (m/z)$  свідчить, що модифікація частинок графену анатазною формою діоксиду титану приводить до посилення термостійкості полімерних ланцюгів та поперечних зв'язків в епоксикомпозитах з частинками графену покритих анатазом у всьому діапазоні значень  $m/z$  десорбованих фрагментів. При цьому із збільшенням товщини анатазного покриття ефект посилення міцності структури росте. З іншого боку, наповнення смоли частинками графену покритих рутильною формою  $TiO_2$  практично не впливає на інтенсивність термодеструкції матриці композитів з частинками графену покритих рутилом. Характер деструкції полімерної структури та  $Q_i (m/z)$  в композитах з рутильним покриттям частинок графену не відрізняється від поведінки  $Q_i (m/z)$  для вихідної смоли. Отже, посилення термостійкості композитів з частинками графену покритих анатазом обумовлене участю електронної підсистеми графену у терморуїнуванні полімерної структури епоксидної макромолекули. Послаблення терморуїнування матриці композитів, очевидно, реалізується за рахунок відбору теплової енергії електронами та зменшення кінетичної енергії коливань атомів, яка витрачається на руйнацію міжатомних зв'язків в полімерній структурі. Блокування електронних теплових потоків на міжфазній границі не змінює температурний механізм руйнації міжатомних зв'язків полімерної структури.

## Висновки

Оптимізовані умови синтезу гібридних полімерних нанокомпозитів з частинками графену покритих наночастинками діоксиду титану у двох фазах: провідного анатазу та діелектричного рутилу за їх вмісту до 5%. Методом рентгеноструктурного аналізу підтверджено формування покриття діоксиду титану на поверхні наночастинок графену. Розроблена концепція блокування електронного теплового потоку в полімерних ланцюгах за рахунок створення діелектричної щільності різної величини на міжфазній границі графен - епоксиполімер, прошарком покриття діоксиду титану у анатазній та рутильовій фазах.

Методом термопрограмованої десорбційної мас-спектрометрії отримані десорбційні криві вихідної смоли та її композитів з немодифікованим графеном та графеном, покритим шаром анатазу або рутилу у температурному інтервалі 40 – 800 °С. Визначені енергії активації деструкції атомних фрагментів полімерної структури з величиною  $m/z$  в інтервалі 16 – 140 D.

Встановлено, що покриття поверхні графену анатазом послаблює деструкцію атомних фрагментів епоксидної смоли, тоді як покриття рутилом не впливає на термостійкість композитів, яка не відрізняється від термостійкості вихідної смоли. Відсутність впливу на поведінку термодеструкції обумовлена блокуванням участі електронної підсистеми графену у тепловому транспорті через міжфазну границю рутил - полімер. Посилення термостійкості полімерної матриці зумовлено відбором теплової енергії з полімерної структури електронним потоком та дисипацією енергії у фононну підсистему графенових частинок.

## Література

1. Zhao Y., Li C., Liu X., et al. Synthesis and optical properties of  $TiO_2$  nanoparticles // Mater. Lett. – 2007. – V. 61. – P. 79 – 83.
2. Зайнуллина В.М., Жуков В.П., Красильников В.Н., М.Ю. Янченко, Л.Ю. Булдакова, Е.В. Поляков. Электронная структура, оптические и фотокаталитические свойства анатаза, и фотокаталитические свойства анатаза, допированного ванадием и углеродом // Физика твердого тела. –2010. – Т. 52, №2. – С. 253 – 261.
3. Carp O., Huisman C.L. and Reller A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide // Progress in Solid State Chemistry. – 2004. –V. 32, N 1-2. – P. 33 – 177.

4. Aricò A.S., Bruce P., Scrosati B., Tarascon J.-M., Van Schalkwijk W. Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices // *Nat. Mater.* – 2005. – V. 4. – P. 366 – 377. <https://doi.org/10.1038/nmat1368>.
5. Diebold U. The surface science of titanium dioxide // *Surface Science Reports.* – 2003. – V. 48, N. 5-8. – P. 53 – 229. [https://doi.org/10.1016/S0167-5729\(02\)00100-0](https://doi.org/10.1016/S0167-5729(02)00100-0).
6. Sowards K., Medina H. Hierarchical enhanced surface area structures and their associated with Titania // *Applied Materials Today.* – 2023. – V. 35. – P. 101962. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2023.101962>
7. Rajendera G, Kumarb J., Giri P.K. Interfacial charge transfer in oxygen deficient TiO<sub>2</sub>-graphene quantum dot hybrid and its influence on the enhanced visible light photocatalysis // *Applied Catalysis B: Environmental.* – 2018. – V. 224. – P. 960 – 972. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.11.042>.
8. Shundo A., Yamamoto S., Tanaka K. Network formation and physical properties of epoxy resins for future practical applications // *JACS Au.* – 2022. – V. 2, N.7. – P. 1522 – 1542. <https://doi.org/10.1021/jacsau.2c00120>.
9. Urade A.R., Lahiri I., Suresh K.S. Graphene properties, synthesis and applications: A Review // *JOM.* – 2023. – V. 75. – P. 14 – 630.
10. Pokrovskiy V.A. Temperature-programmed desorption mass spectrometry // *J. Therm. Anal. and Calorimetry.* – 2000. – V. 62. – P. 407 – 415.
11. Xia Z.Y, Pezzini S., Treossi E., Giambastiani G., Corticelli F., Morandi V., Zanelli A., Bellani V, Palermo V. The exfoliation of graphene in liquids by electrochemical, chemical, and sonication -assisted techniques: a nanoscale study // *Adv. Funct. Mater.* – 2013. – V. 23. – P. 4684 – 4693.
12. Gregg S.J., Sing K.S.W. Adsorption, Surface Area and Porosity // Academic Press, London, New York. 1982. – 386 p.
13. Gorelov B.M., Mischanchuk O.V., Sigareva N.V., Shulga S.V., Gorb A.M., Polovina O.I., Yukhymchuk V.O. Structural and dipole-relaxation processes in epoxy-multilayer graphene composites with low filler content. – *Polymers.* – 2021. – V. 13. – Iss. 19. – P. 3360 – 3383. <https://doi.org/10.3390/polym13193360> .

## References

1. Zhao Y., Li C., Liu X., et al. Synthesis and optical properties of TiO<sub>2</sub> nanoparticles // *Mater. Lett.* 2007. **61**: 79.
2. Zainullina V. M., Zhukov V.P., Krasil'nikov V.N., Yanchenko M.Yu., Buldakova L.Yu. and Polyakov E.V. Electronic structure and the optical and photocatalytic properties of anatase doped with vanadium and carbon. *Physics of the Solid State.* 2010. **52**(2): 253. [in Russian].
3. Carp O., Huisman C.L. and Reller A. Photoinduced Reactivity of Titanium Dioxide. *Progress in Solid State Chemistry.* 2004. **32**(1-2): 33.
4. Aricò A.S., Bruce P., Scrosati B., Tarascon J.-M., Van Schalkwijk W. Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices. *Nat. Mater.* 2005. **4**: 366. <https://doi.org/10.1038/nmat1368>.
5. Diebold U. The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports.* 2003. **48**(5-8): 53. [https://doi.org/10.1016/S0167-5729\(02\)00100-0](https://doi.org/10.1016/S0167-5729(02)00100-0).
6. Sowards K., Medina H. Hierarchical enhanced surface area structures and their associated with Titania. *Applied Materials Today.* 2023. **35**: 101962. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2023.101962>.



7. Rajendera G, Kumarb J., Giri P.K. Interfacial charge transfer in oxygen deficient TiO<sub>2</sub>-graphene quantum dot hybrid and its influence on the enhanced visible light photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2018. **224**: 960. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.11.042>
8. Shundo A., Yamamoto S., Tanaka K. Network formation and physical properties of epoxy resins for future practical applications. *JACS Au*. 2022. **2**(7): 1522. <https://doi.org/10.1021/jacsau.2c00120>.
9. Urade A.R., Lahiri I., Suresh K.S. Graphene properties, synthesis and applications: A Review. *JOM*. 2023. **75**: 14.
10. Pokrovskiy V.A. Temperature-programmed desorption mass spectrometry. *J. Therm. Anal. and Calorimetry*. 2000.**62**: 407.
11. Xia Z.Y, Pezzini S., Treossi E., Giambastiani G., Corticelli F., Morandi V., Zanelli A., Bellani V, Palermo V. The exfoliation of graphene in liquids by electrochemical, chemical, and sonication -assisted techniques: a nanoscale study. *Adv. Funct. Mater*. 2013. **23**: 4684.
12. Gregg S.J., Sing K.S.W. *Adsorption, Surface Area and Porosity* (Academic Press, London, New York. 1982).
13. Gorelov B.M., Mischanchuk O.V., Sigareva N.V., Shulga S.V., Gorb A.M., Polovina O.I., Yukhymchuk V.O. Structural and dipole-relaxation processes in epoxy-multilayer graphene composites with low filler content. *Polymers*. 2021. **13**(19): 3360. <https://doi.org/10.3390/polym13193360> .

## **THERMAL RESISTANCE OF EPOXY RESIN COMPOSITES WITH NANOGRAFENE MODIFIED TITANIUM DIOXIDE**

**N.V. Sigareva, O.V. Mischanchuk, B.M. Gorelov**

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine  
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine  
e-mail: [microft2@ukr.net](mailto:microft2@ukr.net)*

*The influence of the electronic subsystem of nanographene particles modified with titanium dioxide nanoparticles on the thermal destruction of the polymer matrix is analyzed. The variation in the conductivity of the modifiers made it possible to vary the effect of the metallic electronic system of graphene on thermal destruction by attenuating its effect through the transfer of energy to the electronic subsystem throughout the semiconductor film of anatase and excluding its effect on thermal destruction through a wide-band TiO<sub>2</sub> dielectric of rutile form, which is opaque for energy transfer to the electronic subsystem. The application of such films does not affect the thermal processes in which the phonon subsystems of polymer, graphene and crystal modifiers are involved.*

*The method of thermally programmable desorption mass spectrometry investigated the thermal destruction of hybrid composites of epoxy resin with graphene, namely the effect of surface modification of multilayer graphene particles by nanoparticles of pyrogenic titanium dioxide (anatase and rutile forms) on the thermal stability of hybrid epoxy composites in the temperature*

range of 40 – 800 °C. The activation energies  $E_a$  of destruction of atomic fragments of the polymer structure with the value  $m/z$  in the range of 16 – 140 D were determined.

It has been established that the thermal destruction of fragments of the polymer structure of epoxy resin composites with graphene modified with anatase and rutile forms of titanium dioxide is determined by the peculiarities of thermal transport at the polymer-modifier interfaces. Modification of graphene particles by the anatase form of titanium dioxide leads to increased thermal stability of polymer chains and cross-links in epoxycomposites in the entire range of  $m/z$  values of desorbed fragments. Filling the resin with graphene particles coated with the rutile form of  $TiO_2$  practically does not affect the intensity of thermal destruction of the composite matrix. The  $E_a$  values of different destruction fragments in composites with unmodified and modified graphene are in the range of 50 – 130 kJ/mol. The value of  $E_a$  increases by 5 – 10 kJ/mol when the resin is filled with graphene nanoparticles, while the coating of particles with titanium dioxide of the anatase and rutile phases practically does not change the value of  $E_d$  of the vast majority of fragments.

**Keywords:** epoxy resin, heat resistance, titanium dioxide, polymer composite, nanographene, activation energy