



В.И. Иржак

Эпоксидные полимеры и нанокompозиты

*65-летию Института и его сотрудникам,
ушедшим и ныне работающим, посвящается*

В.И. Иржак

ЭПОКСИДНЫЕ ПОЛИМЕРЫ И НАНОКОМПОЗИТЫ

Черноголовка

УДК 629.7.015.3
ББК 22.253.3
К 21

В.И. ИРЖАК. ЭПОКСИДНЫЕ ПОЛИМЕРЫ И НАНОКОМПОЗИТЫ
– Черноголовка: «Редакционно-издательский отдел ИПХФ РАН»,
2021. – 319 с. 98 илл., 37 табл., библи. 736.

Монография состоит из двух частей. В первой части изложены номенклатура, структура и свойства эпоксидных олигомеров, методы и кинетика синтеза, структура и свойства эпоксидных полимеров. Во второй части обсуждаются вопросы образования, структуры и свойств наночастиц, проблема их влияния на кинетику формирования, структуру и свойства эпоксидных полимеров. Книга предназначена для студентов старших курсов, магистрантов, аспирантов, научно-педагогических и производственных работников, обучающихся и работающих в области физикохимии и технологии полимеров и полимерных композиционных материалов.

УДК 629.7.015.3
ББК 22.253.3

ISBN 978-5-91845-079-6

© ИПХФ РАН, 2021
© Иржак В. И., 2021

Оглавление

Предисловие	6
ЧАСТЬ I	
ЭПОКСИДНЫЕ ПОЛИМЕРЫ	9
Введение	10
Глава 1. Эпоксидные смолы	11
1.1 Номенклатура эпоксидных смол	11
1.2 Физикохимические особенности строения и свойств эпоксидных олигомеров	18
1.2.1 Ассоциатная структура	18
1.2.2. Реологические и релаксационные свойства.....	21
1.3 Агенты отверждения эпоксидных смол	27
Глава 2. Кинетика процессов отверждения	30
2.1. Аминное отверждение	30
2.1.1. Эффект замещения	32
2.1.2. Поздняя стадия.....	37
2.1.3. Неизотермическое отверждение.....	40
2.2. Ангидридное отверждение	46
2.3. Ионная полимеризация	52
2.4. Гель-точка	57
2.4.1. Поликонденсация.....	57
2.4.2. Полимеризация	69
Глава 3. Структура и свойства эпоксидных полимеров.....	75
3.1. Механические свойства	75
3.2. Релаксационные свойства	84
Заключение	106
Список литературы	107

ЧАСТЬ II

ЭПОКСИДНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ	117
Введение	118
Глава 1. Нанонаполнители	119
1.1. Углеродные наполнители	120
1.1.1. Нанотрубки	120
1.1.1.1. Общая характеристика УНТ	120
1.1.1.2. Пространственное распределение УНТ ..	126
1.1.2. Графит и графен	130
1.1.3. Фуллерены, наноалмазы и квантовые точки ..	136
1.2. Минеральные наполнители	140
1.2.1. Монтмориллонит	141
1.2.2. Галлуазитные нанотрубки	145
1.3. Металлсодержащие наполнители	148
1.3.1. Окислы и соли металлов	148
1.3.2. Синтез металлических наночастиц	151
1.3.2.1. Зарождение МНЧ. Критический зародыш ..	151
1.3.2.2. Вторичные реакции металлических наночастиц	162
1.3.2.2.1. Коалесценция	162
1.3.2.2.2. Оствальдовское созревание	167
1.3.2.2.3. Дижестивное созревание	169
1.3.2.2.4. Влияние адсорбатов на механизм форми- рования металлических наночастиц	179
Глава 2. Синтез нанокompозитов	183
2.1. Влияние углеродных наполнителей на процесс синтеза	183
2.1.1. Углеродные нанотрубки	183
2.1.2. Графен и графит	188
2.1.3. Фуллерены, наноалмазы, квантовые точки	192
2.2. Минеральные наполнители	194

2.3. Окислы металлов и кремния	199
2.4. Металлсодержащие наночастицы, синтезируемые <i>in situ</i>	201
Глава 3. Структура и свойства нанокомпозитов	207
3.1. Структура нанокомпозитов	207
3.1.1. Межфазный слой.....	207
3.1.1.1. Одномерные наночастицы	210
3.1.1.2. Двумерные наночастицы.....	216
3.1.1.3. Трехмерные наночастицы.....	217
3.1.2. Порог перколяции	219
3.1.2.1. Теория исключенного объема	221
3.1.2.2. Аналитическая теория	224
3.2. Свойства нанокомпозитов	231
3.2.1. Механические свойства	231
3.2.1.1. Одномерные наночастицы	232
3.2.1.2. Двумерные наночастицы.....	240
3.2.1.3. Нуль- и трехмерные наночастицы.....	249
3.2.1.4. Композиты с наполнителями двух типов: синергетический эффект.	258
3.2.2. Электрофизические свойства	260
3.2.2.1. Композиты с углеродными наночастицами	260
3.2.2.2. Композиты с металлсодержащими наночастицами	267
3.2.3. Магнитные свойства	277
3.2.4. Термические свойства	280
3.2.5. Трибологические свойства	283
Заключение	289
Список литературы	291

Предисловие

Эта книга является, в определенном смысле, подведением итогов более чем полувековой работы автора «в той области, где успех – не успех» (Н. Коржавин). Первые результаты этой деятельности были суммированы в монографии «Сетчатые полимеры. Синтез, структура, свойства» (1979 г.), написанной совместно с Б.А. Розенбергом и Н.С. Ениколоповым. К сожалению, обоих больше нет, но и в предлагаемой книге внимательный читатель может ощутить их присутствие.

В начале 70-х годов Н.С. Ениколопов в Институте химической физики (Москва) и в филиале Института (Черноголовка) инициировал постановку работ по изучению кинетики и механизма процессов отверждения эпоксидных олигомеров как связующего для стеклопластиков. Параллельно получили развитие исследования топологической структуры сетчатых полимеров и природы стеклообразного состояния.

Примерно с середины девяностых годов прошлого века пристальное внимание стали привлекать полимерные нанокompозиты, применение которых обязано их уникальным свойствам, обусловленным огромной удельной поверхностью и высокой поверхностной энергией наночастиц. Эпоксидные нанокompозиты не стали исключением.

Проблемы, связанные со всеми вышеупомянутыми работами, служат предметом обсуждения в предлагаемой книге. Очевидно, что при этом невозможно ограничиться работами, выполненными с участием автора, без привлечения литературных данных.

К настоящему времени вышло в свет достаточное число монографий, посвящённых эпоксидным полимерам. Например, Чернин И.З., Смехов Ф.М., Жердев Ю.В. «Эпоксидные смолы и композиции» (1982) и Хозин В.Г. «Усиление эпоксидных полимеров» (2004), но в них не нашлось места для композитных материалов. Предлагаемая книга претендует на освещение всех вопросов, связанных с эпоксидными как полимерами, так и матрицами.

Многие положения книги неоднократно обсуждались в соавторстве. Автор не может не сказать слова благодарности всем тем, кто ему содействовал во всех трудах.

В становлении автора как ученого решающую роль сыграл Н.С. Ениколопов, который, будучи непосредственным руководителем на первом этапе, впоследствии внимательно и благосклонно следил практически за всей деятельностью.

Большинство работ, отраженных в монографии, не могло бы быть выполнено без активного участия коллег. В первую очередь следует назвать Б.А. Розенберга, с которым в течение долгих лет автору посчастливилось работать напрямую. Следует отметить также его важную роль в организации работы в качестве заведующего отделом полимеров Института проблем химической физики. Сотрудничество с Г.В. Королевым не только приносило полезные плоды, но благодаря его человеческим и интеллектуальным качествам доставляло истинное удовольствие. Нельзя не указать на вклад С.Е. Варюхина, Л.И. Кузуб, Л.М. Богдановой, Ю.Н. Смирнова, Н.И. Перегудова, В.А. Дубовицкого, В.Г. Ростиашвили и некоторых других сотрудников ИПХФ, а также М.Л. Тая, М.Е. Соловьева, В.М. Ланцова, Р.Я. и Т.Р. Дебердеевых, С.М. Межиковского, Н.И. Шута. Автор благодарен Е.С. Жаворонок за предоставленную возможность использовать материалы ее докторской диссертации.

Особую роль играет Т.Ф. Иржак. Она является соавтором многих статей, вошедших в ткань книги. Не будь ее помощи в плане организации работы над книгой во всех ее аспектах, невозможно было бы даже подумать о ее написании. Большое спасибо Г.И. Джардималиевой за содействие в работе автора и Гульсаре Кугабаевой за техническую помощь.

Книга состоит из двух частей. В первой части представлены кинетика и механизм процессов синтеза эпоксидных полимеров, их структура и свойства, предваряемые описанием эпоксидных мономеров и олигомеров. Вторая часть имеет подобную структуру и посвящена эпоксидным нанокompозитам.

Монография рассчитана на специалистов, работающих в области химии, физики и технологии высокомолекулярных соединений и полимерных композитов. Она также будет полезна преподавателям, аспирантам и студентам старших курсов соответствующих кафедр университетов как дополнительная литература в учебном процессе.

ЧАСТЬ I

ЭПОКСИДНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Введение

Эпоксидные полимеры по целому ряду свойств выделяются среди прочих полимерных материалов, играя важную роль в аэрокосмической, автомобильной, судостроительной и других отраслях промышленности. Широкое их применение в технике связано, во-первых, с высокой технологичностью эпоксидных смол, во-вторых, с уникальным сочетанием эксплуатационных характеристик продуктов их отверждения.

Высокая реакционная способность эпоксидной группы и термодинамическая совместимость эпоксидных олигомеров со многими веществами позволяют использовать разнообразные отвердители и проводить реакции отверждения в различных технологических условиях. Немаловажное значение имеют такие особенности процессов синтеза, как отсутствие летучих продуктов и низкая величина усадки.

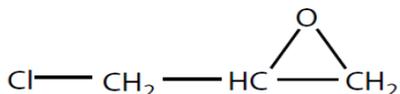
Эпоксидные полимеры имеют высокие значения статической и ударной прочности, твердости и износостойкости. Они характеризуются значительной температуро- и теплостойкостью. Многие твердые поверхности образуют с эпоксидными полимерами прочные адгезионные связи, что определяет использование их в качестве клеев, лакокрасочных материалов, покрытий и связующих в композитах.

Глава 1

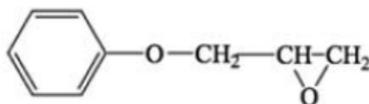
Эпоксидные смолы

1.1 Номенклатура эпоксидных смол

К настоящему времени синтезировано огромное число соединений, несущих эпоксидные группы [1, 2], но только немногие из них применяются в полимерной химии. В первую очередь, следует назвать эпихлоргидрин (ЭХГ), химически высокореакционное соединение, которое широко используется для получения эпоксидных смол благодаря наличию подвижного атома хлора.



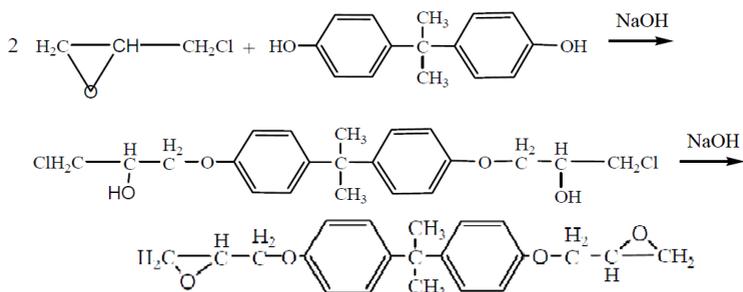
В принципе, любую молекулу, содержащую эпоксидную группу, можно рассматривать как мономер, но их полимеризация практического смысла не имеет. Пожалуй, единственным исключением является продукт конденсации ЭХГ с фенолом, фенолглицидиловый эфир (ФГЭ), который не только способен полимеризоваться по анионному и катионному механизмам, но также используется, в основном, для получения полимерных покрытий.



ФГЭ из-за его низкой вязкости применяют в качестве реактивного разбавителя эпоксидных смол в заливочных композициях, клеях и связующих для стеклопластиков.

Уже это соединение частично разлагается при температуре кипения (234°C). Его можно очистить перегонкой при пониженном давлении (133° при 23 мм рт. ст.) [1]. Очевидно, что более крупные и сложные соединения вряд ли возможно получить как индивидуальные молекулы: они с необходимостью содержат примеси – следствие способа синтеза.

В качестве примера [1, стр. 170] приведем процесс получения диглицидного эфира бисфенола А (ДГЭБА), который схематически записывается как:



ЭХГ – бифункциональная молекула, причем реакционная способность эпоксидной группы даже выше, чем хлора. Поэтому в условиях реакции первая взаимодействует с гидроксидом бисфенола, конкурируя с Cl, в результате чего образуются более крупные молекулы. Средняя молекулярная масса превышает расчетную по крайней мере в полтора раза.

Температура плавления химически чистого ДГЭБА 44,8 [3] или 45°C [4, 5]. Однако по мере увеличения содержания олигомергомологов склонность к кристаллизации снижается [3]. Плотность кристаллов ламеллярной морфологии [4] 1,20 г/см³, эпоксидное число¹ 25,3 (расчет на молекулярную массу 340).

¹ Массовая доля эпоксидных групп (%).

где n варьирует в очень широких пределах, от 0,11, как в [7], до десятков, типичных олигомеров.

Наиболее популярными являются диановые олигомеры [8-10], получаемые по реакции ЭХГ с бисфенолом А (см. выше). В табл. 2 [10] приведены молекулярно-массовые свойства диановых олигомеров, а в табл. 3 [8] – характеристика промышленных смол.

Таблица 2

Молекулярные массы диановых олигомеров [10]

Олигомер	$T_g, ^\circ\text{C}$	M_n	M_w	M_w/M_n	n
Epicote 828	-16	366	388	1,06	0,1
Epicote 834	0	479	590	1,23	0,5
Epicote 1001	30	898	1396	1,55	2,0
Epicote 1002	39	1147	1891	1,63	2,8
Epicote 1004	54	1538	2640	1,72	4,2

Низковязкие и вязкие смолы обычно используют для получения пропиточных и заливочных компаундов, клеев, покрытий, связующих для композитов; высоковязкие – для эмалей, лаков, шпаклёвок, клеев; твёрдые – для порошковых красок, преспорошков и в растворенном виде для лакокрасочных материалов [8].

Среди других эпоксидных смол видное место занимают эпоксиноволачные (ЭНС) – полиглицидиловые эфиры фенолформальдегидной смолы.

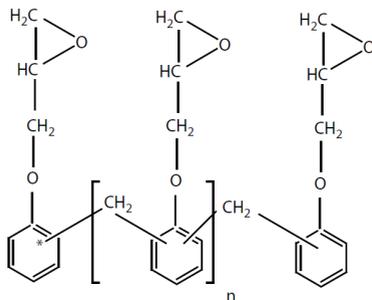


Таблица 3

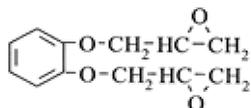
Общая характеристика промышленных диановых смол [8]

Молекулярная масса (средняя)	Содержание, % мас.		Вязкость при 25°C	Известные промышленные марки
	Эпоксид. групп	Гидроксил. групп		
350–400	24,8–22,0	0,1–1,0	Низковязкие жидкости 3,5–19,0 Па·с	ЭД-24, ЭД-24Н, ЭД-22 (Россия) DER-332, 300, 331 (фирма «Дау кемикал») Эпон-826 (фирма «Шелл кемикал») Эпикот-828
400–600	22,0–14,5	0,8–2,5	Вязкие жидкости 16–28 Па·с $T_{пл} = 65–75^{\circ}\text{C}$	ЭД-20, ЭД-16, Э-40 (Россия) Эпон-1001, DER-661, Эпикот-834 (Шелл)
600–800	14,5–10,0	2,5–4,6	Высоковязкие жидкости и твердые смолы	ЭД-14, ЭД-10, Э-85 (Россия)
800–1000	10,0–8,0	4,6–5,1	Твердые смолы $T_{пл} = 50–55^{\circ}\text{C}$	ЭД-8, Э-45 (Россия) Эпикот-1001 (Шелл)
1000–1400	8,0–6,0	5,1–6,0	Твердые смолы $T_{пл} = 55–70^{\circ}\text{C}$	Э-41 (Россия)
1400–1800	6,0–4,0	6,0–6,5	Твердые смолы $T_{пл} = 70–85^{\circ}\text{C}$	Э-44 (Россия)
1800–3500	4,0–2,0	6,5–6,8	Твердые смолы $T_{пл} = 85–100^{\circ}\text{C}$	Э-49, Э-30, Э-49П, Э-05 (Россия)

К этому же классу полифункциональных олигомеров относятся полиглицидиловые эфиры *o*-крезолформальдегидной смолы.

В табл. 4 [8] приведены свойства некоторых промышленных ЭНС.

Следует отметить диглицидиловый эфир резорцина (ДГР).



ДГР относится к особой группе эпоксидных смол, применяемых в авиакосмической технологии при изготовлении композиционных материалов, а также высокопрочных и теплостойких вакуум-плотных клеев [11]. В табл. 5 приведены свойства промышленных эпоксирезорциновых смол.

Таблица 4

Свойства промышленных ЭНС [8]

Содержание эпоксигруппы масс. %, г/экв	Вязкость при 25°C	Примечания (образцы некоторых смол)
ЭГ – 18%, мас. ЭГ – 22%, мас.	90 Па·с при 52°C	ЭН-6 (Россия) УП-643 (Украина)
172–179 г/экв	1,1–1,7 Па·с при 52°C	Образец: DEN-431 фирмы «Дау кемикал»
176–181 г/экв	20,0–50,0 Па·с при 52°C	Образец: DEN-438 фирмы «Дау кемикал»
175–195 г/экв	69–77 Па·с	Используется для эксплуатации при повышенной температуре Образец: XD 7855.0 фирмы «Дау кемикал»
191–210 г/экв	4,0–10,0 Па·с	Образец: DEN-439 фирмы «Дау кемикал»
190–110 г/экв	$T_{пл} = 85–100°C$	Низкоплавокое твердое вещество $n=5$. Образец: ERR-0100 фирмы «Юнион карбайд»

Таблица 5

**Физико-химические свойства
промышленных эпоксирезорциновых смол [11]**

Массовая доля, %	РЭС-3	УП-637
Эпоксидных групп, не менее	30	33,5
Гидролизуемого хлора, не более	-	0,1
Омыляемого хлора, не более	2,0	0,2
Ионного хлора, не более	0,01	0,001
Летучих, не более	1,0	0,2
Динамическая вязкость при 25°C, Па·с	1,0	0,7*

*При хранении кристаллизуется. Температура плавления 42-43°C.

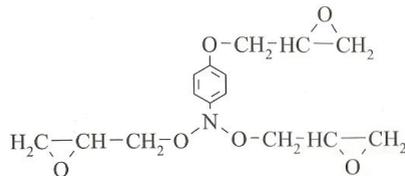
Заметим, что теоретическое значение эпоксидного числа 38,7, то есть и в этом случае средняя молекулярная масса олигомеров больше расчетной, равной 222. Даже после тщательной очистки (перекристаллизацией) эта цифра остаётся недостижимой (табл. 6 [12]).

Таблица 6

Свойства очищенных мономеров [12]

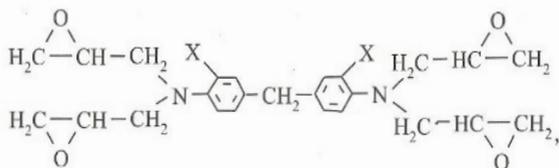
Диглицидиловые эфиры	Эпоксидное число	Температура плавления, °C
гидрохинона (ДГГ)	37,0	117-119
резорцина (ДГР)	37,7	40-42
пирокатехина (ДГП)	36,2	38-40

Азотсодержащие эпоксиды получают по реакции ЭХГ с аминами. Так, например, взаимодействие с *n*-аминофенолом дает триглицидил-*n*-аминофенол (ТГАФ):



Низкая вязкость и высокая реакционная способность по отношению к любым типам отвердителей обуславливают применение этих соединений в качестве заливочных и пропиточных материалов, клеев и покрытий.

Галоидсодержащие эпоксины, как правило, имеют пониженную горючесть. Так, смола ЭХД, продукт взаимодействия 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметана с ЭХГ, имеющий в своей молекулярной структуре атомы Cl, обладает способностью к самозатуханию.



В табл. 7 приведены некоторые популярные эпоксиные смолы.

1.2 Физикохимические особенности строения и свойств эпоксиных олигомеров

1.2.1 Ассоциатная структура

Для жидких реакционных систем, даже внешне гомогенных, характерным является определенный тип надмолекулярной организации: агрегаты разного вида – молекулярные ассоциаты, кластеры нематического² типа и т.п. [13]. Их наличие и разнообразие влияет на кинетические особенности процесса образования полимеров [14]. В однокомпонентных системах неоднородности представляют собой флуктуации плотности,

² Нематический тип кластеров (нематики от греч. «нема» – нить) характеризуется наличием только одномерного ориентационного порядка осей молекул, центры тяжести которых расположены в пространстве хаотично, что свидетельствует об отсутствии трансляционного порядка.

в многокомпонентных – флуктуации концентрации с разными временными и пространственными параметрами. В зависимости от строения молекул кластеры могут быть более или менее организованными и обладать различными временами жизни: от 10^{-5} до 10^2 с. Надмолекулярная структура (кластеры) формируется за счет сильных диполь-дипольных взаимодействий, водородных или комплементарно-групповых связей, ван-дер-ваальсовых сил между молекулами. Взаимодействие между сложными молекулами осуществляется за счет всех групп с учетом их молекулярного и топологического строения, а также возможной конформации.

Таблица 7

Некоторые популярные эпоксидные смолы

Смола	Реагент, по реакции с ЭХГ образующий смолу	M_n	Эпоксидное число	Температура размягчения, °С
ЭД-5	бисфенол А	360–470	18–23	0
ЭД-6	–''–	480–600	13–18	10
ЭД-20	–''–	400	19–22	$\eta=13-20$ Па·с при 25
ЭТФ	трифенол	-	19,5	40–65
ДЭГ-1	диэтиленгликоль	-	24	$\eta=0,07$ Па·с при 40
УП-610	<i>n</i> -аминофенол	-	28	184
ХТ-711	дихлордиаминодифенилметан	-	25	$\eta=14$ Па·с при 50
ЭА	анилин	-	31,2	$\eta=0,35$ Па·с при 25
ЭН-6	наволачная смола	-	18	40

Эпоксидные олигомеры (ЭО) не являются исключением [15]. Методами статического светорассеяния [16, 17], ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля [18, 19], рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии исследовано структурообразование в эпоксидиановых олигомерах с молекулярной массой от 340 до 10^4 [20] и доказано наличие ассоциатов. Установлено, что в низкомолекулярных эпоксидах существует температурная область, в которой наблюдаются два времени спин-спиновой релаксации. Одно из них относится к менее подвижной, а другое к более подвижной фазе [19]. Содержание малоподвижной фазы возрастает с уменьшением температуры, а также с увеличением молекулярной массы ЭО. Оценки размера ассоциатов дают следующее: ~34 нм для ДГЭБА [17], 5-20 нм для ЭД-20 и 5-50 нм для ЭД-16 [16]). По данным работы [20] низкомолекулярные ЭО (ЭД-24, ЭД-22, ЭД-20 и ЭД-16), содержащие большую долю ДГЭБА (вплоть до 50%), кристаллизуются при длительном хранении: в кристаллическую фазу выделяется ДГЭБА. Все олигомеры с молекулярной массой больше 1500 – твердые аморфные стекла, температура стеклования которых слабо возрастает от 50 до 75° при увеличении молекулярной массы от $1,5 \cdot 10^3$ до $1 \cdot 10^4$. По данным ГПХ содержание ДГЭБА в этих олигомерах не превышает 1-5 %, в связи с чем выделение его в отдельную кристаллическую фазу представляется маловероятным. Однако длительная изотермическая выдержка при 100–130°С всех эпоксидных олигомеров как низкомолекулярных, так и высокомолекулярных (Э-23, Э-05, полимер с $M_n \sim 8000$) сопровождается процессом структурной реорганизации, приводящей к кристаллизации олигомеров и полимеров [5, 20].

Наибольшую склонность к образованию ассоциатов проявляют молекулы с полярными группами: например, согласно [16] диановые ассоциаты состоят из молекул олигомергомологов с $n > 1$, распределенных в среде ДГЭБА; в работе [21] предложена сложная структура ассоциатов, причем ядра образованы водородными связями между –ОН и эпоксигруппами, а оболочки состоят

из диэпоксидных олигомеров. J.C. Stevens и др. [16] полагают, что ассоциатная структура диановых ЭО возникает за счет водородных связей между эпоксидными и вторичными –ОН группами, а также с сил дисперсионного взаимодействия.

Очевидно, что при нагревании ассоциаты разрушаются, а при достижении некоторой «пороговой» температуры происходит их полное исчезновение. По данным [16], для дианового ЭО ЭД-20 эта температура составляет 90°C, а в олигомерах с большей молекулярной массой ассоциаты сохраняются вплоть до 120°C. Согласно иерархической модели В.Г. Хозина [8] термически нестойкие вторичные ассоциаты состоят из некоторого количества более термоустойчивых первичных элементов. При нагревании происходит разрушение вторичных ассоциатов до первичных, структурная организация и общее число которых при этом не меняются. Предполагается, что число молекул во вторичных ассоциатах может достигать десятков тысяч для олигомеров ЭД-20 и ЭД-26, и миллиона в олигомерах ЭД-8 и Э-49, в первичных – около ста молекул для ЭД-20 и десятка тысяч для ЭД-8 и Э-49.

На ассоциатную структуру ЭО влияют путем виброакустической [22, 23], ультразвуковой [8, 24], термической [25, 26] и механической [26] обработки. Зависимость размеров ассоциатов от времени воздействия может иметь экстремальный характер: так, при виброакустической обработке эффективный размер агрегатов проходит через максимум [22, 23], а при ультразвуковой [8] и термической [26] – через минимум. При этом изменяются размеры и плотность упаковки ассоциатов [22].

1.2.2. Реологические и релаксационные свойства

Течение расплавов диановых ЭО ($M_n=376-3020$) в достаточно широком диапазоне скоростей и напряжений сдвига является ньютоновским [27, 28]. Неньютоновское поведение проявляется только при напряжениях сдвига свыше 10^3 Па [28], вблизи температуры стеклования [27, 29] или, в меньшей степени, при ско-

ростях сдвига свыше 1620 с^{-1} [30, 31]. Л.Г. Нечитайло и др. [30] считают, что это может быть связано с полидисперсностью ЭО и/или из-за изменения ассоциатной структуры под механическим воздействием в условиях эксперимента. Возможно, именно последним явлением можно объяснить то, что наблюдали Х. Wang и др. [32]: аномалию вязкости чистого ДГЭБА в диапазоне скоростей сдвига 10^{-2} – 10^2 с^{-1} .

В ряде работ обнаружена зависимость реологических аномалий от температуры. Например, Е.И. Васильченко и др. [33] обнаружили, что вязкость ЭД-20 при температурах до 50°C не зависит от скорости сдвига и уменьшается с ростом последней при более высоких температурах. И.Г. Герасимов и др. [25] отметили возрастание коэффициента вязкости диановых ЭО в процессе изотермического выдерживания при температурах до 30°C для чистого ДГЭБА и до 120°C для ЭД-7.

Неоднократные попытки описать температурную зависимость вязкости уравнением Аррениуса кончаются неудачей. Согласно А. Ghijssels и др. [28] уравнение применимо при $T > T_g + 200 \text{ К}$; в этих условиях энергия активации вязкого течения E_η находится в пределах 20–200 кДж/моль. В области же температур $T_g < T < T_g + 100 \text{ К}$ зависимость вязкости в координатах уравнения Аррениуса обычно нелинейна, а кажущаяся энергия активации E_η изменяется с температурой и может быть условно рассчитана только в узком температурном интервале. Так, для олигомера Epikote 1004 ($M_n = 1495$) E_η изменяется от 400 кДж/моль при 60 – 70°C до 100 кДж/моль при 125 – 175°C , а для Epikote 1009 ($M_n = 3020$) – от 230 кДж/моль при 100 – 130°C до 109 кДж/моль при 160 – 190°C [28].

В настоящее время считается корректным описывать температурную зависимость вязкости аморфных тел, в том числе, линейных ЭО, уравнением Вильямса-Лэндела-Ферри (ВЛФ) [34, 35]:

$$\ln a_T = -C_1 \frac{T - T_g}{T - T_g + C_2}, \quad a_T = \frac{\tau(T)}{\tau(T_g)} \cong \frac{\eta(T)}{\eta(T_g)}, \quad (1)$$

где C_1 и C_2 – константы, для большинства полимеров равные, соответственно, 17,44 и 51,6 [36]; $\tau(T)$ и $\tau(T_g)$, $\eta(T)$ и $\eta(T_g)$ – время релаксации и вязкость расплава при температуре $T_g < T < T_g + 100\text{K}$ и температуре стеклования.

Уравнение (1) фактически эквивалентно уравнению Фогеля-Фалчера-Таммана (ФФТ):

$$\eta(T) = A \cdot \exp\left\{\frac{B}{T - T_0}\right\}, \quad (2)$$

где $B = C_1(T - T_g)$, $T_0 = T_g - C_2$, $C_1 = 1/f_g$, f_g – доля флуктуационного свободного объема, замороженного при температуре стеклования, равная $0,02 \div 0,03$. Отношение B/T_0 характеризует хрупкость системы – отклонение температурной зависимости $\ln \eta = f(1/T)$ от аррениусовской линейной зависимости [37]. Температурная зависимость вязкости ЭО ЭД-16, ЭД-8 и ДГЭБА спрямляется в координатах уравнения ФФТ при $T_0 = 230, 250$ и 175K , соответственно [38].

Константы C_1 и C_2 имеют тенденцию увеличиваться с молекулярной массой дианового ЭО и не соответствуют вышеприведенным универсальным значениям (табл. 8 и 9).

Если величины C_1 зависят от методов измерения, то константы C_2 практически совпадают (рис. 1) [38], причем $C_1 = k_1/C_1^* = k_2 C_1^{**}$ [39]. Соответственно,

$$\lg \eta = -k_1 \lg \sigma = k_2 \lg \tau, \quad (3)$$

где η , σ и τ – вязкость, электропроводность и время релаксации. Показатели степени k_i зависят от молекулярной массы (M) ЭО.

Принято считать, что для любых аморфных тел $\eta(T_g) \approx 10^{12} - 10^{13}$ Па·с [37]. Естественно, ЭО не являются исключением. Однако Т. Koike [40], пользуясь соотношением (3) между η и σ и приняв за критерий стеклования $\sigma(T_g)$, нашел, что в зависимости от молекулярной массы ЭО $\eta(T_g)$ меняется от 10^{12} до 10^8 Па·с, уменьшаясь с ее падением как следствие зависимости $k_1(M)$.

Таблица 8

Константы уравнения ВЛФ для ряда диановых ЭО [15]

ЭО	M_n	M_w/M_n	$T_g, ^\circ\text{C}$	C_1	C_2
Epikote 828	388	1,06	-16	11,27	25,8
				12,92*	28,0*
Epikote 834	590	1,23	0	12,23	36,0
				12,29*	33,9*
Epikote 1001	1396	1,55	30	13,89	45,7
		-		10,99*	48,3*
				16,14**	48,9**
Epikote 1001F	1696	1,78	31	14,10	49,2
				12,24*	50,8*
Epikote 1002	1891	1,63	39	15,36	42,2
		-		11,05*	47,1*
				16,54**	48,8**
Epikote 1003	2078	-	45	15,71**	48,8**
Epikote 1002F	2111	1,79	42	14,13	50,7
				11,63*	51,3*
Epikote 1004	2640	1,72	54	14,99	50,0
		-		9,76*	54,6*
				15,46**	52,6**
Epikote 1005	2757	-	59	16,70**	52,6**
Epikote 1004F	3606	1,98	57	14,94	43,2
				9,71*	46,8*
Epikote 1007	3903	-	69	16,11**	52,9**
Epikote 1009	9454	-	82	15,48**	46,6**

Приведены значения констант, рассчитанных по температурной зависимости электропроводности (*) и времени диэлектрической релаксации (**).

В табл. 9 приведены константы уравнения ФФТ для некоторых диановых ЭО [28]. Из представленных данных следует, что отношения $T_0/T_g \approx 0,88$ и $B/T_0 = 1,57 \pm 0,15$, то есть практически не зависят от молекулярной массы (M).

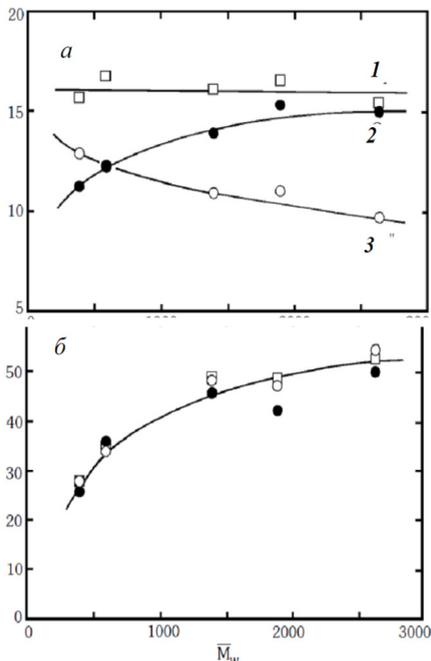


Рис. 1. Зависимость констант уравнения ВЛФ C_1 (а) и C_2 (б) от молекулярной массы ЭО, полученные по диэлектрике (1), вязкости (2) и электропроводности (3) [39]

В диановых олигомерах помимо α -релаксационного перехода (стеклования) [33, 44, 45] зарегистрирован T_{II} -переход для жидких смол, а для твердого ЭД-24 наблюдался расположенный между T_g и T_{II} пик плавления смолы – T_m . При этом $T_{II}/T_g \approx 1,2$ [4]. Существование перехода T_{II} было неоднократно подтверждено и связано со сложной морфологической (ассоциатной) структурой ЭО [4, 8, 15, 18, 45], При $T > T_{II}$ жидкость становится бесструктурной [45].

Константы уравнения ФФТ для ряда диановых ЭО [28]

ЭО	M_n	T_g, K	$A \cdot 10^3, Pa \cdot s$	B, K	T_0, K
Epikote 828	376	258	1,2	339	231
Epikote1001	491	303	0,75	393	273
Epikote 1004	885	323	2,2	467	282
Epikote 1007	1932	343	6,2	471	303
Epikote 1009	2913	352	18	539	310

Для ЭО характерна низкотемпературная β -релаксация [45-47]. Одна группа исследователей (например, [46, 47]) приписывает β -релаксацию движению дифенилпропановой единицы, другие (например, [48-50]) – движению гидроксиэфирных групп, в то время как более поздние исследователи [51-54] указывают, что процессы вторичной релаксации связаны с движением фрагментов дифенилолпропана, совместно дифенилолпропановых и гидроксиэфирных фрагментов, транс-гош изомеризацией метиленовых групп и вращением фениленовых фрагментов, то есть что β -пик представляет собой совокупность движений обоих этих блоков. Согласно этой интерпретации низкотемпературная сторона (от -110 до -80 °C) β -пика возникает из-за π -переворотов фениленовых групп в дифенилпропане, а высокотемпературная сторона обусловлена движением гидроксиэфирных групп (от -70 до -55 °C). J.-F. Shi и сотр. [54] показали, что эти движения различаются по скорости примерно на порядок величины, причем процесс π -переворота является более быстрым. Оба имеют аналогичные распределения времен релаксации, заданные растянутой экспоненциальной функцией:

$$\phi(t) = \exp[-(t/\tau_p)^a].$$

Показатель a , равный 0,6 – 0,7, контролирует ширину распределения, а характерное время τ_p – масштаб времени с кажущейся

энергией активации для π -переворота 50 кДж/моль, а для транс-гош-изомеризации 57 кДж/моль. Эти два движения, по-видимому, не исчерпывают всех процессов, вносящих вклад в β -пик [54].

В работах В.А. Берштейна с соавторами [55, 56] на основе тщательных экспериментальных исследований был сделан вывод о том, что α - и β -процессы связаны с движением одних и тех же кинетических единиц. Однако α -процесс обусловлен кооперативным движением, связанным с окружением этой единицы, а β -процесс – ее некооперативным движением. Другими словами, когда сегмент находится в плотном окружении соседей, происходит α -релаксация, в рыхлом окружении – β -релаксация. К этому же заключению приводит теория стеклования, развитая В.Г. Ростисавили с соавторами [57].

Как утверждали R. Casalini и др. [44], в системах ДГЭБА β -релаксация отнесена к молекулярной группе, включающей гидроксил, которая в EPON828 дает незначительный вклад, присутствуя только в одной из десяти молекул. Они подтверждают существование двух процессов: структурная релаксация, или α , и один вторичный процесс, который в этой системе называется γ -релаксацией. Первый процесс описывается уравнением ФФТ с параметрами: $A=(1,2\pm 0,3)\cdot 10^{-12}$ с, $B=(3,1\pm 0,1)\cdot T_0$, $T_0=234,2\pm 0,6$ К. Второй подчиняется закону Аррениуса: $A=(7,0\pm 2,7)\cdot 10^{-14}$ с, $E=5,7 \pm 0,2$ ккал/мол.

1.3 Агенты отверждения эпоксидных смол

Применение различных типов отвердителей позволяет получать эпоксидные композиты с широким набором разнообразных физико-механических и физико-химических свойств – от эластичных до жестких, обладающих высокой прочностью, не теряющих своих прочностных показателей при длительном воздействии повышенных температур (до 200°C и выше). Благодаря высокой реакционной способности эпоксидных групп, а также

наличию в эпоксидных смолах гидроксильных групп возможны разнообразные способы отверждения эпоксидов. В табл. 10 приведены типичные реагенты, используемые в этих процессах.

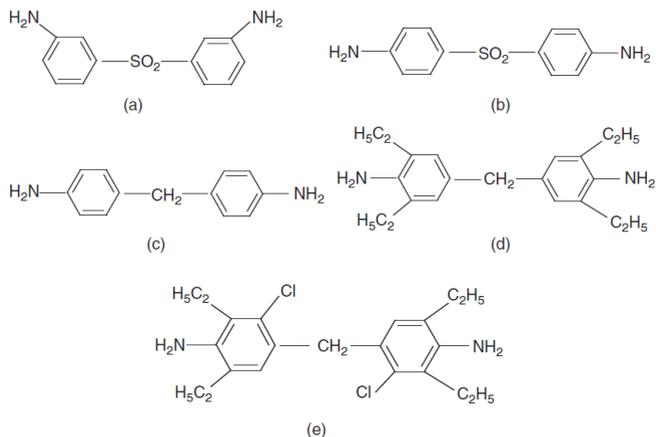


Рис. 2. Структура аминных отвердителей. (а) 3,3'-Диаминодифенилсульфон, (b) 4,4'-диаминодифенилсульфон, (c) 4,4'-метилендианилин, (d) 4,4'-метиленбис(2,6-диэтиланилин), и (e) 4,4'-метиленбис(3-хлор-2,6-диэтиланилин)

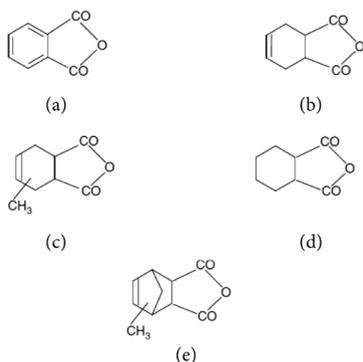


Рис. 3. Структура ангидридных отвердителей. (а) Фталевый ангидрид, (b) тетрагидрофталевый ангидрид, (c) метилтетрагидрофталевый ангидрид, (d) гексагидрофталевый ангидрид, (e) метил-5-норборнен-2,3-дикарбоксилловый ангидрид

Таблица 10

Катализаторы отверждения и отвердители эпоксидных смол

Название реагентов	Температура совмещения со смолой, °С	Температурный интервал отверждения, °С
Отвердители		
<i>Алифатические полиамины</i>		
Диэтилентриамин (ДЭТА)	20–40	15–150
Триэтилентетрамин (ТЭТА)	20–40	15–150
Гексаметилендиамин	40–60	20–160
<i>Ароматические диамины</i>		
Диаминодифенилметан (ДДМ)	90–100	120–200
Диаминодифенилсульфон (ДДС)	180–200	120–220
<i>Ангидриды кислот</i>		
Малеиновый	60–63	120–150
Фталевый	140–145	100–150
Тетрагидрофталевый	105–110	100–150
Катализаторы		
Триэтиламин (ТЭА)	20–40	65–150
Триэтаноламинотитанат (ТЭАТ)	20–40	120–160
BF ₃	20–40	50–100

Следующая глава посвящена рассмотрению кинетики и механизмов процессов формирования эпоксидных полимеров.

Глава 2

Кинетика процессов отверждения

2.1. Аминное отверждение

Амины были одними из первых отвердителей эпоксидных смол и в настоящее время они сохраняют лидирующее положение среди всех известных реагентов этого типа [58, 59].

Надмолекулярная структура ЭО, сформировавшаяся к началу отверждения, меняется при смешении их с аминами [15]. При этом у диановых ЭО, сильно отличных по своей природе от алифатического отвердителя, надмолекулярная перестройка хорошо выражена. По-видимому, этот процесс заключается в разрушении ассоциатов исходных олигомеров и образовании смешанных аддуктов дианового ЭО и амина. В случае алифатических ЭО процессы надмолекулярной перестройки проявляются гораздо меньше.

При отверждении эпоксидных олигомеров первичными и вторичными аминами протекают реакции, показанные на схеме 1 [59, 60].

Реакция эпоксидной группы с амином носит неионный характер, поэтому не реагирует на полярность среды. Реакционная способность эпоксидного кольца определяется донорно-акцепторным взаимодействием. Протоно- и электронодоноры оказывают сильное воздействие на кинетику реакций эпоксидной группы. Первые снижают период индукции и повышают скорость тем эффективнее, чем выше их кислотность, вторые понижают скорость,

кинетический эффект связан с самоассоциацией аминов, степень которой также зависит от наличия в системе протонодоноров и их концентрации. Таким образом, порядок реакции эпоксидных соединений с аминами существенно зависит от системы.

Так, например, [61] автокаталитическая реакция в отсутствие полиэтиленгликоля выходит на зависимость $da/dt \propto t^{-3.5}$ (рис. 5а), тогда как при наличии несущей гидроксильную группу добавки, полиэтиленгликоля, порядок понижается до 1-го: $\lg(da/dt) \propto t^{-1}$, рис. 5б.

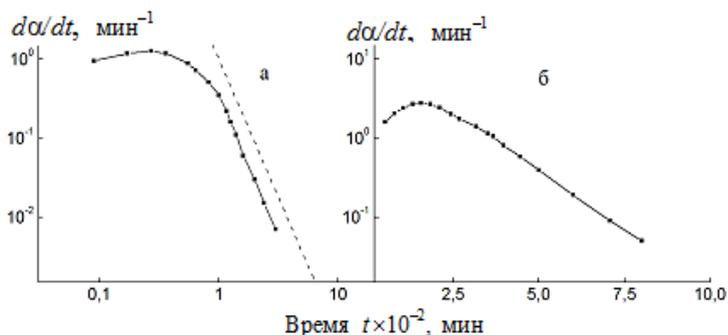


Рис. 5. Кинетические кривые реакции ДГЭБА с анилином в отсутствие (а) и в присутствии 29 мас. % ПЭГ-2000 (б). $T = 115^{\circ}\text{C}$. Пунктирная прямая $t^{-3.5}$. Построено по данным S. Swier и др. [61]

Следует отметить, что согласно многочисленным экспериментальным данным [60] некаталитическая реакция по начальной скорости имеет 2-й порядок по амину, который снижается до 1-го с повышением температуры. В присутствии гидроксилсодержащих добавок порядок уменьшается на единицу.

2.1.1. Эффект замещения

В ходе реакции первичные аминогруппы переходят во вторичные, имеющие, в принципе, отличную реакционную способность [59]. Последнее обстоятельство иллюстрирует табл. 11 [60].

Таблица 11

**Кинетические константы ($\text{л}\cdot\text{мол}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$) реакций первичных
и вторичных аминных групп с эпоксидными реагентами [60]**

Номер	Система	Условия	$k_1 \cdot 10$	$k_2 \cdot 10^4$	k_2/k_1
1	ТГЭ+ <i>n</i> -фенилендиамин	Этанол, 333 К	5	2	0,4
2	ТГЭ+ <i>n</i> -толуидин	Этанол, 333 К	4,1	1	0,26
3	ТГЭ+ <i>n</i> -хлоранилин	Этанол, 333 К	-	-	0,26
4	ТГЭ+ <i>n</i> -броманилин	Этанол, 333 К	0,71	0,18	0,25
5	ТГЭ+ <i>n</i> -йоданилин	Этанол, 333 К	0,64	0,19	0,30
6	ТГЭ+анилин	Этанол, 333 К	2,0	0,5	0,25
7	ТГЭ+ <i>n</i> -циананилин	Этанол, 333 К	0,07	0,02	0,29
8	ТГЭ+ <i>n</i> -нитроанилин	Этанол, 333 К	0,04	0,03	0,64
9	и-БГЭ+ <i>n</i> -бутиламин	Бутанол, 323 К	2,85	1,0	0,36
10	ТГЭ+4,4'-диаминодифенил-метан	Этанол, 333 К	7,3	2,2	0,33
11	ТГЭ+ <i>n</i> -фенилендиамин	Этанол, 333 К	25,2	8,9	0,35
12	ТГЭ+бензидин	Этанол, 333 К	6,4	0,95	0,31
13	ТГЭ+4,4'-диаминодифенилсульфон	Этанол, 333 К	0,21	0,11	0,52
14	ФГЭ+ <i>n</i> -додециламин	Блок, 323 К	-	-	0,41
15	ДГЭБА+ <i>n</i> -додециламин	Блок, 323 К	-	-	0,41
16	ДГЭБА+1,6-гексаметилен-диамин	Блок, 323 К	-	-	0,33
17	ДГЭБА+4,4'-диаминодифенилметан	Блок, 353 К	-	-	0,2
18	ДГР+анилин	Блок, 343 К	-	-	0,5
19	ДГР+ <i>n</i> -фенилендиамин	Блок, 343 К	-	-	1
20	ФГЭ+ <i>m</i> -фенилендиамин	Блок, 343 К	-	-	

ТГЭ – *n*-толилглицидиловый эфир, БГЭ – бутилглицидиловый эфир

Знание структурных параметров отвержденной системы как функции реакционной способности функциональных групп и их стехиометрического соотношения важно для понимания того, как реакция отверждения определяет свойства полимера. Схема 2 описывает взаимодействие диэпоксида и диамина.

Простейшая система уравнений (4) соответствует схеме 2, причем предполагается независимость реакционной способности эпоксидных и аминных групп, но с эффектом замещения реакционной способности атомов водорода в аминогруппах [61].

$$\begin{aligned}
 -dA_0/dt &= 4k_1A_0b, \\
 -dA_1/dt &= 2k_1A_1b + k_2A_1b - 4k_1A_0b, \\
 -dA_2/dt &= 2k_2A_2b - 2k_1A_1b, \\
 -dA'_2/dt &= 2k_2A'_2b - k_2A_1b, \\
 -dA_3/dt &= k_2A_3b - 2k_1A'_2b - 2k_2A_2b, \\
 -dA_4/dt &= -k_2A_3b, \\
 -dB_0/dt &= 2B_0(k_1a_p + k_2a_s), \\
 -dB_1/dt &= B_1(k_1a_p + k_2a_s) - 2B_0(k_1a_p + k_2a_s), \\
 -dB_2/dt &= -B_1(k_1a_p + k_2a_s).
 \end{aligned} \tag{4}$$

Здесь b – концентрация непрореагировавших эпоксидных групп, a_p и a_s – концентрации атомов водорода первичных и вторичных аминогрупп.

Некоторые результаты решения системы (4) в сопоставлении с данными эксперимента представлены на рис. 6 [62]. ДГЭБА отверждали 1,6-гексаметилендиамином (ГМДА) при 50°C. Соотношение реагентов, a_0/b_0 , варьировали от 0,5 до 2. Оказалось, что накопление в ходе реакции третичного амина, a_r , (рис. 6а) описывается расчетными кривыми в предположении, что $r = k_2/k_1$ лежит между 0,5 и 0,75. Кривая зависимости критической конверсии α_c (гель-точки) от a_0/b_0 (рис. 6б) совпадает с расчетной для $r=1$. Между тем, как явствует из табл. 11, № 16, $r=0,33$. Следовательно,

можно заключить, что в эпокси-аминных системах эффект замещения не сказывается на кинетике реакции отверждения.

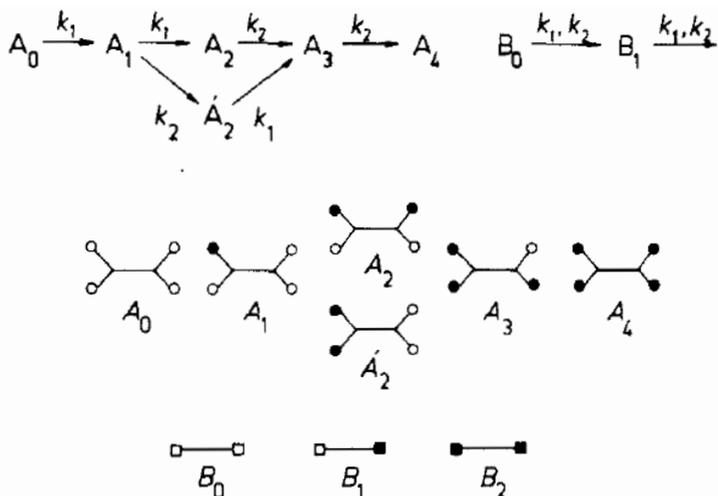


Схема 2. Кинетическая схема отверждения диэпоксида с диамином для мономерных звеньев с различным числом прореагировавших (зачерненные) аминных (А) и эпоксидных (В) групп [61]

Анализ продуктов модельных реакций ФГЭ+МФДА и МФДА+ДГЭБА при 4-кратном избытке последнего привел авторов работы [63] к выводу, что r заключено между 0,5 и 1,5, то есть достаточно неопределённое значение.

В работах [64, 65] проанализирована система (4) без эффекта замещения, но с учетом автокатализа: $k = k_u + k_c C_{OH}$. Полученные кинетические константы для различных соотношений ДГЭБА/ДДС приведены в табл. 12.

По-видимому, факт отсутствия эффекта замещения обусловлен интенсивностью межмолекулярного взаимодействия, наличием разнообразных связей типа водородных [60]. Действительно, элементарный акт реакции заключается в нуклеофильной атаке атома азота аминогруппы на активированную

какими-либо электрофильными соединениями эпоксидную группу [60, 66]. Возникающие в ходе реакции ОН-группы, как выше сказано, образуют комплексы не только с эпокси-, но и с любыми электронодонорами системы и в первую очередь с аминогруппами. Следствием этого будет прогрессирующее по ходу реакции образование нереакционноспособных комплексов и соответственно вывод из сферы реакции каталитически активных гидроксильных и реакционноспособных аминных групп, то есть наряду с автоускорением должен наблюдаться эффект автоторможения. Если учесть различную основность первичных и вторичных аминогрупп, то следует признать ничтожность эффекта замещения.

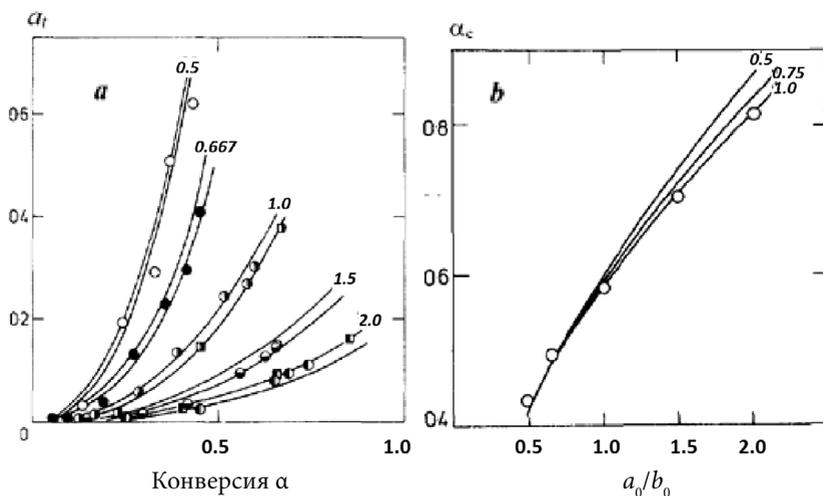


Рис. 6. (а) Зависимость доли третичных аминогрупп, α_t , от конверсии α по эпоксидным группам в реакции ДГЭБА с гексаметилендиамином при 50 °С. Кривые соответствуют рассчитанным зависимостям для $r = 0,75$ (верхние) и $r = 0,50$ (нижние). Числа на кривых обозначают начальное соотношение амино- и эпоксидных функциональных групп, a_0/b_0 . (б) Зависимость критической конверсии от a_0/b_0 . Сплошные линии – расчетные кривые для заданного значения r (числа у кривых) [62]

Кинетические константы реакции ДГЭБА + ДДС [64]

T (°C)	Расчет			Эксперимент		
	1/2	2/2	3/2	1/2	2/2	3/2
$k_p, \text{г/экв}\cdot\text{с}$						
140	0,0105	0,0136	0,0248	0,092	0,0153	0,0251
160	0,0260	0,0351	0,0638	0,0292	0,0327	0,0582
180	0,0646	0,0871	0,158	0,0569	0,0750	0,146
200	0,132	0,178	0,324	0,130	0,172	0,359
$k_c, \text{г}^2/\text{экв}^2\cdot\text{с}$						
140	27,9	43,7	59,6	22,6	42,2	60,9
160	61,7	95,5	131,8	60,2	117,5	136,5
180	124,5	190,5	263,0	138,0	275,4	251,2
200	251,2	375,8	524,8	288,4	524,8	338,8

2.1.2. Поздняя стадия

Позднюю стадию реакции отверждения наряду с вышеуказанным характеризуют еще два эффекта: топологический предел [60, 67-69] и диффузионное торможение [60, 66].

В процессе отверждения возрастающая топологическая сложность системы в конечном итоге приводит к топологическому пределу реакции, исключив полную конверсию функциональных групп (рис. 7). Как видно, при образовании сетчатого полимера в условиях стехиометрического соотношения реагентов (кривые 1-3) предельной конверсии достичь не удастся, тогда как отсутствие сетки (прямая 4) обеспечивает полную

конверсию. Этот предел объясняется тем, что при некоторой глубине превращения возникает такое положение, что непрореагировавшие реактивные группы удалены друг от друга и не могут встретиться и прореагировать даже при полном отсутствии каких-либо диффузионных помех (рис. 8). Следует отметить, что топологический предел не может быть преодолен простым ростом температуры.

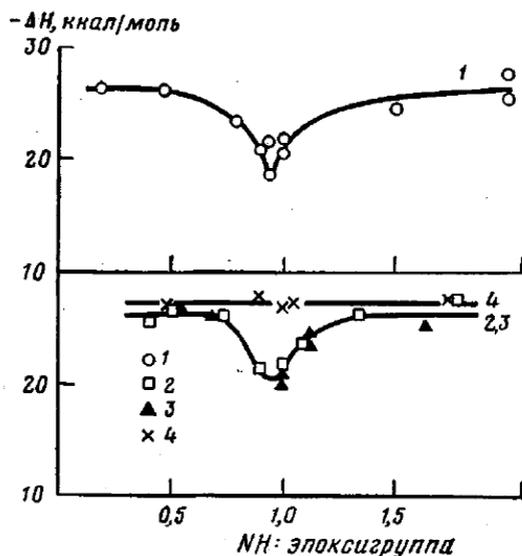


Рис. 7. Зависимость предельной глубины превращения (энтальпии реакции ΔH) от соотношения NH/эпоксигруппа. 1 - ДГЭБА+МФДА, 80°C; 2, 3 - ДГР+МФДА (2 - блок, 60°C; 3 - циклогексанон, 90°C); 4 - ФГЭ+МФДА, 90°C [68]

Модель сетчатого полимера на поздней стадии превращения заключается в следующем [69]. В рассматриваемом объеме содержатся произвольно фиксированные две цепи длины L , свободные концы которых несут функциональные группы А и В. Эти группы выполняют броуновское движение в области фиксации. При встрече друг с другом они способны реагировать.

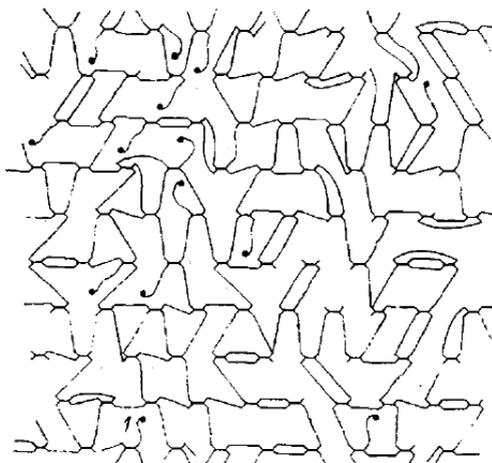


Рис. 8. Двумерная схема сетчатого эпокси-аминного полимера.
Черные точки – свободные эпоксидные группы [69]

В такой модели ожидается, что эффективная бимолекулярная константа скорости будет функцией расстояния R между точками крепления и L . Если цепь имеет форму гауссова клубка, то эффективная константа скорости $k(R)$ определится как:

$$k(R) = \left[\beta^3 / (2\pi)^{3/2} \right] \exp(-\beta^2 R^2 / 2), \quad (5)$$

где $\beta^2 = 3/2L^2$.

С ростом конверсии величина L падает, а R увеличивается. При $R \gg L$ $k(R) \rightarrow 0$.

Вышеуказанная модель описывает упрощенную ситуацию с неподвижными концами цепи. Вместе с тем, характерные времена подвижности цепи, несущей функциональную группу, меньше, чем продолжительность химической реакции. Фактически, в высокоэластическом состоянии узлы сетки характеризуются низкой, но конечной подвижностью, т. е. R в формуле (5) и, следовательно, эффективная константа скорости $k(R)$ должна быть функцией времени релаксации узлов сетки [70].

Важным фактором, определяющим кинетику реакции формирования сетчатых полимеров, является стеклование. Опыт показывает, что температура стеклования, T_g , растет с увеличением степени сшивания, следовательно, с глубиной реакции α .

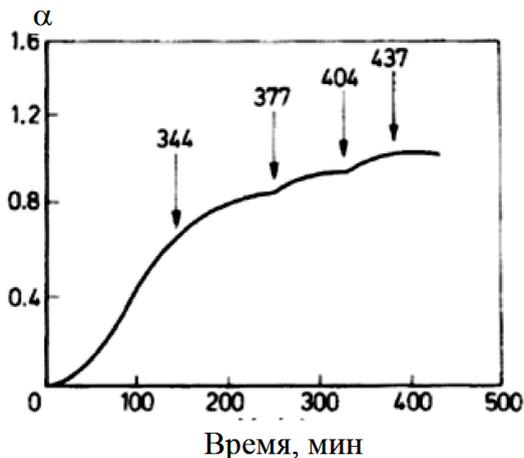


Рис. 9. Кинетика отверждения диглицидилового эфира резорцина с 2,6-диаминопиридином при ступенчатом контроле температуры. На рисунке показаны температуры проведения этапов реакции в градусах К [71]

Стеклование переводит процесс отверждения из кинетической в диффузионно лимитируемую область и, в конце концов, останавливает его. Повышением температуры можно реакцию реанимировать (рис. 9).

Преодолевают эффект стеклования, используя неизотермическое отверждение [72, 73].

2.1.3. Неизотермическое отверждение

Для исследования кинетики неизотермического отверждения применяются различные методы, такие как дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), диэлектрический анализ,

ИК-спектроскопия, реологические методы, а также динамический механический анализ (ДМА), причем предпочтение отдают ДСК [74-76].

Вышеизложенные соображения показывают всю сложность проблемы механизма реакции отверждения и даже, в какой-то мере, безнадежность попыток строгого описания ее кинетики. Поэтому, видимо, не прекращаются поиски адекватных эмпирических подходов [77-81]. При этом полагают, что в целом реакция и кинетические данные соответствуют простейшей возможной модели, описывающей экспериментальные данные. Кинетический анализ данных ДСК позволяет свести сложный механизм к схеме эффективной кинетики, основанной на стадиях реакции, вносящих основной вклад в общий процесс. Теплота реакции Q пропорциональна глубине превращения α (рис. 10), так что $\alpha = Q/Q_{max}$. Для реакций эпоксидных групп с аминами $Q_{max} \approx 110$ кДж/мол [60].

Модель автокаталитической кинетики Kamal M.R. была разработана для реакций эпоксидных групп с аминами [83]. Общее выражение для конверсии определяется (6):

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2\alpha^m)(1-\alpha)^n. \quad (6)$$

Константы k_1 и k_2 отражают автокаталитический характер процесса. В отличие от физически значимых кинетических констант 2-го или 3-го порядка [60] эти имеют первый порядок. Сумма показателей $m + n$ определяет общий порядок реакции, обычно $1 \leq n \leq 2$, $m \leq 1$.

Процедура получения параметров уравнения (6) [84] сводится к следующему. Зависимость $\ln(d\alpha/dt)$ от $\ln(1-\alpha)$ при $\alpha \rightarrow 1$ выражается прямой с наклоном n . Затем проводят анализ равенства (6а) и получают остальные параметры.

$$\frac{d\alpha/dt}{(1-\alpha)^n} = k_1 + k_2\alpha^m. \quad (6a)$$

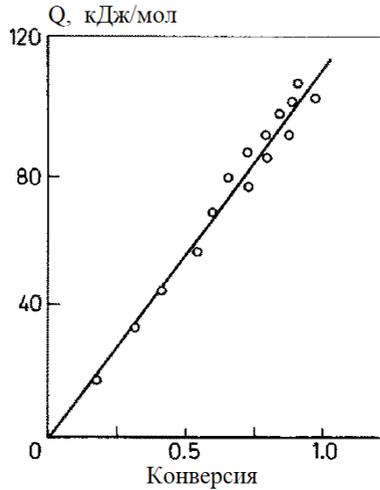


Рис. 10. Зависимость тепловыделения от конверсии в реакции фенолглицидилового эфира с анилином [82]

Уравнение (6) не учитывает явление стеклования, обычно сопутствующее процессу изотермического отверждения. Диффузионно-контролируемый эффект рассмотрен в работе [85] и предложено уравнение (7), позволяющее описать кинетику реакции.

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2 \alpha^m)(1 - \alpha)^n \cdot f(\alpha), \quad (7)$$

где

$$f(\alpha) = 2 \left\{ 1 + \exp \left[\frac{\alpha - \alpha_f}{b} \right] \right\}^{-1} - 1.$$

Здесь α_f – предельная конверсия, а b – эмпирический параметр. Когда α меньше некоторого критического значения α_c , то $f(\alpha) \approx 1$, реакция контролируется кинетически, а эффект диффузии незначителен. Когда $\alpha \geq \alpha_c$, $f(\alpha)$ начинает уменьшаться и приближается к нулю, когда реакция останавливается. Рис. 11 иллюстрирует уравнение (7).

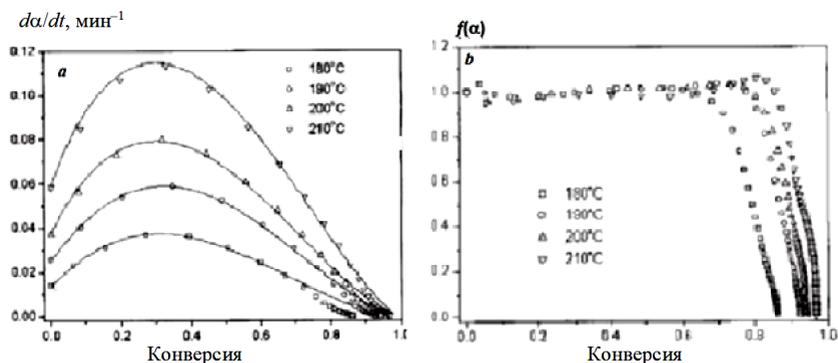


Рис. 11. Кинетические кривые отверждения тетраглицидил-4,4-диаминодифенилметана с 4,4-диаминодифенилсульфоном (а) и (b) $f(\alpha)$.
Точки – эксперимент, линии – расчет по уравнению (7),
параметры которого приведены в таблице 13 [86]

Таблица 13

Параметры уравнения (7) [86]

$T^{\circ}\text{C}$	k_1	k_2	m	n	α_c	α_f	b
180	0,0139	0,199	1,01	1,86	0,79	0,861	0,0587
190	0,0258	0,282	1,03	1,68	0,87	0,925	0,0469
200	0,0373	0,316	0,93	1,60	0,89	0,941	0,0375
210	0,0585	0,481	0,91	1,50	0,93	0,967	0,0284

Температурная зависимость констант позволяет выразить их в аррениусовской форме: $\ln A_1 = 36,6$, $E_1 = 161,4$ кДж/мол; $\ln A_2 = 14,4$, $E_2 = 62,7$ кДж/мол.

Поскольку уравнение Камалы не имеет строгого физического обоснования, возникает вопрос о его однозначности. Изучение кинетики реакции ДГЭБА с м-ФДА и ДДМ методами изотермического и неізотермического ДСК, выполненное V.L. Zvetkov

и др. [79], показало, что однозначность отсутствует. Как свидетельствуют данные рис. 12, результаты изотермического отверждения описываются с высокой точностью разными значениями m и n . В равной степени это относится к неизотермическому процессу.

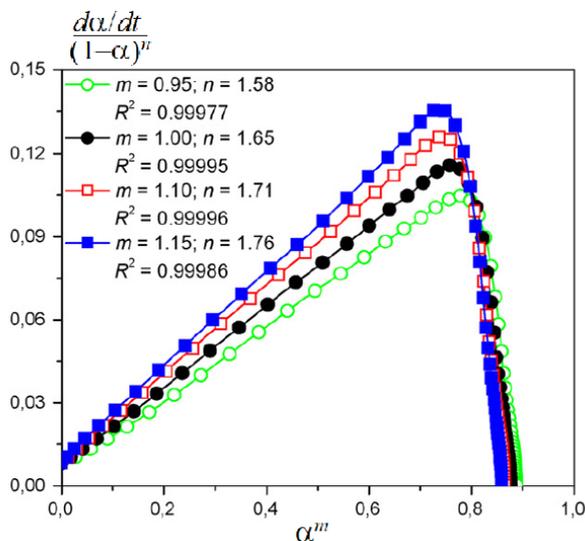


Рис. 12. Графики уравнения (7) при разных значениях параметров m и n для реакции ДГЭБА с м-ФДА. $T = 374.5 \text{ K}$ [79]

Для неизотермических условий температура изменяется со временем при постоянной скорости нагрева, $\beta = dT/dt$. Изоконверсионный кинетический анализ показал, что скорость реакции при заданной конверсии зависит только от температуры. Другими словами, если E_a эффективная энергия активации при данной конверсии, ее определяют путем изменения скорости сканирования. Анализ зависимости E_a от α помогает не только выявить сложность процесса, но и установить его кинетическую схему.

$$E_a = -Rd \ln \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) / dT^{-1} \quad (8)$$

Например, если исходить из уравнения (6), получаем:

$$E_a = -(k_1 E_1 + \alpha^m k_2 E_2) / (k_1 + \alpha^m k_2) \quad (9)$$

На рис. 13 приведены экспериментальные данные [87], обработанные по (8) и рассчитанные по уравнению (9). Расчет проводился при условии $E_1=120$ и $E_2=50$ кДж/моль и изменении показателя степени m . Первое значение было получено из эксперимента как предельное значение эффективной энергии активации, так как $E_a=E_1$ при $\alpha \rightarrow 0$. Как видно, расчет удается согласовать с экспериментом, подобрав значения E_2 и m . Таким образом, можно считать, что уравнение (6) адекватно описывает экспериментальные данные. Именно этот подход используется для изучения влияния различных добавок на кинетику образования эпоксидных материалов.

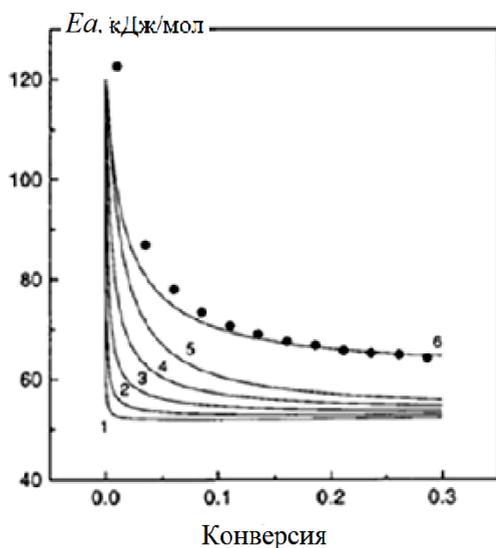


Рис. 13. Зависимость энергии активации от конверсии, рассчитанные по уравнению (6) для значений m : (1) 0,7, (2) 0,9, (3) 1,1, (4) 1,3 и (5) 1,5, (•) – эксперимент. Кривая 6 – $E_2 = 53$ кДж/моль, $m = 1,3$ [87]

Иногда кинетику неизотермического отверждения анализируют, используя одноконстантную схему (см., например, [88]):

$$\frac{d\alpha}{dt} = k\alpha^m (1-\alpha)^n, \quad (10)$$

где m может быть равной нулю.

Этот подход лежит в основе изоконверсионного интегрального метода, развитого в середине прошлого века [89, 90] и используемого для расчетов энергии активации при различных значениях конверсии. Таким образом, для фиксированной α график зависимости $\ln(\beta/T_m^2)$, полученный из термограмм ДСК с использованием различных скоростей нагрева β , должен представлять собой прямую линию, наклон которой позволяет определить кажущуюся энергию активации. Экспериментально определенные значения $E(\alpha)$ используются с целью формулирования кинетической модели, которая наилучшим образом описывает функцию $\alpha(t)$ исследуемого процесса.

2.2. Ангидридное отверждение

Ангидриды кислот медленно реагируют с эпоксидными смолами даже при 200°C [91]. Собственно, сами ангидриды непосредственно в реакцию не вступают, служа лишь источником кислоты [92]. Однако в работе [91] образования последней не наблюдали и был предложен механизм, согласно которому инициирование происходит за счет протонодонорных -ОН групп.

В ходе процесса протекают реакции образования простых и сложных эфиров. Вторичные спирты эпоксидного олигомера с ангидридом образуют полуэфир, который, в свою очередь, по реакции с эпоксидной группой дает диэфир. Конкурирующая реакция вторичного спирта с эпоксидной группой производит β -гидроксиэфир.

Основные катализаторы способствуют этерификации. Так, третичный амин с эпоксидной группой образует цвиттер-ион (схема 4, С), который содержит четвертичный атом азота и алкоксидный анион. Анион реагирует с ангидридом с получением четвертичной соли (D), анион который реагирует сначала с эпоксидом (E), а затем с ангидридом. В результате образуется сложный диэфир, а карбоксильный анион регенерируется для повторного инициирования цикла [93].

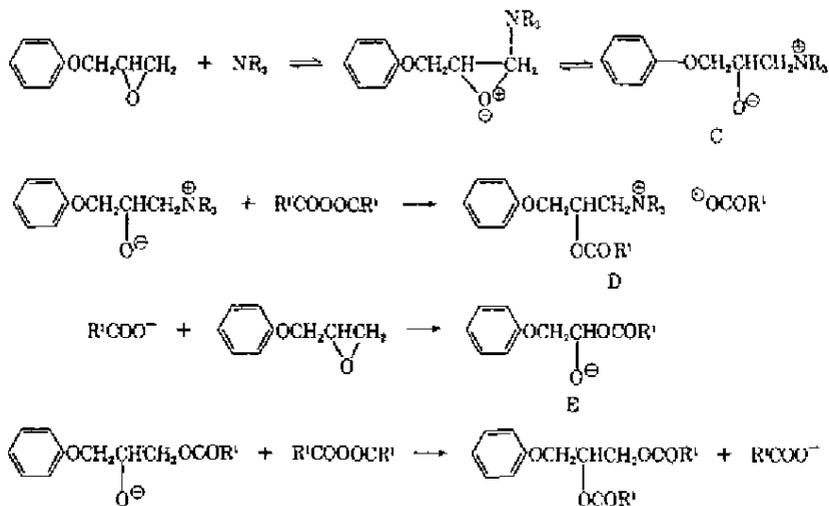


Схема 4. Схема сополимеризации ФГЭ с ангидридом [93]

В отличие от аминного ангидридное отверждение носит черты полимеризационного процесса с присущими ему стадиями – инициирование, рост и обрыв цепи. Разнообразие в предложенных моделях механизма отражается в определяемых порядках реакции: в таблице 1, приведенной в статье [91], от первого до четвертого.

А.Н. Мауги и др. [94] методом изотермического ДСК изучали реакцию ДГЭБА с метилтетрагидрофталиевым ангидридом (1:1) при инициировании бензилметиламином. На рисунке 14 пока-

зан график, соответствующий кинетике первого порядка, при этом наблюдается период индукции тем больший, чем ниже температура.

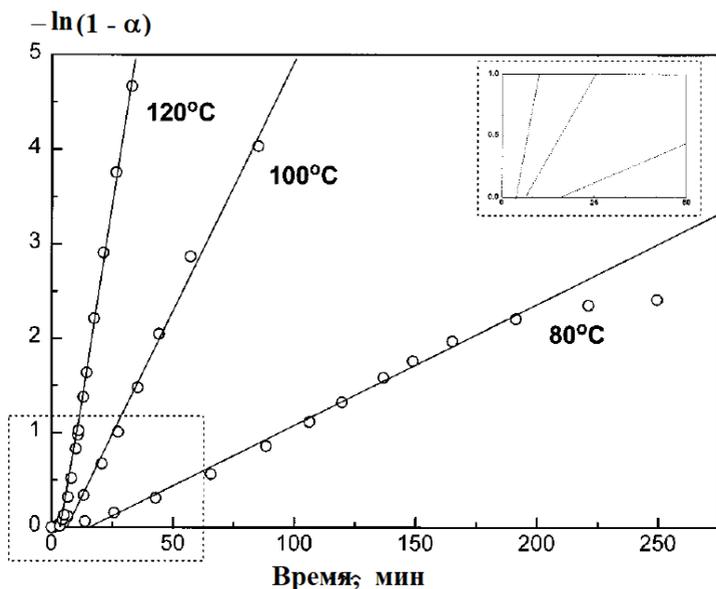


Рис. 14. Зависимость глубины превращения эпоксидных групп при реакции ДГЭБА с метилтетрагидрофталевым ангидридом. В правом верхнем углу показан индукционный период [94]

Кинетический анализ процесса основан на следующей модели. Чередующаяся сополимеризация эпоксида с ангидридом смоделирована гомополимеризацией гипотетического мономера, который состоит из прореагировавших одного эпоксида и одного ангидрида, причем активный центр локализован только на последнем, а вступает в реакцию с первым. Кинетику полимеризации объясняет предложенная схема: медленное инициирование и «живущий» рост цепи. Однако полученная величина точки геля, α_g , оказалась слишком высокой. Поскольку согласно критерию Флори для гелеобразования, гласящему, что гель-точке соответствует

одно звено шивки на цепь [95], большому числу шивок должно соответствовать большое число коротких цепей. Поэтому была введена стадия обрыва цепи с одновременной регенерацией активного центра, фактически реакция передачи цепи. «Живущий» характер кинетики обеспечивает стационарная концентрация активных центров.

X. Fernàndez-Francos и др. [96] проанализировали кинетику отверждения и формирования сетки эпоксидно-ангидридных композиций с третичными аминами в качестве инициатора. Предложен механизм, лучше согласующийся с данными эксперимента, чем предыдущая модель [94] – живая полимеризация и простая регенерация активных центров. Было учтено, что формирование сетки происходит путем случайной комбинации первичных цепей.

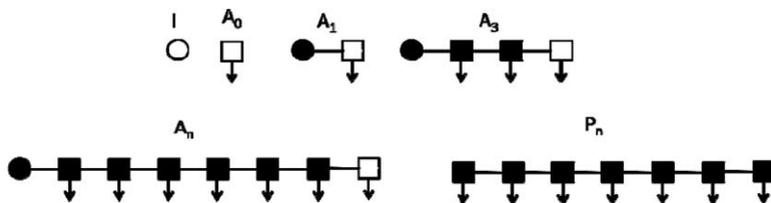


Схема 5. Схема, изображающая первичные цепи [96]

Первичные цепи образуются путём линейного роста: $A_n + A_1 \rightarrow A_{n+1}$.

Развитый метод определяет среднюю молекулярную массу W с учётом подвешенных первичных цепей, прореагировавших с функциональными группами, обозначенными стрелками на схеме 5. W может быть определена по вероятности образования связей с данной первичной цепью и суммирования молекулярных масс всех цепей, и данной, и подвешенных.

Именно такое представление о процессе синтеза сетчатых полимеров предложил в свое время А.А. Берлин [95]: первая стадия – образование линейного полимера (β -полимер), на второй – разветвленные цепи, на третьей, после гель-точки, – соб-

ственно полимерная сетка. Однако разделить первую и вторую стадии удастся только в тех случаях, когда константа скорости реакции присоединения цепей существенно меньше константы роста цепи. При бóльшем значении константы ветвления возникают практически сразу же после начала реакции. Поскольку предположение о малости второй константы вряд ли разумно, в реальности можно говорить только о двух стадиях: до геле-точки формирование разветвленного полимера, после – сетчатого.

Выполненный в работе Г.В. Королёва и др. [97] анализ гелеобразования в процессах живой трехмерной полимеризации, базирующийся на этой концепции, дает для аналогичного случая формулу:

$$\alpha_c \frac{k_p \Phi_{22}}{k_x X_0} = 0,5,$$

где Φ_{22} – второй момент распределения по функциональности, а передача цепи осуществляется на агенте X.

Детальное рассмотрение проблемы формирования сетчатых полимеров см. ниже, раздел 2.4.2.

В предыдущем разделе было показано, что формула (6) успешно описывает процессы поликонденсации. Как свидетельствуют литературные данные, уравнение (6) применимо также и к полимеризации, во всяком случае, к ангидридному отверждению эпоксидных олигомеров [98–100].

R. Seifi и M. Hojjati [98] на примере коммерческих реагентов (ДГЭБА, метилтетрагидрофталевый ангидрид и ускоритель N-диметилбензиламин) изучали влияние температуры на параметры уравнения (10) методом изотермического ДСК. На рис. 15 показаны $m(T)$ и $n(T)$.

Как видно, $n \approx 1$ в соответствии с кинетикой первого порядка, а $m \approx 0.5$, что соответствует корневому закону инициирования. Температурная зависимость констант подчиняется закону Аррениуса (мин^{-1}):

$$k_1 = 2,365 \cdot 10^9 \exp\{-81,61/RT\}, k_2 = 2,073 \cdot 10^7 \exp\{-63,50/RT\}.$$

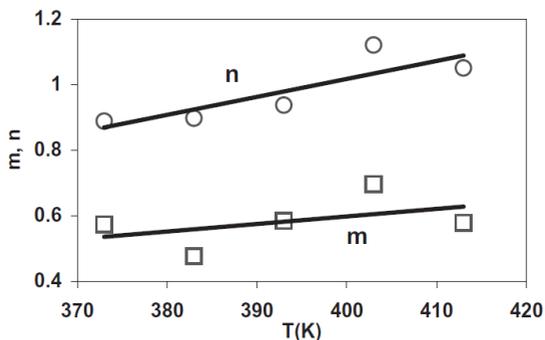


Рис. 15. Зависимость показателей степени m и n от температуры [98]

Те же реагенты были использованы в работе S. Montserrat и др. [99] при исследовании эффекта ускорителя. На рис. 16 приведены кривые неизотермического отверждения при различных концентрациях последнего. Катализ сдвигает реакцию в низкотемпературную сторону тем сильнее, чем выше концентрация амина (левый пик). При этом вклад некатализированного процесса существенно снижается (правый пик).

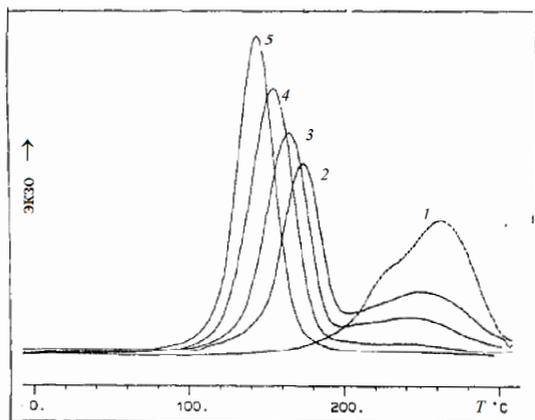


Рис. 16. Кривые ДСК ангидридного отверждения эпоксидной смолы при содержании ускорителя 0 (1), 0,125 (2), 0,25 (3), 0,5 (4) и 1,1 (5) мас.%. Скорость нагрева 10 К/мин [99]

Кривые описываются уравнением (10) и показателями степени m и n , величина которых зависит от концентрации катализатора (рис. 17).

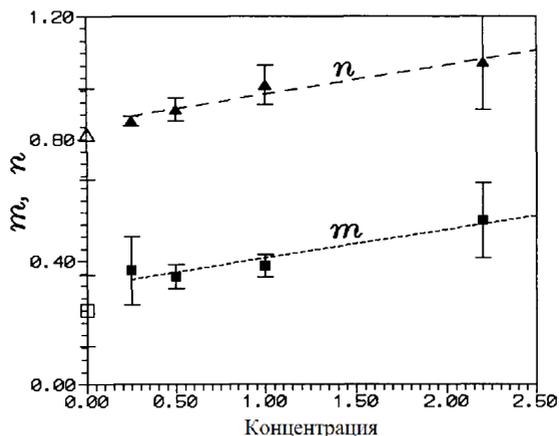


Рис. 17. Зависимость параметров уравнения (10) от концентрации ускорителя. На графике удвоенная величина мас.% [99]

Е. Duemichen и др. [100] использовали методы ИК-спектроскопии и ДСК, в последнем случае как изотермический, так и неизотермический варианты, для изучения кинетики отверждения ДГЭБА метилтетрагидрофталевым ангидридом в присутствии 1 мас.% 1-метилимидазола. Параметры уравнения (10) $m=1$, $n=1,44$ по данным ДСК и 1,61 по данным ИК ($T = 80^{\circ}\text{C}$). Константы формулы Аррениуса для k по ИК $E_a=75,1\pm 14,6$ кДж/моль, $\log k_0=7,26$, по ДСК $E_a=77,7\pm 2,6$ кДж/мол, $\log k_0=7,71$.

2.3. Ионная полимеризация

Вследствие структуры трехчленного цикла кислород-углеродные связи эпоксидов сильно поляризованы и, как ожидается, способны разрываться под действием ионных агентов. В процес-

личаются по крайней мере на порядок: константы роста цепи в системе ФГЭ + диметилбензиламин + изопропиловый спирт при 70°C равны соответственно 5,6 и 0,7 л·мол⁻¹·с⁻¹ [102]. На 5 – 7 звене цепи происходит обрыв на противоионе путём отрыва протона от протонсодержащего β-атома углерода тетраалкилкатиона с последующей регенерацией активного центра, так что процесс носит живущий характер [103].

В отличие от аминных имидазольные инициаторы являются цвиттер-ионами, как показано на схеме 6 [104].

На рис. 19 представлена кинетика полимеризации ДГЭБА под действием 2-этил-4-метилимидазола в широком диапазоне температур [105]. Как видно, выполняется 1-й порядок реакции с энергией активации 90 кДж/моль. Вместе с тем, константа иницирования (образования аддукта) в несколько раз (от 3 до 10 в зависимости от температуры и концентрации катализатора) меньше константы роста цепи.

Когда диэтанолламин (ДЭА) используется в качестве отверждающего агента эпоксидной смолы ДГЭБА, за быстрой реакцией образования аддукта эпоксида с вторичным амином ДЭА следует медленная реакция анионной полимеризации за счет гидроксила [106]. При низкой температуре реакция протекает с ярко выраженным периодом индукции, аналогично поликонденсации эпоксида с амином (рис. 20).

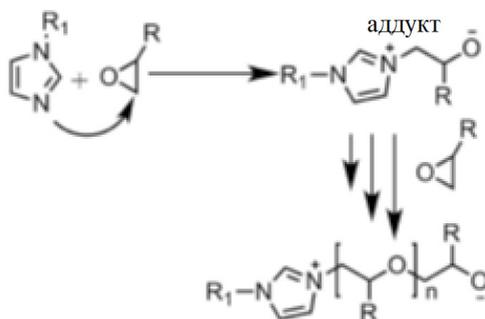


Схема 6. Схема иницирования анионной полимеризации имидазолом [104]

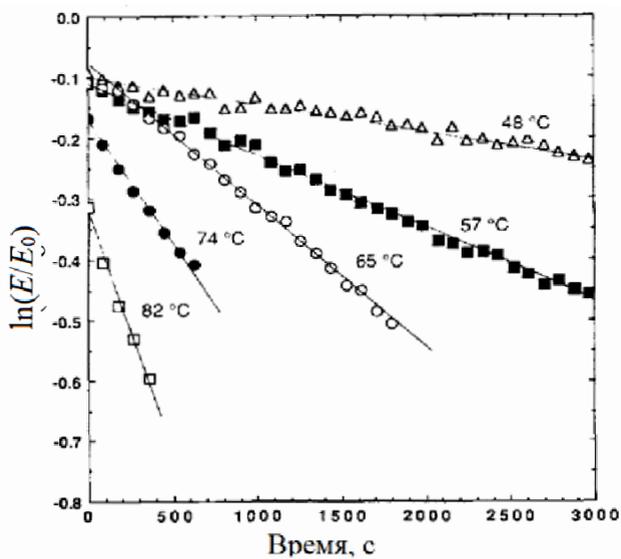


Рис. 19. Кинетика полимеризации ДГЭБА под действием 2-этил-4-метил-имидазола. E – концентрация эпоксидных групп [105]

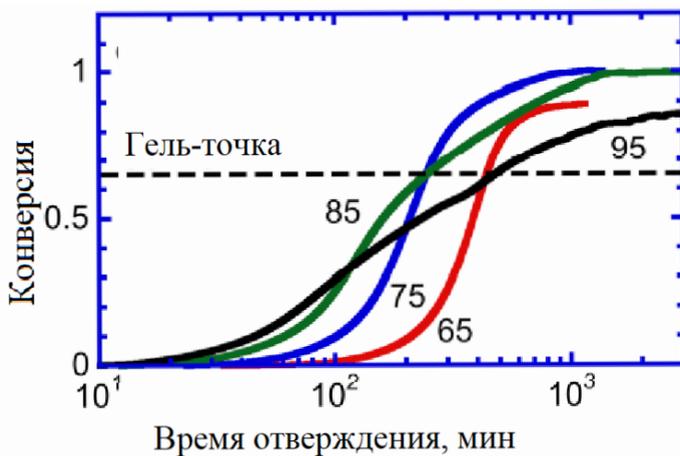


Рис. 20. Кинетические кривые отверждения ДГЭБА ДЭА. Цифры на рисунке – температура в °С [106]

При высокой температуре (выше 100°C) автокаталитический характер реакции исчезает. Установлено, что скорость конверсии эпоксида невозможно представить в виде функции только температуры и степени конверсии.

Х. Yu и др. [107] сообщили о фотоиницировании анионной полимеризации эпоксидов. Под действием УФ-излучения четвертичные соли тетрафенилбората аммония с различными хромофорами диссоциируют, образуя, в частности, NPh_3 и Ph_4B^- .

Катионная полимеризация эпоксидных смол обычно инициируется комплексами трифторида бора или ониевыми солями, в том числе диарилдиодонием, триарилсульфонием или фосфониевыми солями [104]. BF_3 обычно стабилизируется за счет комплексообразования с основаниями Льюиса, например, эфира, спирта или амина, как показано на схеме 7. Из-за более высокой стабильности обычно предпочтительны комплексы BF_3 -амин. Рост цепи происходит через активный центр оксония (схема 7). Система DER 332/ BF_3 проявляет 1-й порядок реакции: $k = 2,0 \cdot 10^{11} \exp\{-98/RT\}$ мин⁻¹ [108]. Добавление гидроксильной группы ведет к снижению энергии активации. Группа -ОН также может выступать в качестве агента переноса цепи.

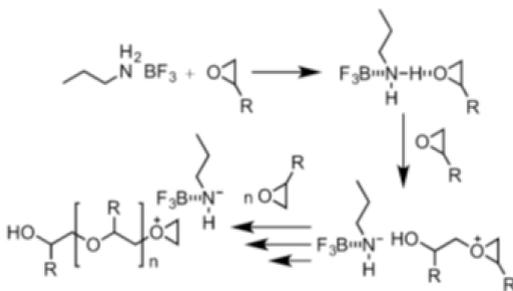
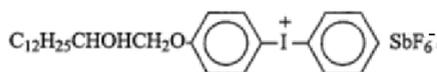


Схема 7. Катионная полимеризация эпоксидов под действием BF_3 [99]

Возможен также такой механизм роста цепи, при котором протонированные эпоксиды реагируют с гидроксильрованными концами цепей. В этом режиме каждый акт раскрытия цикла со-

проводится переносом протона на новую эпоксидную группу, которая, в свою очередь, может быть раскрыта гидроксильным концом цепи [109].

Катионная полимеризация эпоксидных смол может быть индуцирована ультрафиолетом или электронно-лучевым излучением и эффективно протекать в присутствии соответствующих фотоинициаторов, например, гексафтор-антимонатная соль арилиодония:



Возможный механизм может быть представлен следующим образом [110]. На первом этапе ультрафиолетовое облучение приводит к распаду соли диарилиодония на радикальные и катионные фрагменты. Фотогенерированная суперкислота, например, HBF_4 , HPF_6 , HAsF_6 , HSbF_6 , быстро протонирует эпоксидный цикл (образуется вторичный оксониевый ион), который подвергается атаке со стороны нуклеофильной эпоксидной группы с получением в результате раскрытия цикла третичного оксония. Наконец, повторяющаяся атака третичных оксониевых ионов эпоксидными группами приводит к росту цепи.

Предложен также каталитический путь восстановления соли диарилиодония [111]. Под воздействием силана происходит высвобождение супер-кислоты Бренстеда, которая инициирует катионную полимеризацию эпоксидов.

2.4. Гель-точка

2.4.1. Поликонденсация

Величина критической конверсии, α_c , в процессах образования сетчатых полимеров, так называемая, гель-точка, является, с одной стороны, кинетической, с другой стороны, важной

структурной характеристикой. Установление связи величины критической конверсии со структурными и кинетическими параметрами процесса дает возможность сформулировать условия получения сетчатого полимера с требуемыми физико-механическими характеристиками. Поэтому ее определение представляется заслуживающей внимания задачей.

В дальнейшем нам придется использовать представление о производящей функции (ПФ) $\Phi(s) = \sum_{i=1}^{\infty} s^i R_i$, где s – фиктивная (dummy) переменная, а R_i – искомая величина, скажем, концентрация цепей. ПФ позволяет решать разнообразные кинетические уравнения, включая бесконечные системы. Поэтому рассмотрим ее основные свойства.

ПФ суммы (или разности) двух последовательностей $\{a_n\}$ и $\{b_n\}$ равна сумме (или разности) соответствующих ПФ

$$A(s) = \sum_{n=0}^{\infty} s^n a_n \text{ и } B(s) = \sum_{n=0}^{\infty} s^n b_n .$$

Сверткой называется сумма вида

$$c_n = \sum_{j=0}^n a_{n-j} b_j .$$

ПФ свёртки является произведением ПФ этих последовательностей:

$$A(s) \cdot B(s) = C(s) = \sum_{n=0}^{\infty} s^n c_n .$$

Дифференцирование ПФ по фиктивной переменной производит ее моменты и, соответственно, моменты распределения R_n : нулевой момент

$$\Phi(s)|_{s=1} = \sum_{n=0}^{\infty} R_n ,$$

первый момент

$$\frac{\partial \Phi(s)}{\partial s} \Big|_{s=1} = \sum_{n=0}^{\infty} n R_n,$$

разность между вторым и первым моментами:

$$\frac{\partial^2 \Phi(s)}{\partial s^2} \Big|_{s=1} = \sum_{n=0}^{\infty} n(n-1) R_n = \sum_{n=0}^{\infty} n^2 R_n - \sum_{n=0}^{\infty} n R_n.$$

Использование этих свойств позволяет решать кинетические задачи науки о полимерах.

При рассмотрении вопроса о гель-точке ключевым является представление о функциональности исходных реагентов. Под функциональностью олигомера следует понимать число связей в цепи полимера, которое в принципе он может образовать. Поскольку олигомерам обычно присуща неоднородность по размерам и функциональности, для характеристики последней С.Г. Энтелис ввел представление о распределении по типам функциональности, РТФ [112]. Количественно эту величину выражают через средние значения, f_n и f_w , причем именно последняя, средневесовая функциональность, как показал еще П. Флори [113], играет ключевую роль в определении величины критической конверсии и параметров структуры сетчатых полимеров.

Простейшим и эффективным подходом к расчёту гель-точки является вероятностный в варианте теории ветвящихся процессов [95]. Структуру макромолекулы представляют в виде ветвящегося дерева (рис. 21), причем за корень может быть принято любое звено или целый фрагмент. Чтобы связать структуру макромолекулы с процессом ее образования, в качестве таких фрагментов выбирают молекулы реагентов. Далее рассматривают вероятности перехода от поколения к поколению (корень принимают за нулевое поколение) как результат образования соответствующих связей. Кинетические параметры процесса, глубина превращения по функциональным группам и их концентрация,

определяют величину вероятностей перехода. Для анализа вероятностей используют язык производящих функций (ПФ). Ключевым моментом теории ветвящихся процессов является то обстоятельство, что величина вероятностей перехода от поколения к поколению не зависит от его номера (кроме нулевого), вычисление же ПФ сводится к решению алгебраических уравнений.

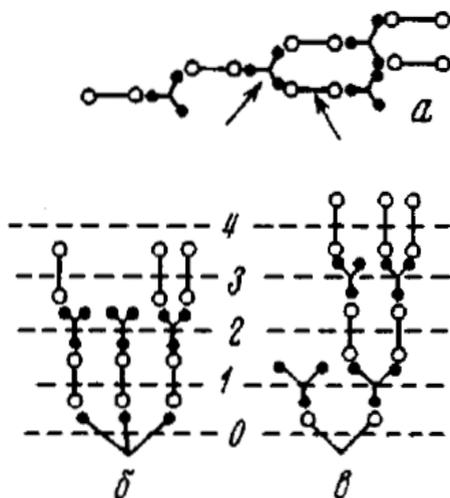


Рис. 21. Разветвленная макромолекула в виде ветвящегося процесса. Цифрами обозначены номера поколений *a* - молекула, полученная в результате поликонденсации трифункционального мономера с бифункциональным; *б*, *в* - ее изображение в виде ветвящегося процесса, в качестве корня дерева выбраны звенья, указанные стрелкой: *б* - трифункциональное, *в* - бифункциональное

На простом примере *f*-функциональной поликонденсации покажем принцип определения величины критической конверсии.

В каждом поколении, кроме нулевого, *f*-функциональное звено может произвести максимум $f-1$ звеньев, причем вероятность того, что каждая из функциональных групп прореагировала, т.е. произвела новое звено, равна величине конверсии, α . Вероятность p_i произвести i из $f-1$ звеньев равна:

$$p_i = \frac{(f-1)!}{i!(f-i-1)!} \alpha^i (1-\alpha)^{f-i-1}. \quad (11)$$

Таким образом, ПФ вероятностей

$$Z(q) = \sum_{i=0}^{f-1} q^i p_i = (1-\alpha + \alpha q)^{f-1}. \quad (12)$$

Условие гелеобразования определяется из решения уравнения (13)

$$u(q) = qZ\{u(q)\} = q\{1-\alpha + \alpha u(q)\}^{f-1}. \quad (13)$$

ПФ $u(q)$ характеризует ММР полимера. Моментам этой функции соответствуют моменты ММР, отнесенные к общей концентрации звеньев в системе. Так, $u(1)$ есть 1-ый момент ММР, первая производная по q при $q=1$ – 2-й момент и т.д.

Критическим будет то значение конверсии α , при котором производная $\partial u(1)/\partial q$ обращается в бесконечность.

$$\frac{\partial u(q)}{\partial q} = \{1-\alpha + \alpha u(q)\}^{f-1} + \alpha(f-1)\{1-\alpha + \alpha u(q)\}^{f-2} \frac{\partial u(q)}{\partial q}. \quad (14)$$

При $q=1$ $u(1)=1$

и

$$\frac{\partial u(q)}{\partial q} = \frac{1}{1-\alpha(f-1)}. \quad (15)$$

Отсюда следует условие гелеобразования

$$\alpha_c(f-1) = 1. \quad (16)$$

Заметим, что величину конверсии получаем путем решения дифференциального уравнения для функциональных групп.

Ограничивает применимость вероятностного подхода наличие эффекта замещения. Если последний проигнорировать, то соответствующую формулу для системы амин (А) – эпоксид (В) следует представить таким образом:

$$\alpha_{cA} \alpha_{cB} (f_{wA} - 1)(f_{wB} - 1) = 1, \quad (17)$$

α_c – критическая конверсия (гель-точка), $f_w = \sum_i i \cdot n_i$, функциональная доля $n_i = \frac{i \cdot m_i}{\sum_i i \cdot m_i}$, m_i – мольная концентрация олигомера, содержащего i функциональных групп, f_w – средневесовая функциональность.

Функциональность олигомера $F = \sum_i i \cdot m_i$, $\alpha = (F_0 - F) / F_0$.
Поскольку $F_{A0} - F_A = F_{B0} - F_B$, $\alpha_A = \frac{F_{B0}}{F_{A0}} \alpha_B$. Следовательно,

$$\alpha_B^2 \frac{F_{A0}}{F_{B0}} (f_{wA} - 1)(f_{wB} - 1) = 1. \quad (17a)$$

При эквивалентном соотношении четырёхфункционального амина и двухфункционального эпоксида $\alpha_c = 1/\sqrt{3} \cong 0,577$.

Простые соотношения, полученные статистическим методом, широко используют при анализе разнообразных процессов поликонденсации. Однако, обычным для полифункциональных реагентов является эффект замещения. В реакции эпоксидных соединений с амином константы скорости реакции первичной аминогруппы k_1 и вторичной k_2 , возникающей как результат первой реакции, различны (табл. 11).

Метод решения задач поликонденсации, исходящий из представления о блоках связей, был развит в работах [114-118]; при этом была продемонстрирована возможность решения проблемы эффекта замещения за счет сочетания вероятностного и кинетического расчетов.

Блок связей представляет собой некоторую конфигурацию относительно небольшого размера, являющуюся частью общей топологической структуры, присущей данному полимеру. Она отображается в виде связного графа G , ребра и вершины которого суть связи и звенья, соединяемые этими связями. Полный набор концентраций всех блоков G однозначно характеризует состав и

топологическую структуру полимерной системы. В этом смысле концентрация $y(G)$ аналогична ММР линейного полимера.

Анализ структуры систем кинетических уравнений, описывающих процессы образования блоков связей, показал [114], что их можно разбить на замкнутые группы, каждая из которых относится к сравнительно небольшим блокам. Вследствие малости систем прямое решение дифференциальных уравнений не представляет трудностей даже при наличии эффекта замещения. Более крупные блоки и соответствующие цепи собираются из полученных кинетическим путем с использованием вероятностных расчетов. Это становится возможным, если эффект замещения в реакциях, обеспечивающих эту сборку, отсутствует.

Следуя алгоритму, разработанному в [69, 70], будем полагать, что звенья диамина формируют узлы сетчатого полимера, а эпоксидный олигомер – межузловые цепи. Первичные аминогруппы, реагируя с эпоксидной группой, приводят к возникновению вторичных групп. Но реакционная способность этих аминов различна (см. табл. 11). Таким образом, мы сталкиваемся с типичным проявлением эффекта замещения. Структуру сетки определяет сочетание узлов различной функциональности. Именно эти структурные элементы представляют собой блоки связей, концентрацию которых в данном случае следует вычислять кинетическим методом, т.е. путем решения соответствующих кинетических уравнений. Число присоединенных к узлу олигомерных фрагментов характеризует его функциональность. Если в скобках обозначить число первичных (первая цифра) и вторичных (вторая цифра) водородных атомов, то группы, принимающие участие в построении сетки, можно обозначить следующим образом:

$A(40)$ – исходный амин, узел нулевой функциональности, A_0 ;

$A(21)$ – продукт реакции одной из первичных аминогрупп, функциональность 1, A_1 ;

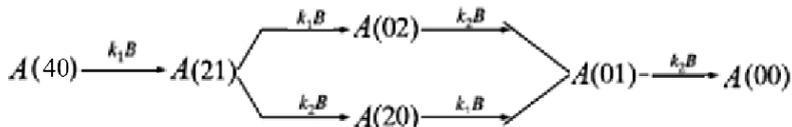
$A(20)$ – функциональность 2, A_2 ;

$A(02)$ – функциональность 2, A_2 ;

$A(01)$ – трехфункциональный узел, $A3$;

$A(00)$ – четырехфункциональный узел, $A4$;

Превращение узлов изображается следующей схемой:



Через B обозначены эпоксидные группы.

Система уравнений для всех аминогрупп записывается следующим образом:

$$\begin{aligned}
 \frac{dB}{dt} &= -k_1B\{4A(40) + 2A(21) + 2A(20)\} - \\
 &\quad - k_2B\{A(21) + 2A(02) + A(01)\}, \\
 \frac{dA(40)}{dt} &= -4k_1BA(40), \\
 \frac{dA(21)}{dt} &= 4k_1BA(40) - (2k_1 + k_2)BA(21), \\
 \frac{dA(02)}{dt} &= 2k_1BA(21) - 2k_2BA(02), \\
 \frac{dA(20)}{dt} &= -2k_1BA(20) + k_2BA(21), \\
 \frac{dA(01)}{dt} &= 2k_1BA(20) + 2k_2BA(02) - k_2BA(01), \\
 \frac{dA(00)}{dt} &= k_2BA(01).
 \end{aligned} \tag{18}$$

Начальные условия: $A(40)=A_0$, $A(21)=A(20)=A(02)=A(01)=A(00)=0$.

На рис. 22 показано, как в ходе реакции меняется относительная концентрация узлов $a_i=A_i/A_0$ различной функциональности. Характерно, что в координатах концентрация – конверсия кривые для разных значений $\beta = k_2 / k_1$ имеют подобный вид: максималь-

ное значение концентраций a_i относится к одному и тому же значению глубины превращения независимо от величины относительной константы скорости реакции вторичной аминогруппы. В то же время само максимальное значение меняется в зависимости от кинетических параметров реакции поликонденсации. На рис. 22 также приведены кривые изменения долей i -функциональных узлов n_{ai} в ходе процесса поликонденсации при различных соотношениях констант скорости реакций первого и второго присоединения.

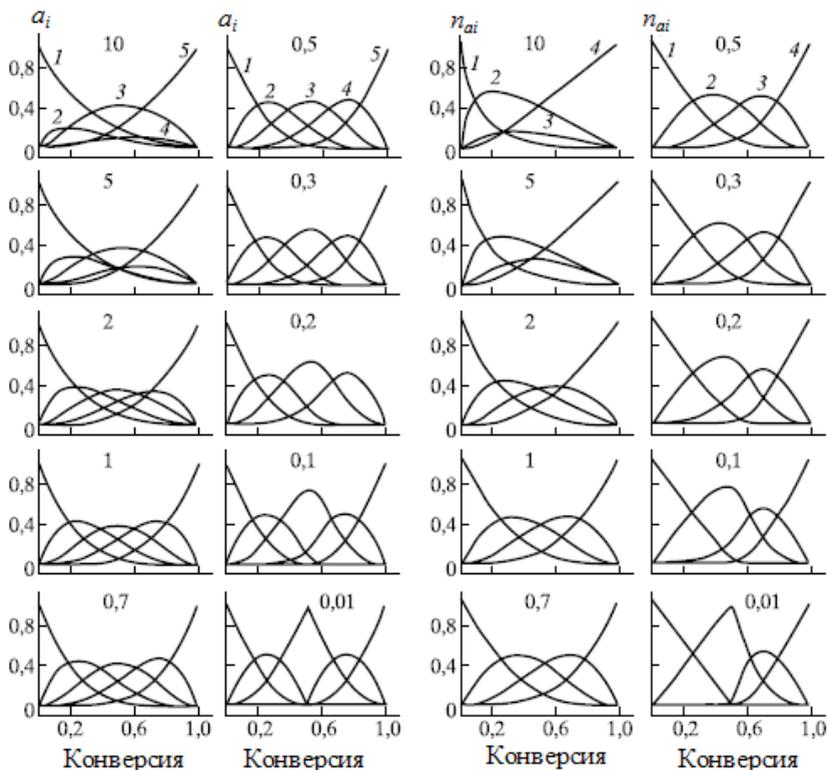


Рис. 22. Изменение в ходе реакции относительной концентрации узлов различной функциональности: a_0 (1), a_1 (2), a_2 (3), a_3 (4) и a_4 (5) и величин n_{ai} в ходе процесса поликонденсации: n_{a1} (1), n_{a2} (2), n_{a3} (3) и n_{a4} (4). Цифрами на графиках обозначена величина эффекта замещения $\beta = k_2/k_1$

Обращает на себя внимание тот факт, что n_{a1} во всем интервале глубины превращения снижается, начиная с единицы. И это несмотря на то, что мольная концентрация монофункционального узла a_1 сначала растет от нулевого значения, и только затем, достигнув некоторого максимума, падает. Это несоответствие вполне понятно, поскольку начало реакции состоит именно в образовании исключительно монофункциональных узлов, относительная доля которых поэтому равна единице и уменьшается по мере возникновения узлов более высокой функциональности.

Поскольку предполагается, что реакционная способность эпоксидных групп не меняется в ходе реакции, для расчета структуры сетки можно использовать вероятностный подход, используя вычисленные значения концентраций узлов. В соответствии с теорией ветвящихся процессов [95] необходимо ввести функцию $u(q)$, характеризующую вероятность производства цепи олигомера в последующем поколении такой же цепью в предыдущем.

$$u(q) = q \left(1 - \alpha + \alpha \sum_i n_{ai} u^{i-1}(q) \right), \quad (19)$$

где q – фиктивная переменная, α - глубина превращения по эпоксидным группам, n_{ai} доля i -функциональных узлов: $n_{ai} = \frac{iA_i}{\sum_i iA_i}$.

Дифференцирование уравнения (19) приводит к выражению условия гелеобразования

$$\frac{\partial u(q)}{\partial q} = \left(1 - \alpha + \alpha \sum_i n_{ai} u^{i-1}(q) \right) + q \alpha \sum_i (i-1) n_{ai} u^{i-2}(q) \frac{\partial u(q)}{\partial q}. \quad (20)$$

При $q=1$ $u(1)=1$ и

$$\frac{\partial u(1)}{\partial q} = \frac{1}{1 - \alpha \sum_i (i-1) n_{ai}}. \quad (21)$$

Критическая конверсия по эпоксидным группам определяется как решение уравнения

$$\alpha_c \sum_i (i-1)n_{ai} = 1. \quad (22)$$

Формально уравнение (22) совпадает с гель-точкой при f -функциональной поликонденсации $\alpha_c(f_w-1)=1$ с той, однако, разницей, что средневесовая функциональность $f_w = \sum_i in_i$ в уравнении (22) меняется в ходе процесса, то есть является функцией глубины превращения α , а не характеристикой исходной системы.

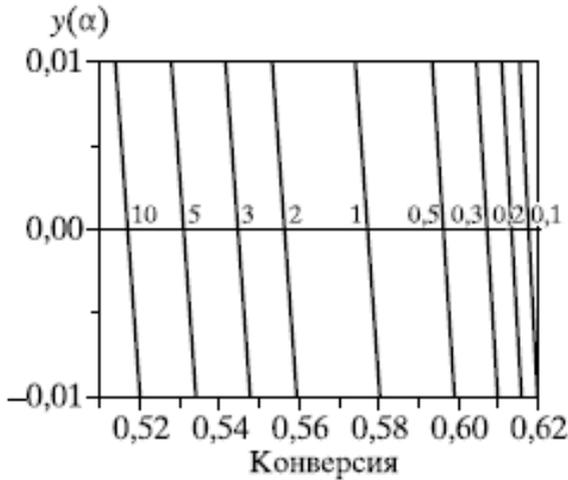


Рис. 23. Кривые уравнения $y(\alpha) = 1 - \alpha \sum_i (i-1)n_{ai}$ для различных значений β (цифры на графике). Система $B_2+A(40)$

На рис. 23 приведены кривые уравнения $y(\alpha) = 1 - \alpha \sum_i (i-1)n_{ai}$ для различных значений β . Величина α_c определяется условием $y(\alpha)=0$. На рис. 24 представлены значения критической конверсии α_c в зависимости от величины кинетической константы β (кривая 2). Там же показана связь между α_c и β для систем $B_2+A(41)$ (кривая 1), $B_2+A(21)$ (кривая 3) и $B_2+B_3+A(20)$ (кривая 4). В последнем случае введен трифункциональный реагент B_3 , чтобы обеспечить

возможность формирования сетчатого полимера, так как сшивающий компонент $A(20)$ бифункциональный. Как видно, в тех случаях, когда концентрация узлов определяется эффектом замещения, результат решения зависит от величины β (кривые 1–3), что никак не следует из статистической теории. Кривая 4 демонстрирует отсутствие такой зависимости, поскольку эффект замещения сказывается только на величине конверсии $\alpha_A(t)$, но не на концентрации узлов, которая связана с α_B по вероятностному закону.

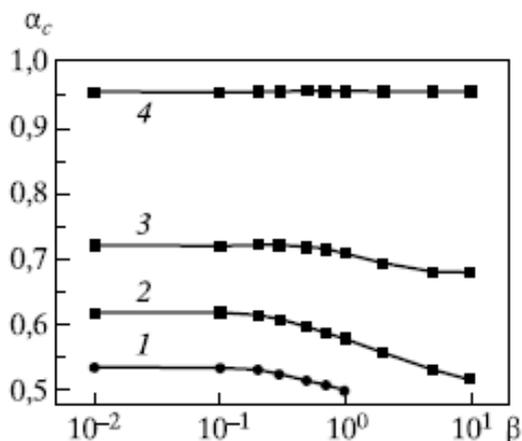


Рис. 24. Значения критической конверсии α_c в зависимости от величины кинетической константы β . Пояснения в тексте

Обращает на себя внимание тот факт, что при низких значениях (но не нулевом!) константы β величина критической конверсии стремится к постоянно значению, в частности, в случае системы B_2+A_4 $\alpha_c = 0,618$. Это объясняется тем обстоятельством, что процесс поликонденсации приобретает стадийный характер. На первой стадии реагируют первичные аминогруппы тем полнее, чем ниже значение β . Глубина реакции достигает при этом совершенно определенной величины. Например, в случае эквивалентной системы B_2+A_4 это 50% превращения по группам В.

Вторая стадия сводится к накоплению полифункциональных узлов в таком количестве, чтобы реализовать гель-точку. Очевидно, что дополнительная конверсия при этом должна быть совершенно определенной.

2.4.2. Полимеризация

В случае полимеризации макромолекулу, в составе которой m звеньев, n функциональных групп и p активных центров, $m, n, p = 0, 1, 2, 3, \dots$ и т.д. вплоть до бесконечности, обозначим как $R(m, n, p)$. Исходный f -функциональный олигомер в этом обозначении изобразится как $R(1, f, 0)$. Конечно, этот способ описания обращен к самой простой кинетической схеме и поэтому не учитывает некоторых деталей топологической структуры.

Как принято [95], используем ПФ:

$$\Phi(q_1, q_2, q_3) = \sum_{m, n, p} q_1^m q_2^n q_3^p R(m, n, p),$$

где фиктивные переменные связаны с определенной структурной характеристикой макромолекул: q_1 – с числом звеньев, q_2 – с числом функциональных групп, q_3 – с числом активных центров.

Первые моменты: общая концентрация мономерных звеньев в системе

$$M = \frac{\partial \Phi(\vec{1})}{\partial q_1} = \sum_{m, n, p} m R(m, n, p);$$

концентрация функциональных групп

$$F = \frac{\partial \Phi(\vec{1})}{\partial q_2} = \sum_{m, n, p} n R(m, n, p);$$

концентрация активных центров

$$R = \frac{\partial \Phi(\vec{1})}{\partial q_3} = \sum_{m, n, p} p R(m, n, p).$$

Вторые моменты $\Phi_{ij} \equiv \frac{\partial^2 \Phi(\bar{1})}{\partial q_i \partial q_j}$, $i, j = 1, 2, 3$;

$$\Phi_{11} = \sum_{m,n,p} m(m-1)R(m,n,p);$$

$$\Phi_{12} = \sum_{m,n,p} mnR(m,n,p);$$

$$\Phi_{13} = \sum_{m,n,p} mpR(m,n,p);$$

$$\Phi_{22} = \sum_{m,n,p} n(n-1)R(m,n,p);$$

$$\Phi_{23} = \sum_{m,n,p} npR(m,n,p);$$

$$\Phi_{33} = \sum p(p-1)R(m,n,p).$$

Принято считать, что математическим критерием гель-точки является обращение в бесконечность второго момента распределения по молекулярным массам. Однако, как следует из физического смысла процесса гелеобразования, именно число функциональных групп, как и активных центров, обеспечивает темп роста цепи. Следовательно, определяющим фактором является распределение макромолекул по функциональности. В терминах моментов ПФ это будет величина второго момента ПФ по функциональности, $\Phi_{22}(t)$.

В простейшем случае живой полимеризации с мгновенным иницированием кинетику изменения Φ_{22} определяет система (23), состоящая всего из трех уравнений [97]:

$$\begin{aligned} d\Phi_{22} / dt &= 2k_p (\Phi_{22}\Phi_{23} - R\Phi_{22}), \\ d\Phi_{23} / dt &= k_p \left((\Phi_{23})^2 + \Phi_{22}\Phi_{33} - R\Phi_{23} + R\Phi_{22} \right), \\ d\Phi_{33} / dt &= 2k_p \Phi_{23} (\Phi_{33} + R). \end{aligned} \quad (23)$$

При $t=0$ $\Phi_{22}(0)=f(f-1)M_0$, $\Phi_{23}=\Phi_{33}=0$.

Помимо константы роста k_p кинетика зависит только от двух параметров – R и $\Phi_{22}(0)$. Таким образом, при мгновенном инициировании и в отсутствие реакций обрыва и передачи цепи полученная величина критической конверсии α_c является однозначной функцией второго момента ПФ по функциональности $\Phi_{22}(0)$ и концентрации активных центров R .

Вычисление вторых моментов аналитически, как видно, практически невозможно даже для самой простой кинетической схемы. Численный расчет приводит к результатам, один из примеров которых приведен на рис. 25.

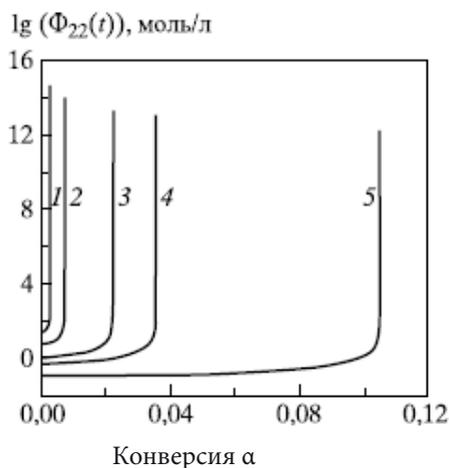


Рис. 25. Кинетические кривые изменения второго момента распределения по функциональности $\Phi_{22}(t)$ при мгновенном инициировании. $I_0=10^{-3}$ моль/л. $\Phi_{22}(0) = 20$ (1), 5 (4), 1 (3), 0,5 (4), 0,1 моль/л (5)

Кривые изменения величины $\Phi_{22}(t)$ в ходе процесса живой полимеризации в отсутствие реакций передачи цепи и при условии мгновенного инициирования имеют весьма характерный вид. Как видно, в крайне узком интервале глубин превращения $\Phi_{22}(t)$ увеличивается на порядки, демонстрируя стремление к бесконечно-

сти. Таким образом, без существенной ошибки за величину критической конверсии может быть принято то значение, которое отсекается на оси абсцисс асимптотой к кривой $\lg\Phi_{22}(t)-\alpha$.

На рис. 26а показана зависимость величины критической конверсии α_c от $\Phi_{22}(0)$ в двойных логарифмических координатах при различных значениях концентрации R : $\alpha_c \sim \sqrt{\Phi_{22}}$. И, как видно (рис. 26б),

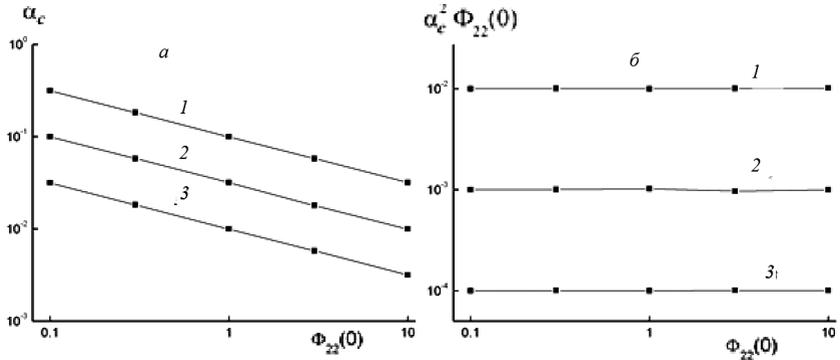


Рис. 26. Зависимость α_c от $\Phi_{22}(0)$ в процессе живой полимеризации с мгновенным иницированием. $R = (1) 10^{-2}$, $(2) 10^{-3}$, $(3) 10^{-4}$

Таким образом, для живой полимеризации при мгновенном иницировании величину критической конверсии определяет формула (24).

$$\alpha_c^2 = \frac{R}{\Phi_{22}(0)}. \quad (24)$$

Физический смысл зависимости (24) заключается в том, что для образования сшивки необходимо как минимум последовательное осуществление двух реакций функциональных групп: во-первых, приводящая к включению полифункционального олигомера в полимерную цепь и, следовательно, к появлению подвешенной функциональной группы, вследствие реакции которой (во-вторых) собственно и образуется сшивка.

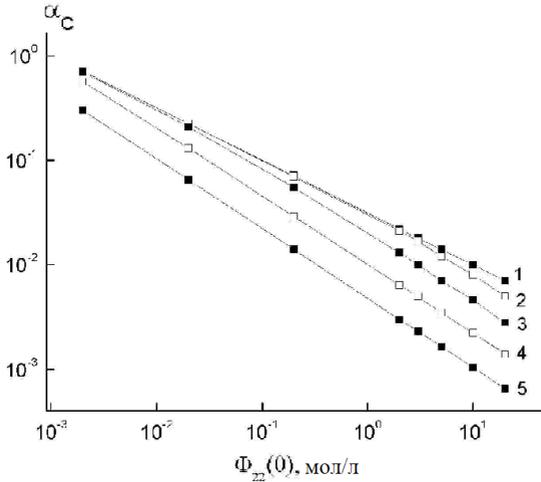


Рис. 27. Зависимость α_c от $\Phi_{22}(0)$ в процессе живой полимеризации с произвольной скоростью иницирования $W_i = k_i I_0 / k_p$, $I_0 = 10^{-3}$ моль/л; $k_i/k_p = (1) 1, (2) 10^{-1}, (3) 10^{-2}, (4) 10^{-3}$ и $(5) 10^{-4}$ моль/л

Усложним задачу, исключив допущение мгновенного иницирования. На рис. 27 представлена зависимость величины критической конверсии от $\Phi_{22}(0)$ при различной скорости иницирования W . Как видно, степенной характер зависимости сохраняется, но с падением W_i показатель степени меняется от $-1/2$ до $-2/3$. Заметим, что при $k_i/k_p > 0.1$ мол/л зависимость вида (24) сохраняется. Если в реакции иницирования принимает участие мономер или функциональные группы, то это условие трансформируется: $k_i F/k_p > 0.1$ мол/л, где k_i имеет размерность бимолекулярной константы.

Реакция передачи цепи представляет собой один из способов сдвига точки геля вплоть до ликвидации гелеобразования. Далее рассмотрен процесс живой полимеризации с произвольной скоростью иницирования и передачей цепи через агент X.

На рис. 28 показано, как реакция передачи цепи сказывается на величине критической конверсии.

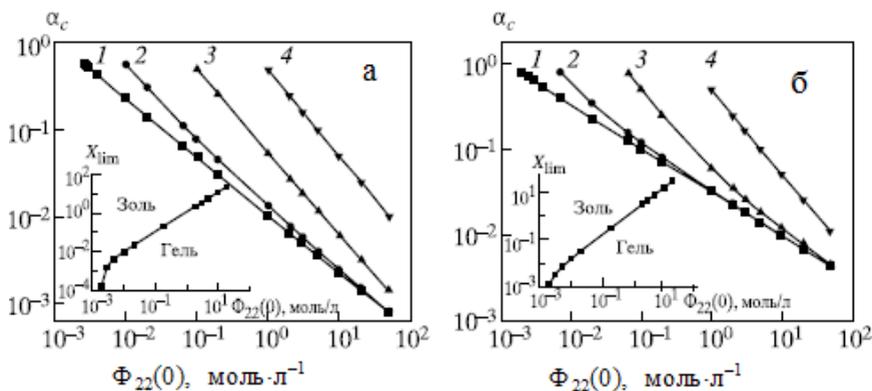


Рис. 28. Зависимость α_c от концентрации агента передачи цепи X_0 в процессе живой полимеризации. $I_0 = 10^{-3}$ моль/л; $k_i/k_p =$ (а) 1 и (б) 10^{-3} моль/л. $X_0 =$ (1) 10^{-3} , (2) 10^{-2} , (3) 10^{-1} и (4) 1 моль/л. Во врезках приведены кривые X_{lim} , ограничивающие область гелеобразования

При низкой концентрации агента передачи X_0 характер зависимости α_c от $\Phi_{22}(0)$ целиком определяет скорость иницирования (прямые 1 на рис 28а и б, относящиеся, соответственно, к высокой и низкой скорости иницирования). Высокое значение X_0 приводит к тому, что α_c становится обратно пропорциональной $\Phi_{22}(0)$ и не зависит от скорости иницирования (прямые 4). Реакция передачи цепи сдвигает α_c в область высоких конверсий, и при определенной концентрации X_{lim} гель-точка может быть недостижима. На врезках рис. 28 показана корреляция между X_{lim} и $\Phi_{22}(0)$. Как видно, в широком интервале значений переменных реализуется пропорциональное соотношение.

Глава 3

Структура и свойства эпоксидных полимеров

Топологическую структуру сетчатого полимера обычно представляют как набор узлов, межузловых цепей и «хвостов», то есть подвешенных цепей [70]. Сетки топологически неоднородны даже при монодисперсном РТФ исходных реагентов и в отсутствие реакции моноциклизации. Неоднородность отображается через широкое распределение по размеру цикла и наличие узлов различной связности. Однако она не является результатом кластеризации реагентов или разделения фаз в ходе реакции. Неоднородность является следствием статистической природы реакций отверждения.

3.1. Механические свойства

Характерной особенностью сетчатых полимеров является проявление равновесного модуля упругости G , величину которого классическая теория высокоэластичности Куна-Джеймса-Гута считает пропорциональной концентрации цепей [70, 120].

Определенную информацию несет растворимая часть полимера – золь-фракция [121]. Это связано не только с тем, что ее величина, как и точка гелеобразования, однозначно связана с механизмом процесса, но и с тем, что макромолекулы золь-фракции представляют собой «недоразвившуюся» сетку, ту ее часть, в кото-

рой в наибольшей степени представлены реакции, приводящие к обрыву цепи развития сетки. Именно поэтому анализ золь-фракции позволяет делать выводы относительно деталей механизма процесса образования трехмерной структуры и судить об основных чертах ее строения.

Формирование эластических и прочностных свойств сетчатых полимеров тесно связано с особенностями первичной структуры, определяемой строением исходных компонентов. Химическая структура реагентов оказывает существенное влияние на выход золь-фракции [122]: в случае орто-изомеров (ДГП) выход золь-фракции существенно повышается, мета- (ДГР) и пара-изомеры (ДГГ) дают приблизительно одинаковый результат, причем это относится как к эпоксидному компоненту, так и к аминному (3,3'- и 4,4'-ДАДС), что связано, по-видимому, с повышенной склонностью к циклизации в случае орто-изомера. Сопоставление выхода золь-фракции, характеризующего топологическую структуру сетки, со свойствами материала показывает (рис. 29), что наблюдается четкая корреляция с прочностью полимера. При этом установлено, что пластифицирующая роль золь-фракции в данном случае никак не проявляется [122].

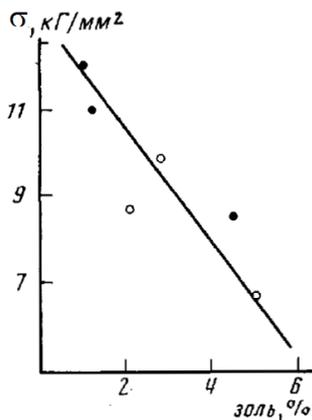


Рис. 29. Зависимость прочности полимеров от количества золя при отверждении аминами 3,3'- (черные точки) и 4,4'-ДАДС (кружки) [122]

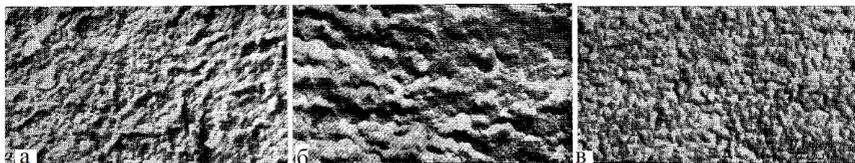
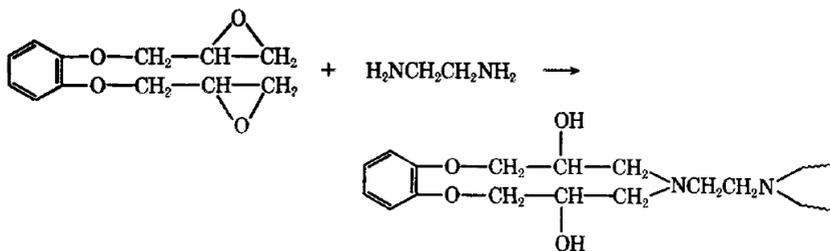


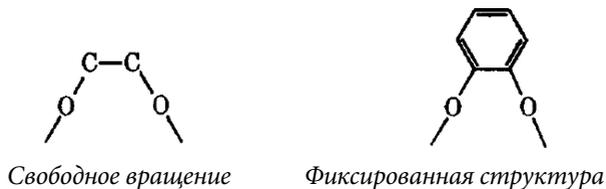
Рис. 30. Электронно-микроскопические фотографии сколов эпоксидных смол ДГП (а), ДГР (б) и ДГТ (в), отвержденных амином 4,4'-ДАДС [117]

С другой стороны, показано [123], что прочностные и деформационные характеристики в стеклообразном состоянии обуславливаются, в основном, плотностью упаковки звеньев макромолекул, возрастающей в ряду: орто-, пара-, мета-.

N. Nata и J. Kumanotani [124] нашли, что для ДГП характерно формирование 11-членного цикла:



Предполагается, что диглицидиловый эфир диэтиленгликоля (ДЭГЭГ) также образует аналогичное стабильное 11-членное кольцо благодаря гибкости цепи олигомера. Свободное вращение по углерод-углеродной связи в этиленгликоле уменьшает вероятность получения конформации цикла при реакции с амином. Это становится очевидным при сравнении разницы в подвижности цепи -O-C-C-O- в обеих структурах:



В соответствии с вероятностью циклизации меняется модуль высокоэластичности полученных сеток [124]:

Эпоксид	ДГР	ДГП	ДЭГЭГ	ДГЭБА
3G, МПа	38,8	15,6	24,8	41,0

Вместе с тем исследования [125] показали, что экспериментальные значения молекулярной массы межузловой цепи M_c , оцененной по модулю высокоэластичности (табл. 14), ниже, чем следует из расчёта для данной конверсии. Связано это с наличием физических сшивок типа зацеплений.

Таблица 14

Модуль высокоэластичности E и вязкость разрушения K_{Ic} частично отвержденного эпоксидного полимера на основе ДГЭБА и 3,3'-ДАДС [125]

α , %	77,89	86,62	97,68	99,32	99,47
E , МПа	10,8	17,4	25,4	26,7	26,65
M_c	1154	719	521	508	511
K_{Ic} , МПа·м ^{1/2}	1,3	1,0	0,9	0,6	0,6

Данные по вязкости разрушения (K_{Ic}), представленные как функция степени отверждения в табл. 14, показывают, что значения K_{Ic} уменьшаются с увеличением конверсии эпоксидной смолы. Авторы [125] связывают эту зависимость с уменьшением концентрации подвешенных цепей частично прореагировавшего эпоксидного олигомера, приводящих к пластификации отверждаемых образцов.

Вместе с тем следует учитывать, что эпоксидно-аминные сетки плотнее упакованы, чем большинство линейных полимеров, плотность же упаковки связана, главным образом, с когезией, а не с топологической структурой. Последняя играет опосредованную роль.

S. Pandini и др. [126] варьировали структуру сетки, используя в качестве отверждающего агента для ДГЭБА наряду с бифункциональным (ДАДС) монофункциональный амин (ФГЭ), меняя их соотношение и стехиометрию. Температура стеклования T_g различных систем несмотря на их разную макромолекулярную архитектуру растет пропорционально плотности поперечных связей. В то же время модуль Юнга E , измеренный при 23°C, демонстрирует обратную зависимость: E тем больше, чем меньше плотность сшивки и, соответственно, T_g (рис. 31).

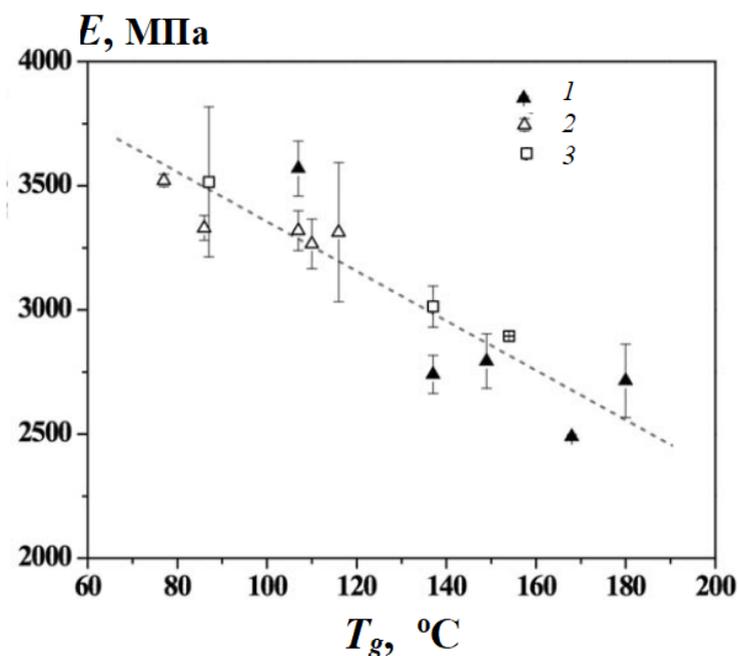


Рис. 31. Модуль упругости при растяжении E в зависимости от T_g для различных материалов. 1 – системы, полученные путем варьирования стехиометрического отношения $K_{ст}$ в отсутствие ФГЭ; 2– системы, полученные путем варьирования $K_{ст}$ при наличии ФГЭ (доля 0,3); 3– системы, полученные при стехиометрическом равенстве с различными долями ФГЭ [126]

Такая закономерность служит признаком (наряду с подавлением β -релаксации) явления антипластификации [127], которое осуществляется, как правило, при введении в стеклообразные полимеры небольших количеств растворителей [127–129]. Однако в данном случае добавки вообще отсутствуют. Эффект достигается за счет модификации структуры. Такое явление называют внутренней (internal) антипластификацией [126, 130, 131]. Наряду с увеличением жесткости, прочности и вязкости разрушения антипластификация также приводит к росту плотности и снижению деформации до разрыва [132].

В работе [131] триглицидил-*n*-аминофенол и триглицидил-*m*-аминофенол были отверждены 4,4'-ДАДС и 3,3'-ДАДС, создав четыре варианта эпоксидных полимеров. Показано, что для материалов, содержащих мета-замещенный амин, по сравнению с пара-замещенным наблюдается увеличение вязкости разрушения, однако при использовании мета- и пара-замещенных эпоксидов различия отсутствуют. Возрастают также модуль Юнга, предел текучести, плотность и деформация до разрушения. Соответственно, наблюдается снижение температуры стеклования, интенсивности β -перехода и модуля высокоэластичности. Результаты указывают на явление внутренней антипластификации, вызванной наличием мета-замещенного фениленового цикла в диаминах.

Существуют, по крайней мере, два толкования феномена антипластификации: она связана с изменением объемных свойств [128, 129, 132] или с влиянием сшивок на локальную подвижность [126, 130].

Как показано методом позитронной аннигиляционной спектроскопии, существенные изменения в свободном объеме отсутствуют: радиус дырки для всех рецептур составляет $\sim 0,3$ нм [126]. На этом основании сделан вывод, что в объяснении наблюдаемого эффекта антипластификации свободный объем играет второстепенную роль.

Однако особенно доверять этому заключению вряд ли возможно. Анализ структуры аморфных тел показал [58, 133], что

основная роль в определении их свойств принадлежит не дыркам, а флуктуациям плотности. В частности, методом компьютерного моделирования было показано [134, 135], что значительно более вероятным чем одиночный дефект, а значит, более стабильным образованием в аморфном теле является кластер, включающий 10-20 p - или n -дефектов. Дефекты из первой группы соответствуют локальному сжатию и большим значениям локального модуля (p -дефекты), а дефекты из второй группы – локальному растяжению и малым значениям локального модуля (n -дефекты). Носителем свободного (флуктуационного) объема являются кластеры n -дефектов, а время их жизни и характер блуждания в пространстве определяют закономерности релаксации объема аморфного тела.

В работе [130] (и во многих других) обсуждают проблему β -релаксации с позиций химического строения. Однако разница в высоте барьеров, соответствующая различным локальным процессам релаксации, связана прежде всего с различиями в упаковке этих локальных областей, а не с особенностями топологического строения вещества. При этом кинетические единицы, принадлежащие более рыхлым областям, способны совершать некооперативные движения, тогда как кинетические единицы в более плотных областях могут двигаться только кооперативно. Если принять во внимание вывод В.А. Берштейна с соавторами [56, 57] о том, что α - и β -процессы связаны с движением одних и тех же кинетических единиц, но α -процесс обусловлен кооперативным движением, связанным с окружением этой единицы, а β -процесс – ее некооперативным движением, то следует заключить: уменьшение в результате антипластификации величины свободного объема, то есть кластеров n -дефектов, ведет к подавлению β -процесса. Топология сетки в этом играет опосредованную роль.

В работе [136] был предложен метод получения эпоксидного полимера с высокой вязкостью, сбалансированными свойствами при растяжении и изгибе посредством контроля топологической

структуры сетки. Во время отверждения происходила цепная полимеризация, причем качестве инициатора использовали N,N-диметилбензиламин. Было обнаружено, что реакция передачи цепи ускоряется с ростом температуры, в результате чего активные алкоксидные анионы превращались в неактивные гидроксилы. Следовательно, шитая цепь стала ветвящейся. Пластичность была значительно повышена путем простого повышения температуры отверждения. В частности, ударная вязкость выросла с 36 до 84 кДж/м². Кроме того, прочность при растяжении не упала, а при изгибе максимальное снижение составило ~16%. Полагается, что ветвящаяся структура, вызванная реакцией переноса цепи, играет роль внутреннего упрочнения на масштабе сегмента, способствуя деформации сдвига.

Эпоксидно-аминные сетки при температурах выше T_g ведут себя как типичные каучуки или линейные полимеры с высокой молекулярной массой [132]. На рис. 32 представлена зависимость напряжения от деформации для ДГР, отвержденной 4,4'-ДАДС при разных соотношениях $K_{ст} = \text{Э}/\text{NH}$, в координатах уравнения Куна-Джеймса-Гута:

$$\sigma = G_{\infty}(\lambda - 1/\lambda^2),$$

где удлинение $\lambda=1+\varepsilon$, а модуль G_{∞} пропорционален концентрации цепей сетки.

В стеклообразном состоянии деформация эпоксидных полимеров характеризуется более сложными закономерностями.

Полимер, полученный отверждением DER-353 4,4'-метиленисциклогексанамином [138] показывает переход от эластичного поведения к пластичному в зависимости от скорости деформирования и температуры (рис. 33), проявляя свойства типичные для аморфных стеклообразных полимеров. Вплоть до области стеклования (рис. 33а, кривые 1–3) наблюдается начальное увеличение напряжения с последующим отчетливым пределом текучести, затем смягчение текучести, пластическое течение и деформационное упрочнение.

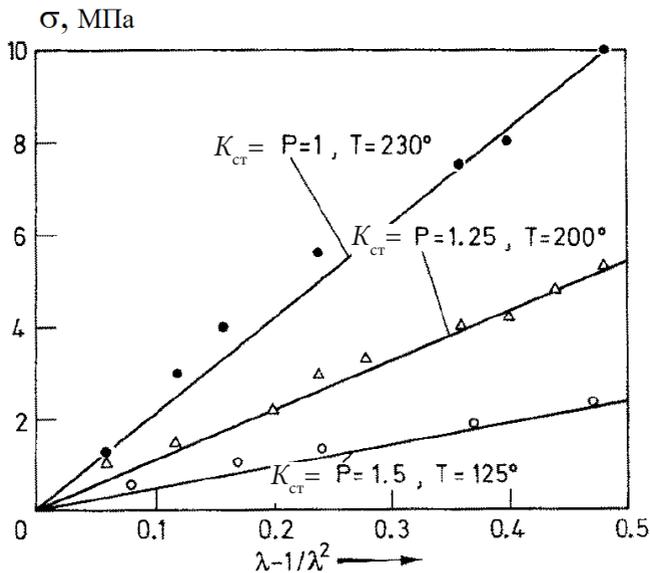


Рис. 32. Деформационное поведение эпоксидных сеток в высокоэластическом состоянии. Стехиометрическое отношение $K_{cr} = NH/\Delta$ [137]

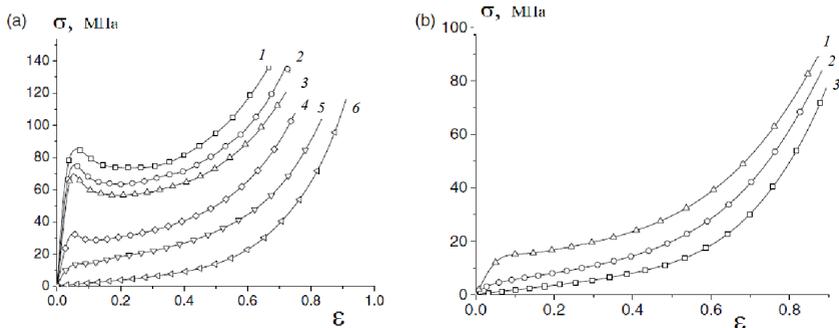


Рис. 33. (а) Температурно-зависимые кривые напряжение-деформация в изотермических условиях со скоростью деформирования 0,001/с. Температура, °С: 25 (1), 50 (2), 70 (3), 80 (4), 90 (5) и 100 (6). (б) Кривые σ - ϵ при 100°С. Скорость деформирования, 1/с: 0,1 (1), 0,01 (2) и 0,001 (3) [138]

В районе стеклования эти особенности сохраняются, но область эластичности и предел текучести уменьшаются (рис. 33 а, кривые 4, 5) до полного исчезновения (кривая б), пластическое течение и деформационное упрочнение по-прежнему выражены. Увеличение скорости деформирования ведет к восстановлению эластичности и предела текучести (рис. 33 б, кривая 1). С дальнейшим ростом скорости эпоксидный полимер проявляет стеклообразное поведение даже при температурах выше 100°С.

3.2. Релаксационные свойства

Прежде чем рассматривать вопросы релаксационных свойств эпоксидных полимеров, напомним общие понятия о релаксационном поведении и релаксационных спектрах (РС) [139–141].

Релаксационные свойства, то есть способность вещества, выведенного из состояния равновесия тем или иным способом, возвращаться к равновесному состоянию, определяется суммой всех типов движения молекулярных групп, фрагментов цепей и макромолекул – вращательного, колебательного, поступательного. Разлагая все это многообразие движений на совокупность гармонических колебаний, мы приходим к представлению о спектральной характеристике веществ.

Формально кинетику процесса изменения релаксационного модуля $g(t)$ можно представить следующим образом:

$$g(t) = \sum_{i=1}^n h_i e^{-t/\tau_i} . \quad (25)$$

При этом весь процесс выражен как сумма n независимых элементарных релаксационных переходов. В непрерывном случае

$$g(t) = \int_{\tau=0}^{\infty} h(\tau) e^{-t/\tau} d\tau . \quad (26)$$

Спектр h_i или $h(\tau)$ как функцию времени релаксации τ_1 или τ иногда выражают как $H(\tau)=\tau \cdot h(\tau)$. И тогда крайне широкий диапазон времен релаксации представляется в более компактном логарифмическом масштабе:

$$g(t) = \int_{\tau=0}^{\infty} H(\tau) e^{-t/\tau} d \ln \tau .$$

Зависимость релаксационного процесса от частоты представляет собой Фурье-преобразование от выражения (26), а именно

$$G^*(\omega) = i\omega \int_0^{\infty} g(t) e^{-i\omega t} dt , \quad (27)$$

где ω – частота.

Как видно, между $G^*(\omega)$ и $g(t)$ существует взаимно однозначное соответствие, т.е. зная одну величину, можно получить вторую. Поскольку выражение (26) в свою очередь является интегральным преобразованием Лапласа от спектра $h(\tau)$, такое же соответствие имеется и в этом случае. Сложность состоит в том, что экспериментально измеряемые величины $G^*(\omega)$ и $g(t)$ получаются, как правило, с ошибками, случайными (шум) или систематическими, и к тому же в ограниченном интервале времени и частоты. Интегральный оператор в правой части равенства (26) относится к числу сглаживающих, то есть интенсивные возмущения функции $h(\tau)$ проявляются в значительно ослабленном виде в функции $g(t)$. Но это означает, что незначительные возмущения (ошибки) экспериментальных данных могут вносить существенную неопределенность в решение задачи о нахождении релаксационного спектра $h(\tau)$. Обрезание пределов интегрирования также служит источником искажения результатов обратного преобразования Лапласа и Фурье.

Комплексную величину $G^*(\omega)$ обычно выражают через ее действительную и мнимую компоненты:

$$\begin{aligned}
 G^*(\omega) &= G'(\omega) + iG''(\omega), \\
 G'(\omega) &= \int_{\tau=0}^{\infty} h(\tau) \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} d\tau, \\
 G''(\omega) &= \int_{\tau=0}^{\infty} h(\tau) \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} d\tau.
 \end{aligned} \tag{28}$$

причем их отношение, называемое тангенсом угла потерь (механических, диэлектрических и т. п.),

$$\tan \delta = \frac{G''(\omega)}{G'(\omega)}, \tag{29}$$

часто используют для определения отдельных релаксационных переходов. При этом величину (интенсивность) пика кривой $\tan \delta(T)$ или $\tan \delta(\omega)$ обычно связывают с концентрацией релаксирующего элемента (релаксатора).

Для описания и классификации локальных релаксационных переходов Г.М. Бартеневым было введено представление о релаксационной спектроскопии [140, 141], хотя «сама по себе релаксационная спектроскопия как специфический вариант кинетической спектроскопии ... находится еще в стадии становления и не все принципы ее к настоящему времени можно считать вполне строго обоснованными» (стр. 297 монографии [139]).

Локализация релаксационных процессов фактически означает, что каждый из них осуществляется (и, соответственно, может рассматриваться) независимо друг от друга. Его параметры, в частности, величины времен релаксации, определяются локальной структурой полимера, для характеристики которой, в свою очередь, могут быть использованы. Именно в этом заключается смысл релаксационной спектроскопии как метода исследования структуры полимеров.

Наличие более или менее широкого спектра времен локальной релаксации обусловлено тем, что даже в простейших макромолеку-

лах таких, как полиэтилен, полиэтиленоксид, полистирол, можно выделить целый набор релаксаторов. Колебательно-вращательные движения атомов, боковых групп, кренк-шафтные повороты различных внутрицепных групп атомов, – все они характеризуются различными по величине временами. Усложнение молекулярной структуры естественным образом приводит к расширению РС.

Локальные релаксационные переходы, которым относительно просто придать структурное содержание, главным образом, ответственны за уровень внутреннего трения в полимерном материале, и тем самым за такие свойства, как, например, хрупкость. Вместе с тем, релаксационные свойства в широком смысле определяют деформируемость, долговременную прочность и прочие свойства, связанные с конформационными перестройками и перемещениями макромолекул. Очевидно, что в этом случае главную роль играет топологическая структура. Однако, ее гораздо труднее увязать с релаксационным поведением полимера, хотя, безусловно, эта задача весьма актуальна.

Так, деформационное поведение стеклообразного полимера, в частности, представленное на рис. 33, связано со следующими релаксационными свойствами [142]. При более низких скоростях деформации проявляется только α -релаксация, которая связана со свободой вращения сегментов цепей сетки. При более высоких скоростях деформации, приблизительно более 100/с, поскольку у полимерных цепей меньше времени для переориентации и скольжения, проявляется движение хвостовых фрагментов цепей или некооперированных сегментов, что приводит к β -релаксации (рис. 34) [142]. Итак, подвижность контролируется не напряжением, а скоростью деформирования. Такое поведение обычно связывают с моделью Ри-Эйринга [143].

Обсуждая вопрос о термомеханических свойствах, нельзя не остановиться на проблеме связи температуры стеклования полимера, или α -перехода, с концентрацией узлов сетки ν .

Неоднократно было показано, что температура стеклования T_g растет с увеличением ν (см., например, [144, 145]). Формула

А.Т. DiBenedetto и аналогичные подходы полагают, что это непосредственное проявление топологической структуры [145]. В упрощённом виде ее представляют следующим образом [146]:

$$\frac{T_g - T_{g0}}{T_{g\infty} - T_{g0}} = \frac{\lambda\alpha}{1 - (1 - \lambda)\alpha}, \quad (30)$$

где T_{g0} и $T_{g\infty}$ – температуры стеклования неотвержденной и полностью отвержденной смолы, соответственно, λ – параметр материала. На рисунке 34 представлены результаты по отверждению ДГЭБА диметиламином [146].

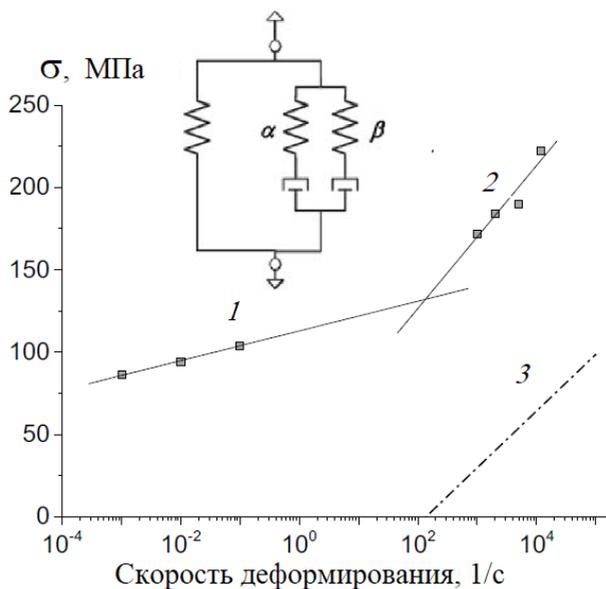


Рис. 34. Предел текучести при построении в полулогарифмическом масштабе показывает билинейную зависимость от скорости деформации. Деформируемость при высоких скоростях определяет α и β релаксация. На графике модель Ри-Эйринга, α - (1), $(\alpha+\beta)$ - (2) и β -релаксация (3) [142]

Однако развиты представления, позволяющие рассчитывать температуру стеклования, исходя из химической струк-

туры полимера [147-151]. И обратно, по T_g оценивать степень сшивки [152]. В этом смысле, величина ν сказывается только потому, что изменяется химическая структура. Так, например, при отверждении эпоксидных олигомеров аминами при раскрытии эпоксидного цикла возникают гидроксильные группы, так что рост ν сопровождается увеличением их концентрации. Именно эта величина, существенно влияющая на уровень межмолекулярного взаимодействия, определяет температуру стеклования.

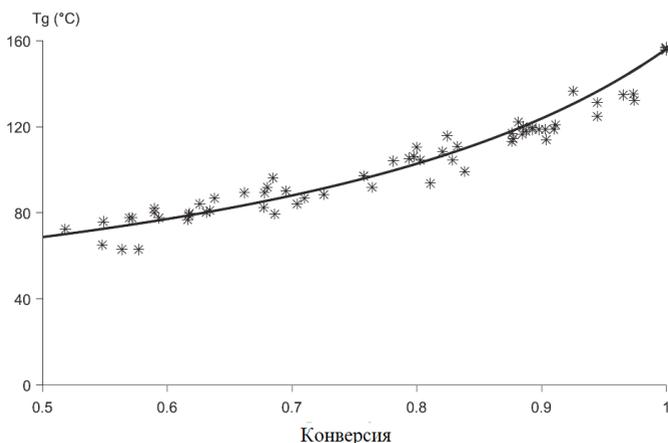


Рис. 35. Зависимость T_g от конверсии.
Точки – эксперимент, кривая – уравнение (27) [146]

А.А. Аскадский вообще считает [147], что всякое изменение архитектуры полимера неминуемо связано с соответствующим изменением химической структуры. Поэтому для вычисления температуры стеклования (и не только) достаточно знания о последней. Согласно Аскадскому

$$T_g = \frac{\sum_i \Delta V_i}{\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_i b_i + \sum_i K_i \Delta V_i}.$$

Здесь ΔV_i – Ван-дер-ваальсовы объемы атомов, a_i , b_i и K_i – параметры, учитывающие, соответственно, слабое дисперсионное взаимодействие, усредненное для каждого атома, энергию сильного межмолекулярного взаимодействия и энергию химических (ковалентных) связей. В числителе записана сумма, относящаяся к повторяющемуся фрагменту сетки, то есть к узлу, в знаменателе первые два члена относятся к линейным членам этого фрагмента, третий – к узлу. При этом структура узла включает в себя разветвляющийся атом с присоединенными к нему атомными группами (подробнее см. [147]).

С другой стороны, фактором, непосредственно определяющим процесс стеклования, является надмолекулярная структура, характер упаковки системы, флуктуации плотности [58]. С этих позиций, опять-таки топологическая структура влияет на стеклование не сама по себе, а поскольку с ее изменением меняется характер упаковки и доля свободного объема. Так, например, в работе [153] показано, что вариация топологической структуры эпоксиаминных полимеров путем введения монофункциональных реагентов, а также изменения соотношения функциональных групп, приводит именно к такому эффекту.

Релаксационное поведение сетчатых полимеров связано с параметрами топологической структуры непосредственным образом. По сравнению с несшитыми в области плато они демонстрируют более слабую зависимость релаксационного модуля от времени $G(t) \propto t^{-m}$: с увеличением степени сшивания полимера показатель степени m падает [154]. Вместе с тем, в терминальной зоне (большие времена релаксации или низкие частоты) кривые релаксационного модуля $G^*(\omega)$, $G(t)$ и податливости $J^*(\omega)$, $J(t)$ выходят на предел, соответствующий равновесному значению деформации [155] (рис. 36).

Результаты измерений температурной зависимости $\text{tg}\delta$ и динамического модуля сдвига G' композиций ДГР+ДАП+АН и ДГР+МФДА+АН при варьировании соотношения моно- и бифункциональных аминов показали [156], что наблюдаются две

области проявления релаксационных процессов, α и β . Температура α -перехода T_α , связанного с размораживанием сегментальной подвижности, с увеличением плотности сшивки n_c растет линейно. Температура β -максимума T_β , появление которого, как считают авторы, связано с размораживанием подвижности оксиэфирных звеньев, содержащих гидроксильную группу, с увеличением n_c также растет. При этом наблюдается заметное уширение высокотемпературной части максимума без изменения положения низкотемпературной ветви, что свидетельствует об уширении спектра времен релаксации за счет увеличения доли сильно заторможенных оксиэфирных звеньев. Если учесть, что оксиэфирные звенья представляют собой кинетические единицы достаточно большого объема, то вероятность β -перехода должна определяться не только вероятностью преодоления барьеров, препятствующих вращению оксиэфирных звеньев, но и степенью кооперирования релаксационного процесса.

Метод диэлектрической релаксации широко применяется для изучения молекулярной подвижности в полимерах [140]. Зависимость комплексной проницаемости от частоты, определяемой дипольной релаксацией, в общем случае выражается следующим образом [157]:

$$\chi(\omega) = \frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = 1 - i\omega \int_{i=0}^{\infty} \phi(t) e^{-i\omega t} dt, \quad (31)$$

$$\phi(t) = \frac{2}{\pi} \int_{\omega=0}^{\infty} \frac{\varepsilon''(\omega) \cos(\omega t)}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} \frac{d\omega}{\omega},$$

где χ – проницаемость, ε_0 и ε_∞ – диэлектрические константы при $\omega \ll 1$ и $\omega \gg 1$, соответственно, $\phi(t)$ – релаксационное ядро, которому часто придают вид функции Кольрауша-Воттса-Вильсона (КВВ) [158, 159]

$$\phi(t) = A e^{-(t/\tau)^\beta}, \quad 0 < \beta < 1. \quad (32)$$

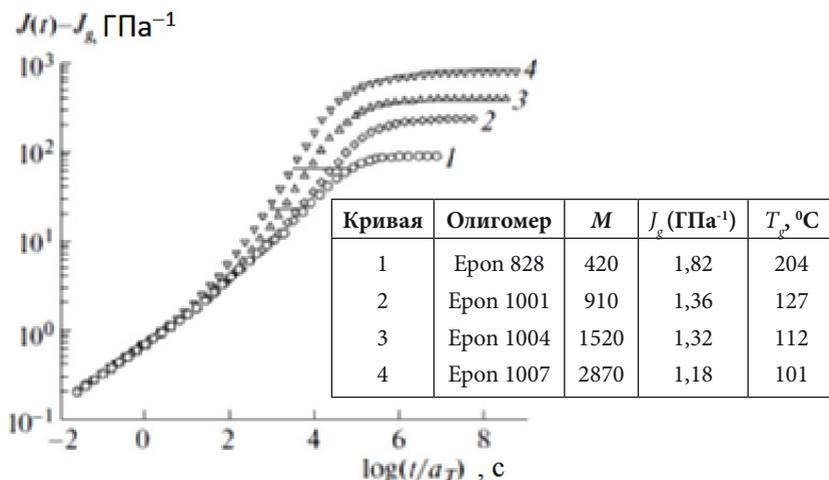


Рис. 36. Кривые податливости эпоксидных олигомеров, отвержденных стехиометрическим количеством 4,4'-ДАДС. Характеристика систем приведена в таблице [155]

Здесь $A^{-1} = (\tau/\beta)\Gamma(1/\beta)$, Γ – гамма-функция, τ – наиболее вероятное время релаксации.

Однако чаще пользуются формулой Гавриляка-Негами (ГН) [157]:

$$\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = \left(1 + (i\omega\tau)^\alpha\right)^{-\beta}. \quad (33)$$

Параметры $0 < \alpha \leq 1$ и $0 < \beta \leq 1$ характеризуют ширину (α) и асимметрию (β) функции распределения по временам релаксации. Функция ГН сводится к уравнению Дебая при $\alpha = \beta = 1$, Коула-Дэвидсона при $\alpha = 1$ и Коула-Коула при $\beta = 1$.

V.D. Fitz и J. Mijovic [160] методами диэлектрической спектроскопии и динамического светорассеяния прямо показали, что параметры α -перехода, изменяющиеся в процессе отверждения ДГЭБА диэтилентриамином (ДЭТА), контролируются харак-

тером флуктуаций плотности. По мере развития реакции увеличение молекулярной связности приводит к более широкому распределению размеров доменов (мерой расширения является уменьшающийся параметр КВВ β), а для самых больших доменов – увеличение числа атомов на домен. Когда размер домена намного больше, чем масштаб локальных движений, наблюдается расщепление на отдельные процессы α и β , и далее в процессе реакции α продолжает эволюционировать, увеличивая время релаксации τ_α , τ_β растет незначительно (рис. 37). Вместе с тем плотность сшивки существенно влияет на форму пика β -перехода [161]. Интересно отметить, что если при антипластификации в густо сшитых системах β -релаксация подавляется, то эффективность антипластификаторов слабее в слабо сшитых сетках, а в квазилинейных системах она почти исчезает [162].

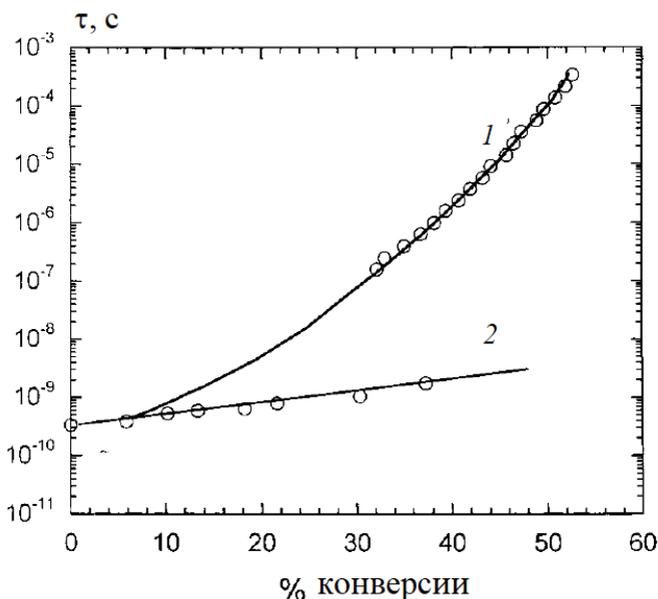


Рис. 37. Изменение времени релаксации (1) α - и (2) β -процессов в ходе формирования сетчатого полимера [155]

Параметры уравнения ГН также чувствительны к степени сшивания сетки. Зависимость для G_{∞} очевидна: это равновесный модуль упругости, величина которого пропорциональна концентрации цепей. Так, в работе [163] показано, что параметр асимметрии β не зависит от конверсии, тогда как параметр распределения α уменьшается с увеличением времени отверждения t .

Таблица иллюстрирует влияние сшивки на параметр α ($\beta=0,9$) при отверждении ДГЭБА 4,4'-ДАДС при 140°C.

Конверсия	0,79	0,80	0,81	0,82	0,83	0,84	0,85
α	0,665	0,651	0,615	0,607	0,581	0,554	0,532

Как видно, величина α , характеризующая ширину распределения по временам релаксации, падает по мере роста концентрации узлов сшивки (расчетная величина критической конверсии для этой системы равна 0,57). Возможно, и в этом случае существенное значение имеет изменение в ходе реакции химической структуры системы, в том числе, стеклование [164]. Действительно, как показано в работе [165], в стеклующейся в процессе отверждения эпоксидной системе (ДГЭБА + ДЭТА) параметр α падает, β растет. В то же время при формировании эластичной уретановой сетки по реакции гексаметилендиизоцианата с триолом на основе полиоксипропилена тенденция в изменении параметров α и β во времени та же, но сама величина изменения незначительна. В аналогичной системе [166] вообще не удалось получить сколько-нибудь определенной связи между степенью сшивания и величиной α . Таким образом, на основании приведенных результатов трудно сделать однозначный вывод о связи параметров уравнения ГН с концентрацией узлов сетчатых полимеров.

В работе Н.А. Юречко и др. [123] методом диэлектрики изучали релаксационные свойства полимеров, полученных взаимодействием ДГП, ДГР и ДГГ с амином 4,4'-ДАДС. На рис. 38 представле-

на зависимость фактора диэлектрических потерь ϵ'' от температуры при частоте 10^3 Гц для трех исследованных полимеров.

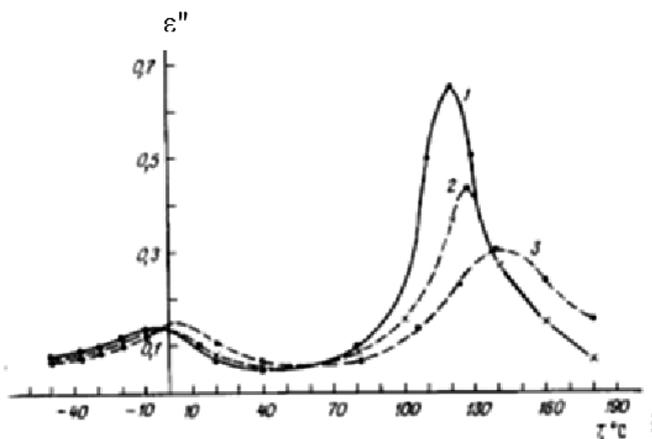


Рис. 38. Зависимость фактора диэлектрических потерь ϵ'' от температуры при частоте 10^3 Гц. Полимер на основе 1 – ДГП, 2 – ДГР, 3 – ДГГ [123]

На всех кривых наблюдаются две области релаксации – α и β , характерные для большинства полимеров и, как указывалось выше (глава 1), для ЭО. Область β -релаксации в зависимости от частоты располагается от -40 до 40°C . В области α -релаксации ширина пиков закономерно уменьшается в ряду ДГГ, ДГР, ДГП, и самый узкий и высокий максимум у полимера на основе ДГП, свидетельствующий об узком спектре времен релаксации. В этой области релаксации максимумы фактора потерь сдвигаются к высоким температурам в ряду ДГП–ДГР–ДГГ, что свидетельствует об уменьшении сегментальной подвижности в этом ряду и согласуется с ростом температуры стеклования: $88, 98, 108^\circ\text{C}$ соответственно. В случае ДГП наблюдается наибольшая величина свободного объема и наименьшая энергия активации β -процесса (табл. 15).

Температурную зависимость α - и β -переходов описывают разными соотношениями: первый – уравнением ВЛФ, второй – Аррениуса. В табл. 15 приведены параметры уравнений: энергия активации β -процесса E_β , константы C_1 и C_2 уравнения ВЛФ, а также доля свободного объема f_g .

Таблица 15.

Параметры α - и β -переходов эпоксидных полимеров на основе фенилендиглицидиловых эфиров [123]

Исходный ЭО	E_β , кДж/моль	C_1	C_2 , К	f_g
ДГП	$68,7 \pm 2,9$	11,8	76	0,037
ДГР	$73,3 \pm 2,9$	16,6	58	0,026
ДГГ	$75,4 \pm 2,9$	15,5	54	0,028

Видимо, такие особенности обусловлены строением молекулы мономера: орто-положение реакционных групп максимизирует вероятность реакции моноциклизации, вследствие чего плотность упаковки звеньев возрастает в ряду: орто-, пара-, мета-.

Уникальный метод импульсного ЯМР позволяет дискриминировать структурные элементы системы по их подвижности, но также оценить их концентрацию по населенности протонов [167, 168]. Суть его заключается в том, что на образец, помещенный в постоянное магнитное поле, воздействуют перпендикулярно к нему приложенным переменным импульсным магнитным полем. В результате вектор намагниченности поворачивается на определенный угол, величина которого зависит от продолжительности импульса. Его характеризуют двумя компонентами: продольным $M_{||}$, параллельным постоянному полю, и поперечным M_{\perp} , перпендикулярным постоянному полю. Эти компоненты релаксируют следующим образом:

$$M_{||}(t) = M_0 [1 - \exp\{-t/T_1\}],$$

$$M_{\perp}(t) = M_0 \exp\{-t/T_2\},$$

где T_1 и T_2 – времена продольной (спин-решеточной) и поперечной (спин-спиновой) релаксации. Сигнал, пропорциональный $M_{\perp}(t)$, называют спадом свободной индукции.

Подвижность структурных элементов оценивают по величинам T_1 и T_2 , а также по спаду свободной индукции. В области развитого движения $T_1 = T_2$ и обратно пропорциональны времени корреляции τ_c (время поворота на угол, равный одному радиану). При заторможенном движении $T_1 \propto \tau_c$, тогда как по-прежнему $T_2 \propto 1/\tau_c$. Следовательно, кривая $T_1(\tau_c)$ носит экстремальный характер, и в точке минимума $\omega \cdot \tau_c = 0,6158$, тогда как $T_2(\tau_c)$ монотонна. Если релаксация осуществляется по нескольким механизмам, то суммарное время релаксации, например, продольной, имеет вид:

$$T_1^{-1} = \sum_i T_{1i}^{-1} .$$

В многофазных системах³ определяющим параметром является величина τ_i – время жизни ядер в i -той фазе. В случае быстрого обмена ($\tau_i \ll T_1$ или T_2) $M_{\perp}(t) = M_0 \cdot \exp\{-t/T_{2m}\}$, где время релаксации $T_{2m}^{-1} = \sum_i p_i T_{2i}^{-1}$; p_i – населенность, т.е. доля ядер, относящихся к i -той фазе. В случае медленного обмена ($\tau_i \gg T_1$ или T_2)

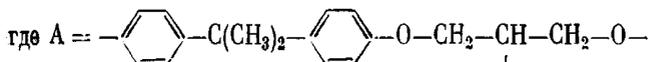
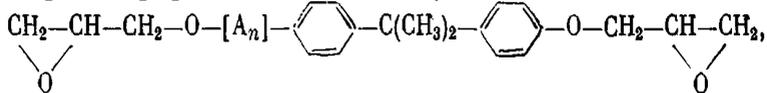
$$M_{\perp}(t) = M_0 \sum_{i=1}^m p_i \exp\{-t/T_{2i}\} .$$

В промежуточном случае, когда $\tau_i \sim T_1$ или T_2 , удается выделить две фазы, причем кинетические параметры p_i и T_{2i} имеют некий эффективный смысл.

Результативность метода иллюстрируют данные работы [169], в которой проведено сравнение двух подходов к определению состава (ММР) олигомеров: гель-хроматографии и импульсного ЯМР по населенности протонов (табл. 16).

³ Понятие фазы в ЯМР носит кинетический характер: фаза включает в себя ядра, обладающие одним и тем же временем релаксации.

Состав диановых ЭО по данным
гель-хроматографии (числитель) и импульсного ЯМР (знаменатель)



ЭО	M_n	Содержание фракций с n (%)					
		0	1	2-3	4-6	7-10	11
ЭД-16	472	49/56	30/27	18/14	3/2	—	—
ЭД-8	877	15/21	16/18	30/28	19/17	14/11	6/5

Как видно, совпадение вполне удовлетворительное.

Исследование густосетчатых эпоксидных сеток методом импульсного ЯМР [170-173] показало, что эти системы характеризуются кинетической неоднородностью в том случае, если степень сшивания регулируется при помощи монофункциональных эпоксидных олигомеров или за счет изменения соотношения реакционноспособных групп. Эти данные позволили сделать вывод о том, что за крупномасштабное движение в густосетчатых эпоксидных полимерах ответственны узлы сетки с прилегающими к ним фрагментами. В сетках, узлы которых имеют одну и ту же функциональность (связность), не существует широкого набора времен крупномасштабного движения, хотя сама величина времени релаксации, естественно, зависит от концентрации узлов. Наоборот, в сетках, узлы которых имеют некоторое распределение по связности, наблюдается спектр времен релаксации. При достаточно высокой температуре сами узлы сетки могут двигаться, причем температура размораживания движения узлов и скорость движения при данной температуре также зависят от их связности. В этих работах проведена

оценка концентрационных долей протонов разных фрагментов топологической структуры с учетом иерархии соответствующих кинетических единиц, которая возникает из-за их разной степени связности и анизотропии вращения. Наиболее подвижны те элементы, которые содержатся в цепях, не связанных с сеткой – непрореагировавшие олигомеры, продукты первого присоединения. Следующей по подвижности структурой являются цепи, присоединенные к узлам сетки одним концом и так далее.

Кривые спада свободной индукции и времена релаксации T_1 и T_2 в эпоксиаминных полимерах, модифицированных добавками моноэпоксидного компонента или варьируемым соотношением функциональных групп эпоксидамин, демонстрируют наличие двух и более кинетических фаз, различающихся по подвижности. Обычно фрагменты с наиболее простой топологической структурой, включая хвосты в гель- и золь-фракции, образуют наиболее подвижную фазу. Более сложные структурные элементы, в том числе цепи сетки, соединенные узлами со связностью, равной 2 и менее, участвуют в наиболее подвижной фазе, когда температура снижается или увеличивается общая связность узлов.

Результаты кинетических измерений времен T_{2a} и T_{26} , а также доля протонов, соответствующая более подвижной фазе, p_a , при поликонденсации ДГЭБА с 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметаном (ДХ) представлены на рис. 39а и б [174].

При низких глубинах превращения (низкие температуры и малые времена реакции) время T_2 единственно и практически не меняется. По мере увеличения глубины превращения (для 120°C это 60 мин, что соответствует глубине превращения $\alpha=0,13$) поперечная релаксация вплоть до перехода системы в стеклообразное состояние описывается двумя значениями T_2 . Оба выделенных значения T_{2a} и T_{26} меняются во времени практически параллельно (рис. 39а). Доля протонов p_a уменьшается во времени, достигая некоторого постоянного значения при достижении системой точки гелеобразования, а затем растет (рис. 39б).

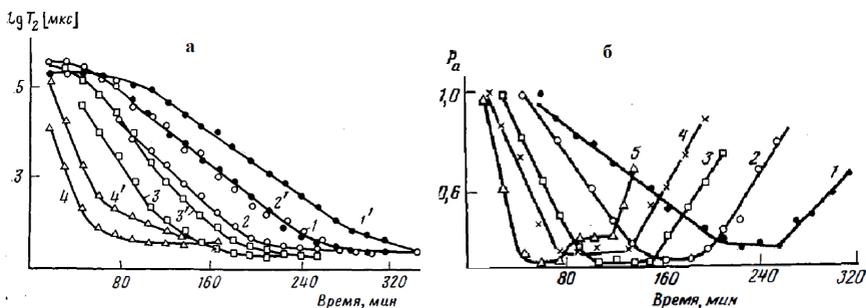


Рис. 39. Временные зависимости T_{26} (1–4) и T_{2a} (1'–4') при 120 (1, 1'), 130 (2, 2'), 140 (3, 3') и 180°C (4, 4') (а) и доли подвижных протонов p_a при 120 (1), 130 (2), 140 (3), 150 (4) и 160°C (5) (б) для системы ДГЭБА-ДХ [174]

Если полагать, что изменение населенности кинетических фаз обусловлено изменением состава реакционной системы, следует найти структурные образования, ответственные за быстрое и медленное движение. В табл. 17 схематически представлены фрагменты сетки, образованные путем поликонденсации реагентов типа $A_2 + B_4$, и входящие в них элементы.

Концентрацию структурных элементов, образующихся при поликонденсации ДГЭБА с ДХ до точки гелеобразования, рассчитывали вероятностным методом и измеряли с помощью ГПХ, получив совпадающие результаты (рис. 40) [168, 174].

Формулы для расчета массовых долей, ω , соответствующих фрагментов (в скобках) с учетом молекулярной массы реагентов, взятых в соотношении 1:1, имеют вид:

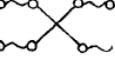
$$\begin{aligned} \omega(\Theta) &= 0,711(1-\alpha)^2; \quad \omega(A) = 0,289(1-\alpha)^4; \quad \omega(\Theta A) = 2,56\alpha(1-\alpha)^4; \\ \omega(A\Theta_2) &= 6,00\alpha^2(1-\alpha)^4; \quad \omega(A_2\Theta) = 1,84\alpha^2(1-\alpha)^6. \end{aligned}$$

Итак, статистический метод пригоден в данном случае, не только для оценки средних характеристик, например, моментов ММР, но также для расчета содержания в системе соответствующ-

щих фрагментов. Аналогичные результаты получены для системы ДГЭБА+4,4-диаминодифенилметан. То, что закономерности формирования сетчатой структуры описываются законами статистики, естественно, так как условие применимости статистики в данном случае выполняется: реакционная способность функциональных групп реагентов не меняется с конверсией (см. раздел 2.1.1)

Таблица 17

Возможные фрагменты сетки и их обозначение [167]

Схема обозначения фрагментов сетки на основе четырефункциональных узлов (\times), монофункциональных (\sim) и бифункциональных (\circ) олигомеров			
Схематическое изображение	Узел*	Олигомер	
		монофункциональный	бифункциональный
	0y	4x	–
	1y	3x	1ц
	3y	1x	3ц
	1y+3y	1x+3x	13ц+2ц
	4y+4y	–	44ц+6ц

* Цифрой обозначена связность узла, т. е. количество присоединенных к нему бифункциональных олигомеров, буквой (у - узел, ц - цепь, х - «хвост») обозначена структурная единица, концентрация которой рассматривается, а также число входящих во фрагмент олигомеров. Две цифры у индекса цепи обозначают связность обоих узлов, которые соединятся данной цепью.

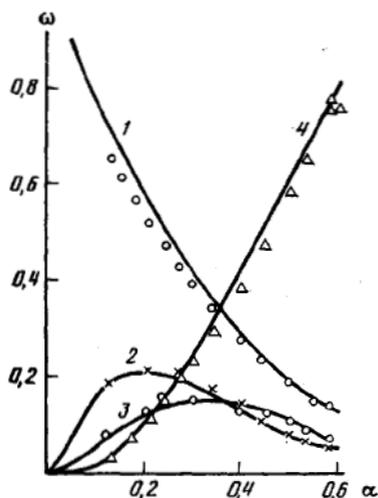


Рис. 40. Изменение фракционного состава (весовые доли ω) системы ДГЭБА (Э) + ДХ (А), 1: 1, с конверсией (α): 1 - Э+А, 2 - ЭА, 3 - Э₂А+А₂Э, 4 - ΣЭ_iА_j, $i+j \geq 4$. Точки - эксперимент, кривые - расчет [174]

С целью выяснения вклада узлов и цепей сетки в сегментальное движение в работах [170-173] изучен ряд систем, в которых направленно варьировали длину межузловой цепи, количество, функциональность и химическую природу узлов. Изучены следующие модельные системы: I - ДГЭБА+ДХ с частичным замещением ДГЭБА на ФГЭ, что меняет содержание разветвлений (концов) цепи. II - ДГР и смесь диаминопиридина (ДАП) с анилином (АН). Замещение ДАП на анилин проводилось с целью регулирования межузловой цепи. Система III отличается от II заменой ДАП на диаминопентан. Предполагалось, что наличие связей С-С в диаминопентане, около которых возможны вращательные моды движения, приведет к дополнительной неоднородности кинетических свойств и замене жесткого тетрафункционального узла на два трифункциональных. Встраивание в сетчатую структуру таких гибких «внутриузловых» фрагментов, должно позволить регулировать неоднородность кинетических свойств отвержденных продуктов.

Концентрацию добавки выражали через мольную долю c_m :

$$c_m = \frac{[\text{ФГЭ}]}{2[\text{ДГР}] + [\text{ФГЭ}]} \quad (\text{для ФГЭ})$$

$$c_m = \frac{[\text{АН}]}{2[\text{ДАП}] + [\text{АН}]} \quad (\text{для анилина})$$

Молекулярные движения в полимерах оценивали путем определения фрагментов, входящих в более подвижную фазу (табл. 18).

Как следует из данных, приведенных в табл. 18, к наиболее подвижной фазе относятся продукты присоединения к амину монофункциональных олигомеров (то есть свободные молекулы), а также «хвосты», образованные за счет монофункциональных олигомеров (в ряде случаев бифункциональных). Подвижная фаза с гибкими узлами (система III) содержит более сложные фрагменты, чем кинетическая фаза с жесткими узлами (система II). С понижением температуры в подвижную фазу включаются и более сложные структурные фрагменты, в том числе цепи сетки, но ограниченные узлами, связность которых не больше 2 (редко 3).

Данные таблицы показывают, что чем выше связность системы (то есть чем ниже концентрация ФГЭ), тем более сложные фрагменты входят в состав подвижной фазы. Таким образом, чем более мобильна система (выше температура, более дефектная сетка), тем менее сложные структуры определяют населенность наиболее подвижной фазы.

Подобная картина характерна и для сеток, в которых топологическая структура регулируется за счет изменения константы стехиометрии K_{cm} , т. е. соотношения -NH и эпоксидных групп. Результаты анализа данных работы [173, 174] для сетчатых полимеров, полученных на основе ДГЭБА+ДХ и ДГР+МФДА, показаны на рис. 41, где приведены зависимости изменения относительной температуры стеклования $(T_{g0} - T_g)/T_g$, где T_{g0} относится к $K_{cm} = 1$, и мольной доли четырех- и трехфункциональных узлов W от K_{cm} .

**Населенность протонов подвижной фазы
и образующие ее фрагменты сетки [172]**

T°	C_M	P_a		Фрагмент сетки
		эксперимент	расчет	
Система I				
130–180	0,25	0,60	0,5975	Все, кроме 34ц, 44ц, 3у, 4у
160–180	0,325	0,50	0,4905	Все, кроме 33ц, 34ц, 44ц, 3у, 4у
150–160	0,40	0,50	0,4975	Все, кроме 23ц, 24ц, 33ц, 34ц, 44ц, 2у, 3у, 4у
105–160	0,50	0,41	0,401	0х, 1х, 2х, 3х, 0у
90–125	0,75	0,70	0,721	0х, 1х, 2х, 3х, 0у
200	0,25	0,43	0,4195	Все, кроме 33ц, 34ц, 44ц, 3у, 4у
200	0,325	0,25	0,252	0х, 1х, 2х, 3х, 0у
200	0,40	0,24	0,247	0х, 1х, 2х, 0у
200	0,50	0,35	0,352	0х, 1х, 2х, 0у
200	0,75	0,54	0,563	0х, 1х, 0у
Система II				
140	0,20	0,41	0,379	Все, кроме 33ц, 34ц, 44ц, 3у, 4у
100	0,40	0,42	0,4335	0х, 1х, 2х, 3х, 0у
200	0,20	0,10	0,112	0х, 1х, 2х, 0у
160–180	0,40	0,34	0,3405	0х, 1х, 2х, 0у
Система III				
80–120	0,20	0,55	0,5305	Все кроме, 34ц, 44ц, 4у
45	0,40	0,58	0,579	0х, 1х, 2х, 3х, 0у, 1у, 2у, 11ц, 12ц
200	0,20	0,43	0,4455	Все, кроме 33ц, 34ц, 44ц, 4у
150–200	0,40	0,10	0,1375	0х, 1х, 0у

Эти результаты показывают, что именно фрагменты сетки, содержащие узлы с наивысшей связностью, являются наиболее неподвижными и отвечают за α -переход. Наибольшая T_g наблю-

дается при стехиометрическом составе, когда концентрация четырехфункциональных узлов максимальна. Кстати, линейная зависимость между T_g и концентрацией четырехфункциональных узлов была отмечена Э.Ф. Олейником [137].

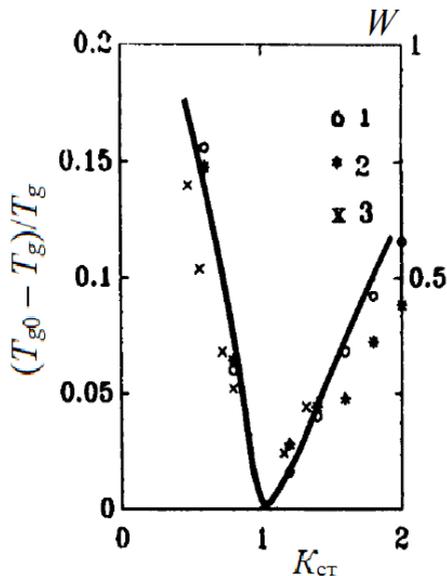


Рис. 41. Зависимость молярной доли фрагментов (W), содержащих узлы со связностью 4 и 3 (сплошные линии), и изменения относительной величины T_g (1–3) от стехиометрического коэффициента ($K_{ст}$) для систем ДГЭБА+ДХ (1, 2) и ДГР+МФДА (3). T_g измеряли термомеханическим (1) и ЯМР (2, 3) методами [168]

Качественная модель крупномасштабного движения сетчатых полимеров [171, 173] основана на том, что узлы сетки при высоких температурах (в высокоэластичном состоянии) обладают собственной подвижностью, интенсивность которой зависит от их связности. Модель дает возможность идентифицировать молекулярную и топологическую структуру фрагментов, ответственных за процесс α -релаксации сетчатых полимеров.

Заключение

Казалось бы, проблемы, обсуждению которых посвящен данный обзор, давно решены и обращение к ним может быть интересно только историкам науки. Однако публикации последних лет (см. [15, 59, 131, 138, 142, 146, 175]) свидетельствуют о том, что не всё так ясно и изучение эпоксидных систем далеко не бесполезно, особенно, имея в виду новейшие методы исследования.

Новое обращение к вопросам кинетики отверждения эпоксидных олигомеров [81, 176] обусловлено использованию их в качестве связующих для нанокмполитов [177]. В определенной степени это относится также к полимерам, их структуре и свойствам, в аспекте эпоксидных матриц.

Таким образом, представленный в этой части обзор не выглядит бессмысленным.

Список литературы

1. Пакен А.М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы. Ленинград: Госхимиздат, 1962.
 2. Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам. М.: Энергия, 1973.
 3. Paz-Abuin S., Pazos Pellin M., Paz-Pazos M., Lopez-Quintela A. // *Polymer*. V. 38. № 15. P. 3795.
 4. Киселёв М.Р., Бардышев И.И. // *Журн. физ. химии*. 2007. Т. 81. № 2. P. 265.
 5. Маркевич М.А., Рытов Б.Л., Владимиров Л.В., Шашкин Д.П., Ширяев П.А., Соловьев А.Г. // *Высокомолек. соед. А*. 1986. Т. 28. № 8. С. 1595.
 6. Редькина Н.К., Джавадян Э.А., Розенберг Б.А. // *Высокомолек. соед. Б*. 1979. Т. 21. № 10. С. 780.
 7. Юречко Н.А., Липская В.А., Несолена Л.Г., Евтушенко Г.Т., Шоголон И.М., Иржак В.И., Розенберг Б.А. // *Высокомолек. соед. А*. 1980. Т. 22. № 1. С. 3.
 8. Хозин В.Г. Усиление эпоксидных полимеров. Казань: Дом печати, 2004.
 9. Иржак В.И., Межиковский С.М. Химическая физика отверждения олигомеров. 2-е изд. М.: Юрайт, 2019.
 10. Koike T. // *J. Appl. Polymer Sci.* 1993. V.47. № 3. P. 387.
 11. Сорокин В.П., Бобылев В.А., Еселев А.Д. // *Клеи. Гермет. Технол.* 2007. №2. С. 2.
 12. Пономарева Т.И., Иржак В.И., Розенберг Б.А. // *Высокомолек. соед. А*. 1978. Т. 20. № 3. С. 597.
 13. Межиковский С.М., Аринштейн А.Э., Дебердеев Р.Я. Олигомерное состояние вещества. М.: Наука, 2005.
 14. Иржак В.И., Межиковский С.М. // *Успехи химии*. 2008. Т. 77. № 1. С. 78.
 15. Жаворонок Е.С. Дисс. докт. хим. наук. М., 2019.
 16. Гарифуллин Р.Р., Фаррахов А.Г., Хозин В.Г. // *Высокомолек. соед. А*. 1991. Т. 33. № 1. С. 128.
- Stevens G.C., Champion J.V., Liddell P., Dandridge A. // *Chem. Phys. Lett.* 1980. V. 71. № 1. P. 104.

17. Чалых А.Е., Шмалий О.Н., Чертков В.Г. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 10. С. 1736.
18. Прокопьев В.П., Чистяков В.А., Бляхман Е.М., Фаррахов А.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 9. С. 714.
19. Иржак В.И. Структурная кинетика формирования полимеров. СПб: Лань, 2015.
20. Степаненко В.Ю., Чалых А.Е. // Структура и динамика молекулярных систем. 1998. Т. 2. С. 95.
21. Иржак В.И., Межиковский С.М. // Успехи химии. 2009. Т. 78. № 2. С. 176.
22. Хозин В.Г., Каримов А.А., Дементьева И.Н., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 11. С. 819.
23. Гаджиев А.А., Кононенко А.С., Орлов А.М. // Вестник ФГОУ ВПО МГАУ им. В.П. Горячкина. 2009. № 2. С.70.
24. Герасимов И.Г., Нечитайло Л.Г., Батог А.Е., Зайцев Ю.С. // Укр. хим. журнал. 1989. Т. 55. № 10. С. 1093.
25. Мжачих Е.И. Дис. докт. тех. наук. М.: МИСИС (Технол. универ.), 2007.
26. Aleman J.V. // J. Polymer Sci. A. 1980. V. 18. № 8. P. 2567.
27. Ghijssels A., Groesbeek N., Raadsen J. // Polymer. 1984. V. 25. № 4. P.463.
28. Debenedetti P.G., Stillinger F.H. // Nature. 2001. V. 410. P. 259.
29. Нечитайло Л.Г., Герасимов И.Г., Батог А.Е., Зайцев Ю.С. // Укр. хим. журнал. 1987. Т. 53. № 9. С. 997.
30. Нечитайло Л.Г., Герасимов И.Г., Батог А.Е. // Укр. хим. журнал. 1988. Т. 54. № 6. С. 634.
31. Wang X., Li Y., Yu Y. // J. Mater. Sci. 1997. V. 32. № 11. P. 111.
32. Васильченко Е.И., Межиковский С.М., Станкевич А.О., Кузнецов Ю.Л., Варламова Н.В., Западинский Б.И. // Пласт. массы. 1999. № 3. С. 19.
33. Williams M.L., Landel R.F., Ferry J.D. // J. Amer. Chem. Soc. 1955. V. 77. № 14. P. 3701.
34. Koike T. // Adv. Polymer Sci. 1999. V. 148. P. 139.
35. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977.
36. Сандитов Д.С. // ЖЭТФ. 2016. Т. 150. № 3(9). С. 501.
37. Ланцов В.М., Пактер М.К., Иржак В.И., Абдрахманова Л.А., Кузнецова Л.М., Борисенко Г.В., Зайцев Ю.С. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 11. С. 2297.

38. Koike T. // Prog. Rubb. Plast. Techn. 2001. V. 17. № 2. P. 81.
39. Koike T. // J. Appl. Polymer Sci. 1995. V. 56. № 9. P. 1183.
40. Суриков П.В., Трофимов А.Н., Кохан Е.И., Щеулова Л.К., Симонов-Емельянов И.Д. // Вестник МИТХТ. 2009. Т. 4. № 5. С. 87.
41. Маркевич М.А. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 11. С. 838.
42. Surikov P.V., Trofimov A.N., Kokhan E.I., Simonov-Emel'yanov I.D., Shcheu-lova L.K., Kandyrin L.B. // Intern. Polymer Sci. Techn. 2010. V. 37. № 12. P. 9.
43. Casalini R., Fioretto D., Livi A., Lucchesi M., Rolla P.A. // Phys. Rev. B. 1997. V. 56. № 6. P. 3016.
44. Чалых А.Е., Шмалый О.Н., Бухтеев А.Е. // Высокомолек. соед. 2002. Т. 44. № 11. С. 1985.
45. Cuddihy E.F.; Monacatin J. // J. Polym. Sci., Part A-2. 1970. V. 8. P. 1627.
46. Garroway A.N., Ritchey W.N., Moniz W.B. // Macromolecules. 1982. V. 15. № 4. P. 1051.
47. Williams J.G.J. // Appl. Polym. Sci. 1979. V. 23. P. 3433.
48. Charlesworth J.M. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1979. V. 17. P. 329.
49. Шейнберг В.Г., Ефремова А.И., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. 1979. Т. 21. № 6. С. 1259.
50. Ochi M., Okazaki M., Shimbo M. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1982. V. 20. P. 689.
51. Ochi M., Lesako H., Shimbo M. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1986. V. 24. P. 1271.
52. Monnerie L. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1991. V. 48-49. № 1. P. 125.
53. Shi J.-F., Inglefield P.T., Jones A.A., Meadows M.D. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 2. P. 605.
54. Берштейн В.А., Егоров В.М., Степанов В.А. // ДАН СССР. 1983. Т. 269. № 3. С. 627.
55. Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1990.
56. Нехода А.Р., Ростиашвили В.Г., Иржак В.И. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 278. № 4. С. 922.
57. Ehlers J.-E., Rondan N.G., Huynh L.K., Pham H., Marks M., Truong T.N. // Macromolecules. 2007. V. 40. № 12. P. 4370.

58. *Estridge C.E.* // *Polymer*. 2018. V. 141. P. 12.
59. *Rozenberg B.A.* // *Adv. Polymer Sci.* 1986. V. 75. P. 113.
60. *Swier S., Van Assche G., Vuchelen W., Van Mele B.* // *Macromolecules*. 2005. V. 38. № 6. P. 2281.
61. *Dušek K., Plavský M., Luňák S.* // *J. Polym. Sci. Polym. Sympos.* 1975. V. 53. № 1. P. 29.
62. *Luňák S., Dušek K.* // *J. Polym. Sci. Polym. Sympos.* 1975. V. 53. № 1. P. 45.
63. *Finzel M.C., Delong J., Hawley M.C.* // *J. Polym. Sci. A.* 1995. V. 33. № 4. P. 673.
64. *Corsetti R.R., Neumeier T., May M., Jandrey D., Altstaedt V., Cardozo N.S.M.* // *Polym. Test.* 2013. V. 32. № 4. P. 647.
65. *Иржак В.И., Розенберг Б.А.* // *Высокомолек. соед.* А. 1985. Т. 27. № 9. С. 1795.
66. *Козарко Н.С., Тополкараев В.А., Трофимова Г.М., Иванов В.В., Берлин Ал. Ал., Новиков Д.Д., Ениколопян Н.С.* // *Высокомолек. соед.* А. 1978. Т. 20. № 4. С. 756.
67. *Пахомова Л.К., Саламатина О.Б., Артеменко С.А., Берлин Ал.Ал.* // *Высокомолек. соед.* Б. 1978. Т. 20. № 9. С. 554.
68. *Тополкараев В.А., Оишмян В.Г., Берлин Ал.Ал., Нисиченко В.П., Зеленецкий А.Н., Прут Э.В., Берлин А.А., Ениколопян Н.С.* // *Высокомолек. соед.* А. 1979. Т. 21. № 7. С. 1515.
69. *Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С.* *Сетчатые полимеры. Синтез, структура, свойства.* М.: Наука, 1979.
70. *Оишмян В.Г., Берлин Ал.Ал.* // *Высокомолек. соед.* А. 1976. Т. 18. № 10. С. 2282.
71. *Palomo B., Habas-Ulloa A., Pignolet P., Quentin N., Fellmann D., Habas J.P.* // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2013. V. 46. № 6. ID 065301.
72. *Roşu D., Caşcaval C., MustaţăF., Ciobanu C.* // *Thermochim. Acta.* 2002. V. 383. P. 119.
73. *Ren R., Xiong X., Ma X., Liu S., Wang J., Chen P., Zeng Y.* // *Thermochim. Acta.* 2016. V. 623. P. 15.
74. *Achilias D.S., Karabela M.M., Varkopoulou E.A., Sideridou I.D.* // *J. Macromol. Sci. A.* 2012. V. 49. № 8. P. 630.
75. *Chen W., Li P., Yu Y., Yang X.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2007. V. 107. № 3. P. 1493.

76. Galwey A.K. // *Thermochim. Acta*. 2004. V. 413. P. 139.
77. López-Serrano F., Puig J.E., Mendizábal E. // *Polym. Eng. Sci.* 2013. V. 54. № 8. P. 1900.
78. Zvetkov V. L., Krastev R.K., Paz-Abuin S. // *Thermochim. Acta*. 2010. V. 505. P. 47.
79. Okabe T., Takehara T., Inose K., Hirano N., Nishikawa M., Uehara T. // *Polymer*. 2013. V. 54. № 17. P. 466042.
80. Irzhak T.F., Irzhak V.I. // In: Ramdani N. (Ed) *Nanotechnology in Aerospace and Structural Mechanics*. Hershey PA: IGI Global, 2019. P. 34.
81. Арутюнян Х.А., Тоноян А.О., Давтян С.П., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. // *Высокомолек. соед. А*. 1975. Т. 17. № 8. С. 1647.
82. Kamal M.R. // *Polym. Eng. Sci.* 1974. V. 14. № 3. P. 231.
83. Kenny J.M. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1994. V. 51. № 4. P. 761.
84. Fournier J., Williams G., Duch C., Aldridge G.A. // *Macromolecules*. 1996. V. 29. № 22. P. 7097.
85. Xie H., Liu B., Sun Q., Yuan Z., Shen J., Cheng R. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2005. V. 96. № 2. P. 329.
86. Vyazovkin S., Sbirrazzuoli N. // *Macromolecules*. 1996. V. 29. № 6. P. 1867.
87. Zhao S.F., Zhang G.P., Sun R., Wong C.P. // *Expr. Polym. Lett.* V. 8. № 2. P. 95.
88. Kissinger H.E. // *Anal. Chem.* 1957. V. 29. № 9. P. 1702.
89. Ozawa T. // *Bull. Chem. Soc. Japan*. 1965. V. 38. № 11. P. 1881.
90. Antoon M.K., Koenig J.L. // *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 1981. V. 19. № 2. P. 549.
91. Гурьева Л.Л., Дудина Л.А., Кузаев А.И., Лапицкий В.А., Григорович И.В., Розенберг Б.А. // *Высокомолек. соед. Б*. 1984. Т. 26. № 8. С. 584.
92. Matejka, L., Lovy, J., Pokorný, S., Bouchal K., Dusek K. // *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 1983. V. 21. № 10. P. 2873.
93. Mauri A.N., Galego N., Riccardi C.C., Williams R.J.J. // *Macromolecules*. 1997. V. 30. № 6. P. 1616.
94. Иржак В.И. *Архитектура полимеров*. Глава 5. М.: Наука, 2012.
95. Fernández-Francos X., Ramis X., Serra À. // *J. Polym. Sci. A*. 2013. V. 52. № 1. P. 61.
96. Королев Г.В., Иржак Т.Ф., Иржак В.И. // *Высокомолек. соед. А*. 2001. Т. 43. № 6. С. 970.

97. Seifi R., Hojjati M. // *J. Compos. Mater.* 2005. V. 39. № 11. P. 1027.
98. Montserrat S., Flaqué C., Calafell M., Andreu M.; Málek J. // *Thermochim. Acta.* 1995. V. 269-270. P. 213.
99. Duemichen E., Javdanitehran M., Erdmann M., Trappe V., Sturm H., Braun U., Ziegmann G. // *Thermochim. Acta.* 2015. V. 616. P. 49.
100. Куц П.П., Комаров Б.А., Розенберг Б.А. // *Высокомолек. соед. А.* 1979. Т. 21. № 8. С. 1697.
101. Комаров Б.А., Куц П.П., Розенберг Б.А. // *Высокомолек. соед. А.* 1984. Т. 26. № 8. С. 1747.
102. Комаров Б.А., Куц П.П., Розенберг Б.А. // *Высокомол. соед. А.* 1984. Т. 26. № 8. С. 1732.
103. Vidil T., Tournilhac F., Musso S., Robisson A., Leibler L. // *Prog. Polym. Sci.* 2016. V. 62. P. 126.
104. Heise M.S., Martin G.C. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1990. V. 39. № 3. P. 721.
105. McCoy J.D., Ancipink W.B., Clarkson C.M., Kropka J.M., Celina M.C., Giron N.H., Hailesilassie L., Fredj N. // *Polymer.* V. 105. P. 243.
106. Yu X., Chen J., Yang J., Zeng Z., Chen Y. // *Polymer.* 2005. V. 46. № 15. P. 5736.
107. Li Y.-S., Li M.-S., Chang F.-C. // *J. Polym. Sci. A.* V. 37. № 18. P. 3614.
108. Vidil T., Tournilhac F. // *Macromolecules.* 2013. V. 46. № 23. P. 9240.
109. Bulut U., Crivello J.V. // *Macromolecules.* 2005. V. 38. № 9. P. 3584.
110. Crivello J.V. // *J. Polym. Sci. A.* V. 47. № 7. P. 1825.
111. Энтелис С.Г., Евреинов В.В., Кузаев А.И. Реакционноспособные олигомеры. М.: Химия, 1985.
112. Flory P. *Principles of Polymer Chemistry.* N.-Y.: Ithaca Cornell. Univ. Press, 1953.
113. Irzhak V.I., Tai M.L., Peregudov N.I., Irzhak T.F. // *Colloid Polym. Sci.* 1994. V. 272. № 5. P. 523.
114. Irzhak V.I., Tai M.L., Peregudov N.I., Irzhak T.F. // *Progr. Colloid Polym. Sci.* 1996. V. 102. P. 42.
115. Иржак Т.Ф., Иржак В.И. // *Высокомолек. соед. А.* 1997. Т. 39. № 12. С. 2011.
116. Дебердеев Т.Р., Гарипов Р.М., Иржак Т.Ф., Иржак В.И., Дебердеев Р.Я. // *Доклады АН.* 2003. Т. 393. № 2. С. 209.

117. Дебердеев Т.Р., Гарипов Р.М., Дебердеев Р.Я., Иржак Т.Ф., Иржак В.И. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 3. С. 412.
118. Тай М.Л., Иржак В.И. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 11. С. 2305.
119. Иржак В.И. Топологическая структура полимеров. VIII глава. Казань: ФГБОУ ВПО «КНИТУ», 2013.
120. Иржак В.И. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 3. С. 535.
121. Юречко Н.А., Липская В.А., Шологон Н.М., Сорокин В.П., Богданова Л.М., Заспинок Г.С., Иржак В.И., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 2. С. 357.
122. Юречко Н.А., Евтушенко Г.Т., Липская В.А., Шологон И.М., Иржак В.И., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 10. С. 2326.
123. Hata N., Kumanotani J. // J. Appl. Polym. Sci. 1971. V. 15. № 10. P. 2371.
124. Pramanik M., Fowler E. W., Rawlins J. W. // Polym. Eng. Sci. 2013. V. 54. № 9. P. 1990.
125. Pandini S., Bignotti F., Baldi F., Sartore L., Consolati G., Panzarasa G. // Polym. Eng. Sci. 2017. V. 57. № 6. P. 553.
126. Смирнов Ю.Н., Штейнберг В.Г., Миронова Т.А. Иржак В.И., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 10. С. 762.
127. Миронова Т.А., Смирнов Ю.Н., Иржак В.И., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 7. С. 531.
128. Ubbink J. // Adv. Drug Deliv. Rev. 2016. V. 100. P. 10.
129. Won Y., Galy J., Gérard J.-F., Pascault J.-P., Bellenger V., Verdu J. // Polymer. 1990. V. 31 № 9. P. 1787.
130. Ramsdale-Capper R., Foreman J.P. // Polymer. 2018. 146, 321.
131. Pascault J.-P., Sautereau H., Verdu J., Williams R.J.J. Thermosetting Polymers. New York: Marcel Dekker Inc, 2002.
132. Ростиаишвили В.Г., Иржак В.И., Розенберг Б.А. Стеклование полимеров. Л.: Химия, 1987.
133. Egami T., Maeda K., Vitek V. // Phil. Mag. 1980. V. 41A. № 6. P. 883.
134. Srolovitz D., Maeda K., Vitek V., Egami T. // Phil. Mag. 1981. V. 44A. № 4. P. 847.
135. Tian N., Ning R., Kong J. // Polymer. V. 99. P. 376.

136. *Oleinik E.F.* // Adv. Polym. Sci. 1986. V. 80. P. 49.
137. *Tamrakar S., Ganesh R., Sockalingam S., Haque B.Z., Gillespie J.W.* // J. Compos. Mater. 2020. V. 54. № 1. P. 71.
138. *Бартенев Г.М., Френкель С.Я.* Физика полимеров. Л.: Химия, 1990.
139. *Бартенев Г.М.* Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979.
140. *Бартенев Г.М., Бартенева А.Г.* Релаксационные свойства полимеров. М.: Химия, 1992.
141. *Tamrakar S., Ganesh R., Sockalingam S., Haque B. Z., Gillespie J. W.* // J. Dynam. Behav. Mater. 2018. V. 4. № 1. P. 114.
142. *Jordan J.L., Foley J.R., Siviour C.R.* // Mechan. Time-Depend. Mater. 2008. V. 12. № 3. P. 249.
143. *Rozenberg B.A., Irzhak V.I.* // Prog. Colloid Polym. Sci. 1992. V. 90. P. 194.
144. *Pascault J.P., Williams R.J.J.* // J. Polym. Sci. B. 1990. V. 28. № 1. P. 85.
145. *Courtois A., Hirsekorn M., Benavente M., Jaillon A., Marcin L., Ruiz E., Lévesque M.* // J. Compos. Mater. 2018. V. 53. №. 2 P. 155
146. *Аскадский А.А., Кондращенко В.И.* Компьютерное материаловедение полимеров. М.: Научный мир, 1999.
147. *Ван-Кревелен Д.В.* Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976.
148. *Розенберг Б.А., Олейник Э.Ф.* // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 2. С. 273.
149. *Пономарева Т.И., Иржак В.И., Розенберг Б.А.* // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 3. С. 597.
150. *Пономарева Т.И., Ефремова А.И., Смирнов Ю.Н., Иржак В.И., Олейник Э.Ф., Розенберг Б.А.* // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 9. С. 1958.
151. *Жаворонок Е.С., Сенчихин И.Н., Ролдугин В.И.* // Высокомолек. соед. А. 2011. Т. 53. № 6. С. 843.
152. *Пактер М.К., Зайцев Ю.С., Борисенко Г.В., Парамонов Ю.М., Муратов Т.К., Зеленев Ю.В.* // Пласт. массы. 1987. № 10. С. 7.
153. *Winter H.H., Mours M.* // Adv. Polym. Sci. 1997. V. 134. P. 167.
154. *Roland C.M., Ngai K.L., Plazek D.J.* // Comput. Theor. Polym. Sci. 1997. V. 7. № 3–4. P. 133.

155. Штейнберг В.Г., Ефремова А.Н., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 6. С. 1259.
156. Havriliak S., Negami S. // Polymer. 1967. V. 8. P. 161.
157. Williams G., Watts D.C. // Trans. Faraday Soc. 1970. V. 66. P. 80.
158. Mijovic J. // J. Non-crystalline Solids. 1998. V. 235-237. P. 587.
159. Fitz B.D., Mijovic J. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 12. P. 4134.
160. Heux L., Halary J.L., Lauprêtre F., Monnerie L. // Polymer. 1997. V. 38. № 8. P. 1767.
161. Heux L., Lauprêtre F., Halary J.L., Monnerie L. // Polymer. 1998. V. 39. № 6-7. P. 1269.
162. Elondou J.P. // Europ. Polym. J. 2002. V. 38. № 3. P. 431.
163. Koike T. // J. Appl. Polymer Sci. 1992. V. 44. № 3. P. 679.
164. Tabellout M., Randrianantoandro H., Emeri J.R., Durand D., Hayward D., Pethrik R.A. // Polymer. 1995. V. 36. № 24. P. 4547.
165. Havranek A., Ilavsky M., Nedbal J., Böhm M., Soden W.V., Stoll B. // Colloid Polym. Sci. 1987. V. 265. № 1. P. 8.
166. Andreis M., Koenig J.L. // Adv. Polym. Sci. 1989. V. 89. P. 69.
167. Маклаков А.И., Деринковский В.С. // Успехи химии. 1979. Т. 48. № 4. С. 749.
168. Ланцов В.М., Пактер М.К., Иржак В.И., Абдрахманова Л.А., Абрамова Е.И., Закиров И.Н., Васильев Г.И., Зайцев Ю.С. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 11. С. 2297.
169. Закиров И.Н., Ланцов В.М., Деринковский В.С., Смирнов Ю.Н., Ефремова А.И., Иржак В.И., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 8. С. 1719
170. Irzhak V.I., Lantsov V.M., Rozenberg B.A. In Crosslinked Epoxies. Eds. by B. Sedlacek, J. Kahoves. Berlin: de Gruyter, 1987. P. 359.
171. Закиров И.Н., Иржак В.И., Ланцов В.М., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 5. С. 915.
172. Rozenberg B.A., Irzhak V.I. // Progr. Colloid Polym. Sci. 1992. V. 90. P. 194.
173. Ланцов В.М., Пактер М.К., Иржак В.И., Абдрахманова Л.А., Кузнецова Л.М., Борисенко Г.В., Зайцев Ю.С. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 11. С. 2292.

174. *Janisse A.P., Wiggins J.S.* // *Adv. Manufact.: Polym. Compos. Sci.* 2019. V. 5. No 1. P. 1.
175. *Irzhak V.I.* Kinetic Features of Synthesis of Epoxy Nanocomposites. In: Eds. M.S. Ghamsari, S. Dhara. *Nanorods and Nanocomposites*. IntechOpen, 2020. P. 338.
176. *Иржак Т.Ф., Иржак В.И.* // *Высокомогл. соед.* 2017. Т. 59. № 6. С. 485.

ЧАСТЬ II

ЭПОКСИДНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ

Введение

Примерно с середины девяностых годов прошлого века полимерные наноккомпозиты (НК) стали привлекать пристальное внимание. Применение НК обязано их уникальным свойствам, которые обусловлены огромной удельной поверхностью и высокой поверхностной энергией наночастиц (НЧ). Нанометровые частицы в отличие от микро- и более крупных включений не являются концентраторами напряжений, что способствует существенному повышению механических свойств НК. Прозрачность НК по сравнению с соответствующими полимерами не снижается, так как НЧ не рассеивают свет по причине их малого размера. В зависимости от типа НЧ, вводимых в полимерные материалы даже в низкой концентрации, НК приобретают замечательные химические (главным образом каталитические), электрофизические, термические, трибологические и медикобиологические свойства, что открывает широкие возможности для их использования. Очевидно, что эпоксидные НК той же степени призваны реализовать уникальные функциональные свойства НЧ.

Предлагаемый обзор претендует на обстоятельное рассмотрение структуры и свойств нанонаполнителей (1-я глава), процессов формирования (2-я глава), структуры и свойств НК (3-я глава).

Глава 1

Нанонаполнители

Волокнистые наполнители, обычно используемые в полимерных композитах для повышения их механических показателей, часто приводят к таким свойствам получаемых материалов как увеличение веса, хрупкость и непрозрачность. Этих недостатков лишены НЧ.

Особенности применения их в качестве наполнителей эпоксидных полимеров зависят, в первую очередь, от химических свойств поверхности. В этом смысле следует различать углеродные, силикатные, металлические и металлсодержащие (окислы, соли) НЧ. Кроме того, нужно учитывать размерность последних. Когда все три измерения порядка нанометров, говорят об изомерных НЧ. Более крупные рассматривают как трехмерные НЧ. Мелкие размером меньше 1 нм (фуллерены, квантовые точки) относят к 0-мерным частицам. Нанотрубки или усы, когда два измерения имеют нанометровый масштаб, а третье много больше, образуя таким образом вытянутую структуру, являются одномерными НЧ. Расслоенный графит, графен, слоистые силикаты, или глины, и дихалькогениды переходных металлов толщиной от одного до нескольких нанометров и площадью в сотни и тысячи квадратных нанометров – двумерные частицы [1-3].

При рассмотрении НЧ как наполнителей в первую очередь будем учитывать их химическое строение, затем – геометрическое.

1.1. Углеродные наполнители

В последнее время достигнуты значительные успехи в области синтеза и применения полимерных НК на основе углеродных НЧ [4-6]. Распространенными аллотропными модификациями углерода являются графит и алмаз. Но наиболее употребительны как наполнители в полимерных НК нанотрубки (УНТ) [7-11], графен [12-15] и в меньшей степени фуллерены [16, 17]. Общим для них является состояние атомов углерода – sp^2 , образующих гексагональную решетку. В отличие от этих НЧ нанодиамазы (НА) [18, 19] состоят из тетраэдрических атомов углерода sp^3 , которые формируют уникальные кристаллы.

Углеродные квантовые точки (УКТ) представляют собой особый класс флуоресцентных материалов. Наличие большого количества кислородсодержащих функциональных групп на их поверхности обеспечивает превосходную дисперсию в различных полимерных матрицах [20, 21].

В табл. 1 приведены некоторые свойства НЧ.

1.1.1. Нанотрубки

1.1.1.1. Общая характеристика УНТ

Наиболее привлекательным наноматериалом, связанным с нанотехнологиями, считаются одномерные УНТ. Первое сообщение об их синтезе относится к 1982 г. [23], однако приоритетной обычно считают статью S. Iijima 1991 г. [24]. Заметим, что еще в 1952 году Л.В. Радущкевич и В.М. Лукьянович наблюдали в электронном микроскопе нитевидный углерод⁴.

Получают УНТ несколькими способами [25, 26]: исторически первый [24] дуговой синтез, лазерный и некоторые другие методы испарения графита, пиролиз углеводородов, каталитическое

⁴ Радущкевич Л.В., Лукьянович В.М. Журнал физической химии, 1952, т. 26, с. 55

выращивание путем разложения карбидов металлов и проч. Но в настоящее время все они вытеснены методами CVD (chemical vapor decomposition) – низкотемпературного (<800°C) химического осаждения из газовой фазы, поскольку в последних можно точно контролировать ориентацию, выравнивание, длину нанотрубки, диаметр, чистоту и плотность УНТ [27, 28].

Таблица 1

Физические свойства различных углеродных НЧ [22]

Свойство	Углеродные НЧ			
	Графит	Алмаз	Фуллерен	ОСУНТ
Удельный вес (г/см ³)	1,9–2,3	3,5	1,7	0,8
Электропроводность (СМ/см)	4000, 3,3*	10 ⁻² –10 ⁻¹⁵	10 ⁻⁵	10 ² –10 ⁶
Подвижность электронов (см ² /(В·с))	2,0·10 ⁴	1800	0,5–6	~10 ⁵
Теплопроводность (Вт/(м·К))	298, 2,2	900–2320	0,4	6000
Коэффициент теплового расширения (К ⁻¹)	-1·10 ⁻⁶ 2,9·10 ⁻⁵	(1~3)·10 ⁻⁶	6,2·10 ⁻⁵	Ничтожно мало
Теплостойкость на воздухе (°С)	450–650	<600	~600	>600

* Первое число – вдоль слоев, второе – поперёк.

УНТ представляют собой регулярную сотовую структуру графеновых листов, свернутых в полый цилиндр, концы которого могут быть увенчаны полусферами фуллерена. Как впервые определил S. Iijima [24], шестичленные сотовые ячейки образованы углеродными атомами в sp²-гибридизации. Различают два

вида УНТ: однослойные⁵ (ОСУНТ) и многослойные (МСУНТ). Первые имеют диаметр 0,7–3 нм. Диаметр вторых зависит от числа вставленных друг в друга цилиндров, связанных между собой слабыми ван-дер-ваальсовыми связями (расстояние между слоями составляет 0,34 нм), и обычно варьирует от 5 до 25 нм, и даже до 100 нм [29]. Длина УНТ достигает нескольких микрон, так что аспектное отношение χ (длины к диаметру, l/d) может иметь значение сотен и даже тысяч.

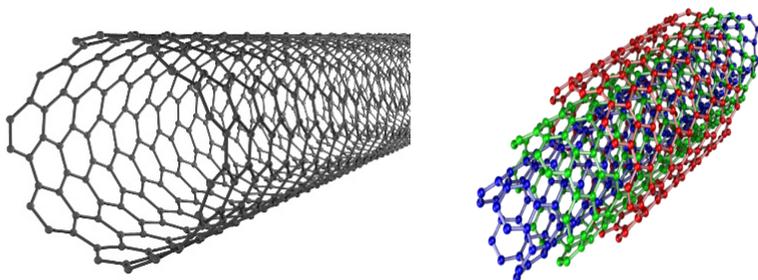


Рис. 1. Схематическое изображение ОСУНТ и МСУНТ

По грубой оценке, [30] плотность ОСУНТ $\sim 0,6$ г/см³, МСУНТ – лежит в пределах 1–2 г/см³ в зависимости от состава, преимущественно 1,3 г/см³. По сравнению с углеродными волокнами УНТ более рыхлые, а модуль и прочность у них выше (табл. 2).

Как видно, по всем показателям УНТ значительно превосходят углеродные волокна. Разброс значений обусловлен зависимостью свойств от строения УНТ. Теоретический расчет [31], основанный на молекулярно-структурной механике, показал, что модуль ОСУНТ обратно пропорционален диаметру.

При низких нагрузках УНТ ведут себя как упругие жесткие материалы, однако при больших проявляются их пластические свойства [26, 29-31, 34, 35]. Возможность больших деформаций

⁵ В англоязычной литературе употребляется термин “одностенные” (single-wall carbon nanotubes).

обусловлена структурными перестройками. Вначале это образование дефектов на поверхности в результате превращения четырех шестичленных циклов в два пяти- и два семичленных, их накопление и дальнейшие перегруппировки такого типа. Уже вследствие этого происходит деформирование УНТ. Рост нагрузки ведет к образованию перетяжек, вытягиванию трубки в струну подобно тому, как деформирование полимеров протекает через образование шейки. В случае МСУНТ возможен “телескопический” механизм – вытягивание внутренних трубок. Все это объясняет большую величину предельной деформации и, соответственно, прочности УНТ.

Таблица 2

**Сравнительные механические свойства УНТ
и углеродных волокон**

Волокно	Модуль, мПа	Прочность, мПа	Деформация, %
Нанотрубки [31] 270 – 3600		11 – 200	2 – 25
Углеродные волокна [32, 33]			
Низкомодульное	<100	–	до 2
Высокомодульное	>400	–	<1
Среднепрочное	–	3	~1
Высокопрочное	–	>4.5	<1

Электронные, следовательно, и электропроводящие свойства УНТ зависят от их хиральности⁶. Последняя возникает в процессе синтеза и характеризует способ сворачивания плоскости графена в цилиндр. В зависимости от угла наклона листа графена

⁶ Хиральность (др.-греч. χερ — рука) — свойство молекулы не совмещаться в пространстве со своим зеркальным отражением.

УНТ имеют три хиральности: кресло, зигзаг и хираль. Хиральность трубки определяется хиральным вектором C_h (рис. 2):

$$C_h = na_1 + ma_2,$$

где целые числа (n, m) – количество шагов вдоль единичных векторов $(a_1$ и $a_2)$ гексагональной решетки.

Предельные случаи имеют конфигурации зигзага и кресла.

Хиральный угол θ равен: $\theta = \arctg\left(\frac{m\sqrt{3}}{2n+m}\right)$. При $m=0$ $\theta=0$, что

характеризует конфигурацию зигзага. Креслу соответствует условие $n=m$, $\theta=\pi/6$.

С хиральностью связаны диаметр d и спиральность ОСУНТ.

$$d = \frac{b\sqrt{3}}{2\pi} \sqrt{n^2 + mn + m^2}, \quad b - \text{длина С-С-связи (0,142 нм)}.$$

Структура зигзага полностью симметричная (нулевая спиральность), кресла – спиральная под углом 30° (рис. 2).

ОСУНТ со структурой типа зигзаг являются полупроводниками, структура типа кресло электропроводящая. МСУНТ всегда проводники. Макроскопические образцы ОСУНТ в виде хаотически расположенных жгутов проявляют проводимость до 10^3 См/см. Однако, удельное сопротивление системы определяется не столько свойствами УНТ, сколько контактами между ними.

Подобно металлам УНТ обладают высокими значениями теплоемкости (для ОСУНТ более 0,8 Дж/г·К при комнатной температуре) и теплопроводности (более 200 Вт/м·К) [33].

Химические свойства УНТ обусловлены тем, что сравнительно легко происходит дегибридизация углеродных атомов – переход $sp^2 \rightarrow sp^3$ [34]. Отсюда проистекает возможность различных реакций: окисление с образованием карбоксильных и гидроксильных групп, галогенирование, присоединение свободных радикалов и ион-радикалов, реакции Дильса-Альдера и т.п. Ковалентная модификация поверхности УНТ в определенной степени сказывается

на их электронных свойствах, а также может привести к искривлению трубки. Нековалентное взаимодействие с низкомолекулярными и полимерными сорбатами, которое обеспечивается, в частности, образованием π - π -связей [38, 39], такого влияния практически не оказывает. Способность УНТ вступать в химические реакции открывает широкий простор для их модифицирования [9, 40, 41].

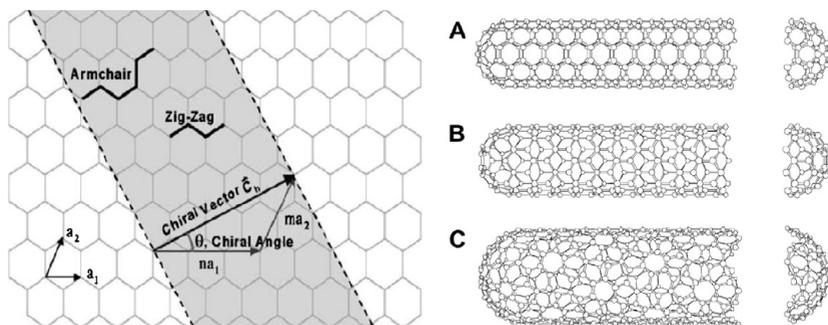


Рис. 2. Схематическое изображение, показывающее, как гексагональный лист графена сворачивают для формирования УНТ с различной хиральностью (А: кресло; В: зигзаг; С: хираль) [22]

Известно, что любой из методов синтеза УНТ ведет к образованию их в виде агломератов. Диспергирование частиц наполнителя является важной задачей, поскольку обычно считается, что лучшая дисперсия дает лучшие свойства композитного материала. Вопрос сводится к тому, как включить в полимерную матрицу отдельные нанотрубки или, по меньшей мере, относительно тонкие пучки и распутанные УНТ.

Диспергирование последних является не только геометрической проблемой, связанной с длиной и размером НЧ, но относится также к способу стабилизации их в полимерной матрице во избежание вторичной агломерации [20, 42]. Первую задачу решают, используя в качестве механического воздействия ультразвуковые генераторы [43] или скоростные мешалки [44]. Вто-

рую, проводя диспергирование в среде поверхностно-активных низкомолекулярных [45, 46] или полимерных веществ [47]. Весьма эффективным способом диспергирования УНТ оказалась их функционализация [9, 20, 41, 48].

Надо заметить, что механическое воздействие может приводить к деструкции УНТ. Как показали I. Cotiuga и др. [49], на первом этапе ультразвукового сонирования водной суспензии ОСУНТ, стабилизированных блоксополимером метилметакрилата и окиси этилена, превалирует процесс диспергирования, что проявляется как рост относительной вязкости системы. При дальнейшем воздействии вязкость снижается, демонстрируя падение длины трубок. В ходе перемешивания (80 об./мин) разбавленной суспензии МСУНТ в полистироле [50] диспергирование агломератов и деструкция трубок протекают одновременно. Однако вначале скорость первого процесса выше.

1.1.1.2. Пространственное распределение УНТ

Большая длина и малый диаметр, присущие УНТ, роняют их с линейными макромолекулами. Действительно, полуразбавленные растворы тех и других аналогичны по реологическим свойствам.

Кривые зависимости вязкости от концентрации в случае полимеров и УНТ очень схожи [51]. Как и в случае полимеров, в области высокого разбавления вязкость системы пропорциональна концентрации УНТ, что позволяет характеризовать их размер величиной характеристической вязкости $[\eta]$: для трубок с диаметром 10 ± 2 нм и аспектным отношением 110 и 37 были получены значения $[\eta]$ 100 и 48 мл/г. При более высоких концентрациях вязкость резко растет, что в полимерных системах связывают с формированием сетки зацеплений. Критическая концентрация длинных трубок около 0,5 об. %, короткие в интервале концентраций до 2 % в режим резкого роста вязкости не переходят.

В таблице 3 приведены значения критических концентраций φ_k формирования сетки зацеплений УНТ в некоторых полимерных системах.

**Критические концентрации
формирования сетки зацеплений УНТ**

Полимерная матрица	Тип УНТ	Параметры УНТ		φ_k , % вес	Ссылки
		d , нм,	l , мкм		
Полиэтилентерефталат	МСУНТ	10÷20	5÷15	0,6	52
Полиметилметакрилат	ОСУНТ	–	–	0,12	53
Поликарбонат 170°C	МСУНТ	12	–	5	54
–”– 220°C	–”–	–”–	–	1,25	54
–”– 280°C	–”–	–”–	–	0,5	54
Поликарбонат 260°C	МСУНТ	10÷15	1÷10	< 2	55
Полиэфирэфиркетон	МСУНТ	9,5	1,5	1	56
Поли-ε-капролактон	МСУНТ	10÷20	10÷30	< 3	57
Сополимер стирола с изопреном, 90÷130°C	ОСУНТ	–	–	0,033÷0,14	58

Предполагается [53, 54], что в образовании сетки на равных принимают участие и макромолекулы, и трубки. В пользу этой концепции могут служить данные работы [59], в которой показано, что в системе немодифицированные МСУНТ – полиметилметакрилат прививка последнего к МСУНТ уменьшает величину φ_k с 2,5 вес. % до 1,5.

Температурная зависимость величины φ_k (табл. 3, строки 3–5) свидетельствует, по-видимому, о частичной агрегации последних, степень которой падает с температурой. Аналогичную закономерность обнаружили авторы исследования [58].

В интервале концентраций УНТ 0,5 – 2% в поликарбонате [55] тангенс угла потерь $\text{tg}\delta$ перестает зависеть от частоты [60], что в полимерных системах обычно служит признаком обрати-

мого или необратимого гелеобразования [61, 62]. Таким образом, критическую концентрацию (табл. 3, строка 6) с полным основанием можно связать с моментом формирования флуктуационной сетки.

Динамические испытания водных растворов МСУНТ (диаметр 11 ± 3 , длина 910 ± 650 нм) в интервале концентраций $0,4 \div 11$ об. %, показали [63], что при малых амплитудах динамические модули G' и G'' не зависят от частоты. Обычно это рассматривается как признак наличия сетчатой структуры. Их величина с концентрацией ϕ растет по степенному закону:

$$G' = 621\phi^{2.6},$$

$$G'' = 122\phi^{2.4}.$$

Связь градиента скорости сдвига с напряжением τ удовлетворительно описывается соотношением Бингама:

$$\tau = k \left(\frac{du}{dy} \right)^n,$$

где k – мера консистенции, $n > 1$ – показатель, характеризующий отличие свойств псевдопластичной жидкости от ньютоновской.

Такие закономерности типичны для концентрированных суспензий [64]. С этой точки зрения полимерные композиты, содержащие УНТ, могут рассматриваться как дисперсные твердообразные системы, но с учетом анизодиаметрической формы частиц. При низкой концентрации в сдвиговом течении последние ориентируются, понижая вязкость, как это показано на примере расплава полипропилена, наполненного УНТ [65]. Повышение концентрации ведет к росту вязкости вследствие формирования лабильной сетки [66], которую характеризуют зависящие от концентрации ϕ модуль сдвига k и напряжение ее распада σ : $k \propto \phi^{7.1}$, $\sigma \propto \phi^{3.5}$.

К сожалению, релаксационных данных по формированию сетки с участием УНТ крайне мало. Зато много результатов по

порогу перколяции⁷, полученных путем измерения электропроводности. Поскольку проводимость обеспечивается наличием контактов между трубками, очевидно, что величина порога в системе, содержащей достаточно длинные макромолекулы, может быть больше, чем критическая концентрация формирования флуктуационной сетки. Действительно, по электропроводности порог перколяции в полиэтилентерефталате составляет 0,9 [51], в полиметилметакрилате 0,39 [53], а в стирол-изопреновом сополимере 0,2 мас. % [58] (ср. с данными табл. 2). Следовательно, этим методом получают верхнюю оценку критической концентрации.

Приложение сдвигового напряжения, приводящего к ориентированию УНТ [65], повышает как величину φ_k [57, 67, 68], так и порог перколяции [69]. Последний уменьшается при отжиге ориентированной системы [70]. По-видимому, этот эффект обусловлен агрегацией взаимно ориентированных трубок.

Принципиальным отличием УНТ от макромолекул является отсутствие гибкости. Хотя их конфигурация, по-видимому, отлична от прямолинейной из-за наличия дефектов на поверхности, приводящих к изгибам, форма трубки во времени не меняется. Персистентная длина ОСУНТ [71] равна 27 мкм, что значительно превышает длину обычно используемых трубок. Для УНТ с конечными размерами кажется естественным существование жидкокристаллического состояния [57, 71-73]. Если продолжить аналогию с полимерами, то следует обратиться к работам P. Flory [74, 75], который предсказал возможность формирования в системах жесткоцепных и стержнеобразных макромолекул упорядоченных по ориентации структур, то есть фактически нематических жидких кристаллов. Критическую концентрацию φ^* перехода от изотропного к локально упорядоченному состоянию в первом случае определяет параметр жесткости f , равный доле

⁷ Теория перколяции исходит из того представления, что НЧ по мере роста их объемной концентрации φ собираются в кластеры все большего размера и, достигнув некоторого значения φ_c , образуют бесконечную структуру, так называемый перколяционный кластер. Величина φ_c есть порог перколяции. См. главу 3.

гибких звеньев в цепи. Другими словами, f характеризует протяженность прямолинейных участков. Во втором случае φ^* зависит только от величины аспектного отношения $\chi=l/d$.

$$\varphi^* = \frac{8}{\chi} \left(1 - \frac{2}{\chi} \right),$$

Действительно, изотропный водный раствор МСУНТ при концентрации выше 4,3 об. % расслаивается, образуя нематическую фазу [76]. Зародыши жидкокристаллического типа возникают при более низких концентрациях, определяемых вышеприведённым соотношением.

Единственным серьезным негативным аспектом использования УНТ является их высокая себестоимость. Компенсацией этого фактора служат листы графена.

1.1.2. Графит и графен

Углеродные плоскости графита связаны вместе ван-дер-ваальсовыми силами, при этом расстояние между последовательными слоями составляет 0,337 нм [77]. Из-за очень слабых ван-дер-ваальсовых сил атомам, ионам и мелким молекулам довольно легко проникать (интеркалировать) в пространство между слоями с образованием расширенного графита, графитовых пластинчатых НЧ и графена.

НЧ графита в виде вспененного графита, графеновых нанопластинок или природного графита используют в качестве наполнителей полимерных НК [77-81]. Однако в существенно большей степени его применяют как исходный материал для производства графена благодаря тому, что в природе доступно достаточное количество графита и изобретены приемлемые способы получения графена, главным образом, основанные на том свойстве, что графеновые слои графита слабо связаны [77, 78, 82, 83].

Хотя о существовании графена было известно достаточно давно [83-85], но материал не смогли синтезировать вплоть до работ

А.К. Гейма и К.С. Новосёлова [86, 87], за что они были награждены Нобелевской премией по физике 2010 года: бездефектный оди-ночный лист атомов углерода был получен путем микромехани-ческого расщепления графита с последующей идентификацией и отбором монослоев с использованием комбинации оптической микроскопии, сканирующей электронной микроскопии и атомно-силовой микроскопии. Эта новаторская работа⁸ проложила путь к интенсивному росту исследования графена.

Более ранние попытки получения наноразмерных графено-вых частиц датируются концом 1980-х годов, хотя их значение не было осмыслено, и подобные материалы тогда называли тонки-ми графитовыми чешуйками [83].

В настоящее время существует несколько методов получения графена, включая механическое отщепление слоев от термиче-ски расширенного и/или интеркалированного графита, восста-новление оксида графита (рис. 3) [86], химическое разложение углеводородов в газовой фазе с осаждением продукта на подлож-ке (CVD) и т.д. [77].



Рис. 3. Схема получения графена из графита [84]

Каждый из них имеет свои достоинства и недостатки [84].

⁸ В работе принимали участие сотрудники ИПТМ РАН (Черноголовка).

Механическое расслоение дает качественный продукт, правда, с невысоким выходом [88, 89]. Эти методы, включающие использование скотча для отслаивания слоев графена от пиролитического графита (Scotch-Tape), остаются наиболее популярными и успешными для получения одного или нескольких слоев графена [90]. Вместе с тем есть мнение [84, 90, 91], что метод Scotch-Tape из-за низких выходов графена непригоден для крупномасштабного использования.

Различные отрасли промышленности занимаются производством графена и его производных в тоннах или сотнях тысяч квадратных метров пленок, используя технологию CVD [85, 92-94]. Однако в этом случае образовавшиеся частицы графена сильно различаются по толщине, площади и форме. Еще одним серьезным препятствием для технологии является большая разница в коэффициентах теплового расширения подложки и графита, приводящая к формированию волнистых структур в образце [94]. Кроме того, синтез графена методами CVD является сложным, дорогостоящим и часто отнимает много времени.

По-видимому, наиболее перспективным является производство графена и его химических модификаций из коллоидных суспензий, изготовленных из графита, производных графита (таких как оксид графита) и графитовых интеркалированных соединений [95]. Этот относительно легко масштабируемый подход предоставляет возможность производства в больших объемах. Вместе с тем он пригоден для химической функционализации графена. Эти преимущества способа открывают пути для его широкого применения [85].

Довольно экзотическим представляется способ синтеза ленточного графена путем расщепления УНТ [96]. Это достигается химическими методами, включающими реакции, которые разрывают углерод-углеродные связи (к примеру, H_2SO_4 и $KMnO_4$ в качестве окислителей); физико-химическими методами – встраиванием УНТ в полимерную матрицу с последующей обработкой плазмой Ar, интеркалированием и расслаиванием МСУНТ с использовани-

ем кислотной и последующей обработкой жидким NH_3 и Li; физическим методом – пропуская электрический ток через УНТ.

Восстановление окиси графена (ОГ) – ещё один довольно распространённый метод синтеза графена [93]. Однако нередко НЧ ОГ сами служат наполнителями полимерных композитов [97-100]. Получают его путём окисления графита [101, 102]. Хотя электронные свойства, присущие графену, отсутствуют в ОГ, доступность, простота обработки и универсальные свойства делают его привлекательным для фундаментальных исследований и практического применения [101].

При формировании полимерных НК ключевыми являются вопросы совместимости матрицы с НЧ и степень дисперсности последних [1]. Оптимизация структуры композитов достигается путем функционализации НЧ. Графен может быть нековалентно функционализирован без искажения морфологической структуры путем образования π - π -связей с ароматическими соединениями, а в результате ионных взаимодействий – с соответствующими полимерами и поверхностно-активными веществами [103, 104]. Другим фактором, способствующим стабильному межфазному взаимодействию НЧ с матрицей, является их ковалентная функционализация [103-106]. Следует отметить, что в отличие от нековалентной ковалентная модификация может вносить дефекты в структуру НЧ.

Наличие реакционноспособных групп на поверхности НЧ позволяет использовать их для введения соответствующих лигандов методом *grafting-from*, в котором используется полимеризация, инициируемая с поверхности НЧ присоединенными иницирующими группами [107], или *grafting-to* [108], согласно которому полимерные молекулы реагируют своей концевой группой с функциональными группами, расположенными на поверхности исходных или предварительно функционализированных НЧ. В этом смысле весьма перспективным объектом является ОГ [98, 109], НЧ которого обладают большим количеством эпоксидных, карбоксильных и гидроксильных групп [102].

Надо заметить, что функционализация этих объектов весьма специфична: для осуществления реакции для начала необходимо, чтобы в межслоевые полости проникли соответствующие реагенты, что накладывает ограничения на их размер. Так, полиметилметакрилат с различными молекулярными массами был ковалентно прикреплен к слоям НЧ графена с использованием методов 'grafting-from' и 'grafting-to' [110]. Коэффициенты прироста выше (от 44,6% до 126,5%) в первом случае по сравнению со вторым (от 12,6% до 20,3%).

Двумерный графен – это аллотроп углерода, в котором атомы образуют сотовую кристаллическую решетку с длиной связи 0,141 нм. Модуль Юнга и коэффициент Пуассона различных модификаций графена согласно теоретическим расчетам [111] составляют $\sim 3,2 \div 5$ ТПа и $\sim 0,15 \div 0,26$. Плотность графена $\sim 0,77\text{--}2$ г/см³, площадь поверхности ~ 2600 м²/г [112]. Он имеет сверхвысокую подвижность носителей заряда (~ 200000 см²/В·с), его теплопроводность по сравнению с металлической медью в несколько раз выше [4].

Электронные свойства графена зависят от числа листов в НЧ. Например, однослойный графен представляет собой полупроводник с нулевой щелью и линейным спектром энергии. Его носители заряда можно рассматривать как безмассовые частицы, которые движутся с эффективной скоростью $\sim 10^6$ м/с. Эта уникальная зонная структура сделала однослойный графен беспрецедентной системой для изучения квантовой электродинамики [86]. Двухслойный графен также является полупроводником с нулевой щелью, но его электронам соответствует параболический спектр энергии. Эксперименты показали, что в двухслойном графене можно вызвать перестраиваемую запрещенную зону в несколько сотен МэВ, нарушив симметрию между двумя графеновыми слоями. Трехслойный графен представляет собой полуметалл с перекрытием полос, которое можно регулировать внешним электрическим полем [90].

Свойства графеновых лент, ширина которых составляет несколько десятков нм, зависят, в первую очередь, от структуры боковых краев типа 'зигзаг' и 'кресло' (рис. 4, *a, b*). Кроме этого свою роль играют топологические (рис. 4, *c-e*) и химические дефекты.

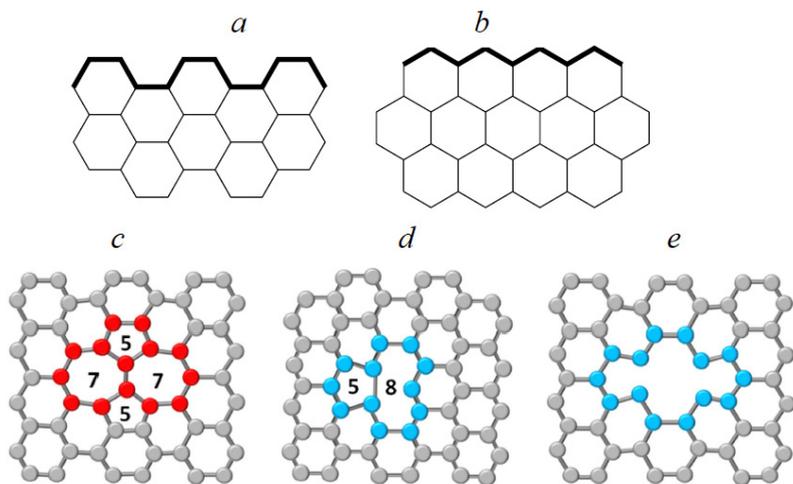


Рис. 4. Схематическое изображение структуры графена. Типы боковых краев: кресло (*a*), зигзаг (*b*); типы топологических дефектов: Стоуна-Уэйлса (*c*), моновакансия (*d*), бивакансия (*e*) [84, 85]

Графит является очень мягким материалом, со слоистой структурой. Эти графеновые слои находятся на расстоянии $3,35 \text{ \AA}$, связи π -типа расположены перпендикулярно слоям и ведут к слабому притяжению последних друг к другу. Разница между силами сцепления, параллельными и перпендикулярными слоям, ответственна за разнообразные анизотропные и промышленно значимые свойства графита, такие как электропроводность, теплопроводность, твердость, пористость, поверхностные эффекты и химическая реакционная способность [113].

Плотность натурального графита варьируется от 2,20 до 2,30 г/см³. Средние значения плотности для некоторых наиболее

часто используемых сортов находятся между 1,40 и 1,78 г/см³. Значение удельной теплоемкости c_p графита варьируется от 0,1723 при 300 К до 0,527 кал/г·К при 3000 К. Ряд других свойств приведен в табл. 4.

Таблица 4

Свойства кристаллического графита [112]

Свойство	Вдоль плоскости	Поперек плоскости
Удельное сопротивление (мкОм·м)	0,40	60
Модуль упругости (ГПа)	1020	36
Предел прочности при растяжении (ГПа)	96	34
Теплопроводность (Вт/м·К)	2000	10
Тепловое расширение (1/°С)	-0,5·10 ⁻⁶	27·10 ⁻⁶

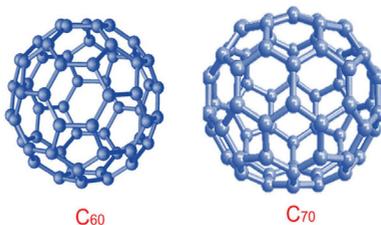
Благодаря своим уникальным тепловым и структурным свойствам графит используется практически в любых коммерческих и промышленных сферах деятельности. И ежедневно открываются новые области применения [113].

1.1.3. Фуллерены, нанодалмазы и квантовые точки

Фуллерены [4, 6, 16, 17] представляют собой сферические структуры, в которых расположены атомы углерода в форме шестиугольников или пятиугольников, вследствие чего их нельзя рассматривать просто как новая геометрия графенового листа. Они образуются при лазерном испарении графита и обнаруживаются в саже в результате электрического разряда между углеродными электродами в инертной атмосфере.

В 1996 году Н.В. Крото, Р.Е. Смалли и Р.Ф. Курл были удостоены Нобелевской премии по химии за открытие фуллерена.

Молекула C_{60} включает в себя 20 шестиугольников и 12 пятиугольников, при этом нет двух соседних пятиугольников. Она имеет наружный диаметр 10,1 Å со средней длиной связи 1,44 Å. Атомы углерода находятся в гибридизации sp^2 , но связи между шестиугольниками и шестиугольниками немного короче (1,38 Å), чем между шестиугольниками и пятиугольниками (1,45 Å). C_{60} плавится при температуре выше 280°C, имеет плотность 1,72 г/см³, теплопроводность 0,4 Вт/м·К и удельное сопротивление 10^{14} Ом/м.



Основными отличительными особенностями молекулы фуллерена C_{60} , позволяющей ее функционализацию, являются «псевдоароматичность», которая регулирует реакции с нуклеофилами и свободнорадикальными соединениями с образованием различных аддуктов [114], циклоприсоединение с диенами. Путем конденсации фуллеренола с циклоалифатической эпоксидной смолой, а также ДГЭБА, получены звездообразные эпоксидные макромолекулы [114].

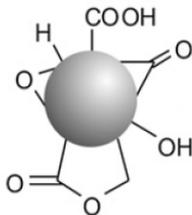
В отношении химических реакций фуллерены подобны УНТ и графену. Электрофильные двойные [6-6] связи легко реагируют с нуклеофилами и радикалами, причем последних фуллерен может поглотить довольно много. Нуклеофильное присоединение дает, как правило, моноаддукты. Когда атом углерода C_{60} принимает участие в таких реакциях и меняет свою гибридизацию с sp^2 на sp^3 , в структуре несколько уменьшается угловая

деформация (геометрические требования сферической формы фуллерена заставляют его связи С-С отклоняться от плоскостности, что приводит в некоторой степени к угловому напряжению в молекуле).

Определенный интерес могут представлять молекулярные донорно-акцепторные комплексы с переносом заряда. Уникальной химической особенностью фуллеренов благодаря наличию сферической полости является образование металлофуллеренов, эндоэдральных комплексов, в которых один или несколько атомов металла находятся внутри углеродного каркаса [115].

Наноалмазы (НА) в результате миниатюризации или, точнее, приготовленные из плазмы при детонации мощных взрывчатых смесей (средний размер 4–6 нм с достаточно узким распределением), демонстрируют уникальное сочетание химических, физико-химических (в частности, теплофизических) и механических свойств [116-118]. Впервые их синтезировали К.В. Волков, В.В. Даниленко и В.И. Елин в 1963 г. путем разложения взрывоопасных смесей с отрицательным кислородным балансом в неокисляющей среде [119].

В алмазе [6, 18, 19, 117] атомы углерода находятся в sp^3 -конфигурации, все связи являются сигма-связями, расположенными в тетраэдрической решетке с длинами, равными 1,54 Å. В случае детонационного алмаза на поверхности частиц обычно присутствуют кислородсодержащие группы, гидроксильные, карбоксильные, кетоны и т.п. Поверхность детонационного алмаза



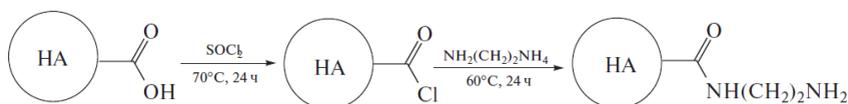
может быть, по меньшей мере, частично покрыта фрагментами графита. НА с адсорбированным водородом не образуется

при детонационном синтезе, но является продуктом CVD-метода [117].

Для сохранения свойств алмаза применяют отжиг, который должен проходить при температуре ниже 800°C. Выше этого предела для частиц размером ~5 нм наблюдается значительная графитизация. Более крупные частицы выдерживают более высокие температуры; тем не менее на их поверхностях также образуются протяженные участки углерода sp^2 [118].

Удельная поверхность порошкообразного НА составляет $400 \div 500 \text{ м}^2/\text{г}$, удельная масса порядка $1 \text{ г}/\text{см}^3$ (ср. плотность алмазного ядра $\sim 3 \text{ г}/\text{см}^3$).

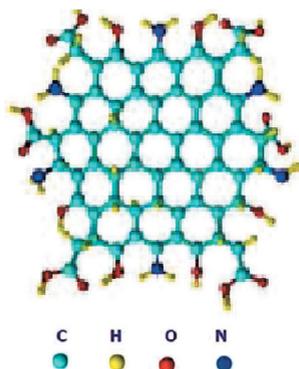
Механические и электронные свойства НА могут быть реализованы в композиционных материалах с полимерными матрицами. Но для достижения полного их проявления необходимо управление свойствами поверхности и агломерацией НЧ. А для этого требуется их функционализировать. Богатая химия НА открывает широкие перспективы для модифицирования поверхности как путем 'grafting-to', так и 'grafting-from' [117, 118]. В частности, аминирование НА (схема) позволила при синтезе эпоксидного НК обойтись без специального отверждающего агента [120].



В последнее время все большее внимание привлекают люминесцентные углеродные частицы (квантовые точки) [6, 20, 21, 121-124], которые получают путем деструкции углеродных материалов таких, как графит, УНТ, графен, или гидротермального синтеза из углеводов (глюкозы, сахарозы, крахмала) в присутствии HCl или NaOH .

Углеродные квантовые точки обладают такими свойствами, как устойчивость к фотообесцвечиванию, легкие способы функционализации, нетоксичность и водорастворимость. УКТ содержат

большое число С-С-связей графенового типа с sp^2 гибридными орбиталями атомов углерода, а также некоторое число sp^3 гибридных атомов, что приводит к более неупорядоченной структуре.



Эти НЧ не имеют определенной формы, но фрагменты графена содержат, помимо гексагональных, дефектные участки, влияющие на люминесцентные свойства. Размер УКТ – несколько нанометров, молекулярная масса составляет от тысяч до десятков тысяч. На поверхности большое количество $-OH$, $-COOH$, $-NH_2$ и других групп, которые обеспечивают, с одной стороны, хорошую растворимость в воде, с другой, возможность получения за счет полимеризации различных органических или биологически активных покрытий [121].

1.2. Минеральные наполнители

Наиболее популярными наполнителями из класса минералов для полимерных НК являются слоистые силикаты, иногда называемые наноглинами (nanoclay), такие как монтмориллонит, лапонит, бентонит, вермикулит, каолинит, хлорит и т.д. Они существуют в виде листов толщиной от одного до нескольких

нанометров и протяженностью от сотен до тысяч нанометров [125- 127]. Следовательно, аспектное отношение весьма высокое, $\chi \geq 1000$. НЧ глины менее дороги, чем углеродные, и композиты, в том числе с эпоксидной матрицей, содержащие наноглину, находят широкое применение в промышленности [128-130]. Даже при низком наполнении эти композиты обладают улучшенными механическими, термическими, адгезионными и барьерными свойствами, огнестойкостью и т.д. Их используют при изготовлении фотоэлектрических устройств, оптических переключателей, защиты от электромагнитных помех (ЕМИ), аэрокосмических и автомобильных материалов, упаковок, клеев и покрытий [131].

Типичным представителем и наиболее употребляемым наполнителем является монтмориллонит (ММТ) [132].

1.2.1. Монтмориллонит

Строение кристаллической решётки ММТ таково, что он способен адсорбировать различные ионы (в основном, катионы), а также набухать в полярных жидкостях за счет их проникновения в межпакетное пространство с его расширением и последующим расщеплением на отдельные слои. Именно это свойство используют при разработке полимерных НК.

Химический состав ММТ непостоянный. Содержание главных составных частей колеблется в следующих пределах (в мас. %): SiO_2 – от 36 до 54, MgO – от 0,2 до 26, Al_2O_3 – от 0,15 до 30, H_2O – от 12 до 26, Fe_2O_3 – до 29. Кроме того, могут присутствовать окиси железа, хрома, никеля, меди, цинка, калия, кальция, натрия.

Структура ММТ в нанометровом масштабе представляет собой трехслойные пакеты $\sim 0,7$ нм толщиной и несколько сотен нанометров в длину и ширину: два слоя кремнекислородных тетраэдров, обращённые вершинами друг к другу, с двух сторон покрывают слой алюмогидроксильных октаэдров (рис. 5). На микронном уровне эти пакеты собраны в первичные частицы и обращены друг к другу одноименно заряженными слоями кис-

лородных атомов, в результате чего кремнекислородные и алюмокислородные слои удерживаются силами Ван-дер-Ваальса [126]. Они образуют агрегаты на более высоком уровне, структурной особенностью которых является то, что молекулы полярных жидкостей могут входить в межслоевые пространства, вызывая его расширение, изменяющиеся в широких пределах – от 0,96 нм (при отсутствии полярных молекул между элементарными слоями) до полного разделения пакетов.

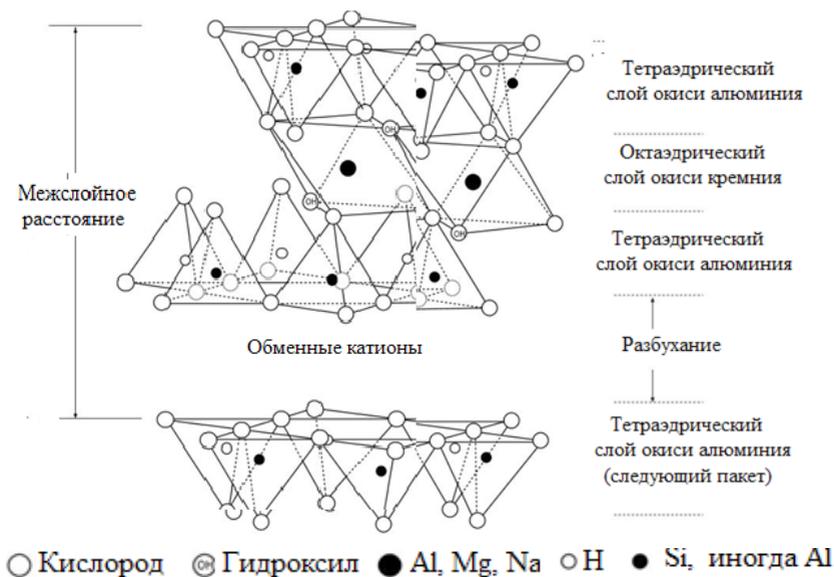


Рис. 5. Схематическое изображение монтмориллонита [131]

В обычных условиях ММТ с натрием в качестве обменного катиона имеет один слой воды в межслоевом пространстве, при этом межплоскостное расстояние составляет примерно 1,25 нм.

В ходе формирования НК пакеты должны быть расслоены, чтобы получить большую площадь контакта с матрицей (рис. 6). Для облегчения расслоения необходима обработка поверхности пакетов с целью изменения их гидрофильной природы на гидро-

фобную, поскольку гидрофильный характер силикатной поверхности препятствует диспергированию ММТ. Это особенно важно для гидрофобных полимеров, таких как полиэтилен, полипропилен, полистирол и полиметилметакрилат, которые в противном случае не могли бы быть совмещены с частицами ММТ.

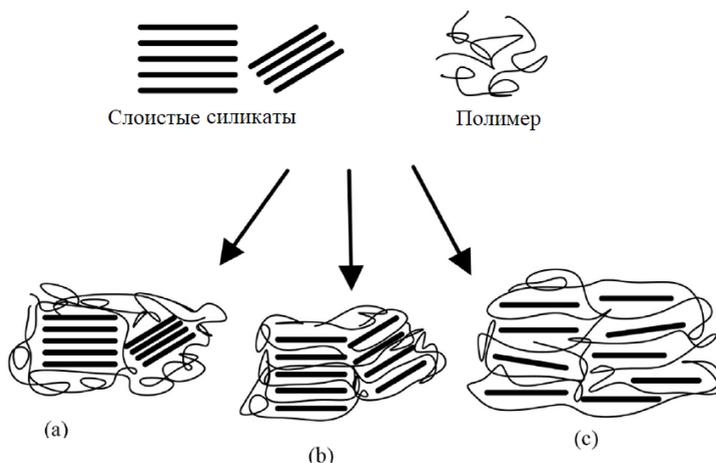


Рис. 6. Схема взаимодействия слоистых силикатов с полимерной матрицей: (a) разделение на фазы – образование микрокомпозита, (b) интеркалирование и (c) расслоение – образование нанокомпозита [134]

Нейтральные органические соединения могут образовывать комплексы с межслойными катионами, например, алкиламины превращаются в алкиламмонийные катионы. Последние являются основным видом органомодификаторов. Они включают в себя углеводородные (алкильные) цепи различной длины, а также функциональные группы, такие как гидроксипропиловый, полиоксиэтиленовый, бензиловый, винильный радикал и другие. Органомодификация ММТ решает сразу несколько проблем, связанных с совмещением глинистого минерала с полимерами: частично нарушает иерархическую структуру расположения нескольких десятков или даже сотен алюмосиликатных слоев, уве-

личивает в несколько раз расстояние между отдельными силикатными пластинами, кроме того, происходит непосредственно гидрофобизация поверхности силиката, обеспечивающая его совместимость с олигомерами и макромолекулами.

D. Kong и C. Park [135] методом рентгеновской дифракции проследили за процессом расслоения ММТ, интеркалированного октадециламмонием, в ходе изотермического отверждения ДГЭБА 4,4'-диаминодифенилсульфом (ДДС) и нашли, что его можно разбить на три этапа (рис. 7).

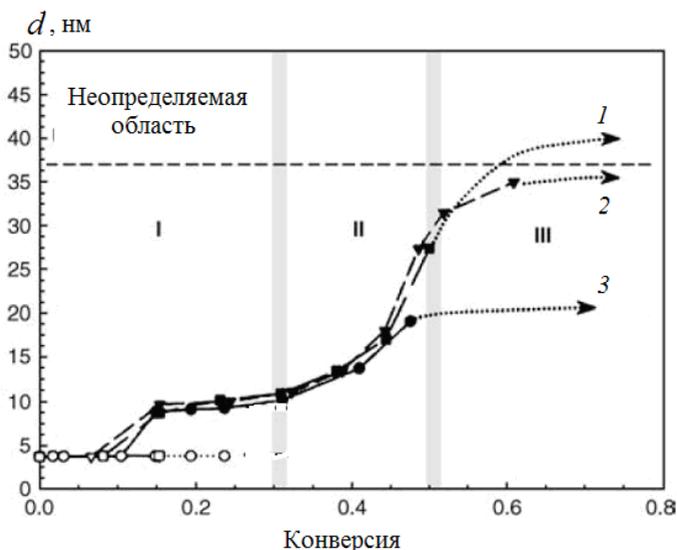


Рис. 7. Изменение расстояния d между пакетами ММТ в ходе изотермического отверждения ДГЭБА при 140 (1), 130 (2) и 120 (3) °С. Римскими цифрами обозначены этапы процесса расслоения. Стрелки указывают ожидаемую тенденцию расслоения [135]

1-й этап связан с проникновением ДГЭБА в межпакетное пространство ММТ. На 2-м этапе происходит катионная полимеризация эпоксидной смолы, катализируемая аммонием. На 3-м этапе – отверждение амином ДГЭБА, сорбированного ММТ.

Силикатную поверхность НЧ ММТ обычно модифицируют органическими соединениями, включая амины и силаны [128, 132, 135-137]. В этом случае могут образовываться ионные связи. С этой целью L. Yang и др. [137] использовали 2-(3,4-дигидроксифенил)этиламин, который был вовлечен в окислительную полимеризацию, и поверхность ММТ была покрыта полученным полимером. Расстояние между слоями увеличилось во время полимеризации.

С целью повышения общей активности частиц ММТ используют механическую активацию. В процессе измельчения увеличивается общая поверхность, частицы приобретают более компактную форму, происходит изменение кристаллической структуры материала. Увеличение времени активации приводит к нарушению электронейтральности кристаллической структуры ММТ и появлению избыточного отрицательного заряда.

В работе K. Jlassi и др. [138] готовили эпоксидный нанокомпозит на основе бентонита, который модифицировали путем ионного обмена дифениламин-4-диазоием.

Лапонитовая глина представляет собой недорогой и экологически чистый силикат в форме диска с диаметром пластины 25–30 нм и толщиной около 1 нм [139, 140]. В водных растворах и гелях гидрофильные полимеры сильно адсорбируются на заряженных НЧ лапонита, что приводит к образованию прозрачных систем.

1.2.2. Галлуазитные нанотрубки

Нанотрубчатые галлуазиты природного происхождения представляют особый класс наполнителей для промышленно значимых полимеров [141-143]. Использование таких натуральных нанотрубок существенно улучшает свойства композитного материала. НК с галлуазитными нанотрубками (ГНТ) обеспечивают эффективный баланс между производительностью, экономичностью и простотой обработки, и представляют большой

интерес в области многофункциональных полимерных нанокompозитных материалов [141].

Е. Ruiz-Hitzky и А. Van Meerbeek [144] предложили употреблять каолинит вместо широко используемых ММТ из-за трудностей в производстве полимерно-ММТ нанокompозитов для промышленного применения.

ГНТ представляет собой каолиновый лист, свернутый в многослойную трубку с внешним диаметром 50-100 нм, внутренним диаметром 10-20 нм и длиной от 700 нм до 2 мкм (рис. 8).

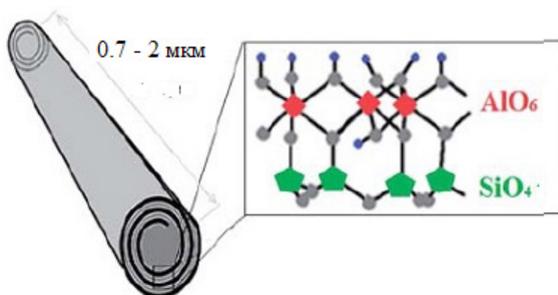


Рис. 8. Схематическое изображение ГНТ [133]

Расстояние между слоями составляет 0,7 нм. Особенность химической структуры ГНТ состоит в том, что внутренняя поверхность слоев покрыта Al-O-группами, в то время как наружная состоит из силоксановых групп Si-O-Si. Первые имеют октаэдрическую структуру, вторые — тетраэдрическую. Отсюда следует стратегия модификации ГНТ с целью создания оптимального межфазного слоя: общим и эффективным приемом ковалентной функционализации является прививка силанов [143, 145-147]. Действительно, Р. Sun и др. [145] успешно привили (3-аминопропил)-триэтоксисилан (APTES), предварительно обработав поверхность ГНТ смесью H_2SO_4 и H_2O_2 с целью увеличения концентрации гидроксильных групп, имеющих более

высокую активность в отношении силанизации. При этом было обнаружено [146], что механизм модификации включает в себя не только прямую прививку АРТЕS на гидроксильные группы внутренних стенок, краев и внешних поверхностей нанотрубок, но и другие процессы, в которых олигомерные АРТЕS конденсируются с непосредственно привитыми АРТЕS с образованием сшитой структуры. Помимо этого, в работе [147] ковалентную модификацию структуры внешней и внутренней поверхности ГНТ осуществляли путем полимеризации ϵ -капролактона: адсорбированные в атмосфере азота молекулы мономера и катализатора (октоат олова) вступают в реакцию при 120°C.

Окиси алюминия и кремния имеют разные ионизационные свойства и поверхностный заряд, что показывает дзета-потенциал их коллоидов в воде: первый имеет положительный заряд до рН 8,5, в то время как для двуокиси кремния заряд отрицателен выше рН 1,5. Это позволяет проводить выборочную загрузку отрицательно заряженных молекул внутрь полости ГНТ. Благодаря наличию отрицательно заряженной внешней поверхности и положительно заряженной внутренней полости ГНТ эффективно адсорбирует как отрицательно, так и положительно заряженные молекулы. Гидратированные ГНТ могут интеркалировать в многослойные стенки многие соли, например, ацетаты калия, аммония и цезия, и небольшие органические молекулы типа мочевины, формальдегида, глицерина.

Модуль Юнга одиночных ГНТ $E \cong 130$ ГПа.

НК на основе ГНТ обладают свойством сохранять и дозировать в течение длительного времени химические реактивы и биологически активные вещества (бактерициды, антибиотики и другие лекарства) [148]. Известно [149], что ГНТ являются биосовместимыми материалами и применимы для доставки лекарств и биореакторов. Добавки ГНТ к различным полимерным материалам придают им желаемые механические качества с сохранением низкого удельного веса [150].

1.3. Металлсодержащие наполнители

1.3.1. Окислы и соли металлов

Такие наполнители, как окислы металлов TiO_2 , ZnO , Al_2O_3 и т.п. либо соли ZnS , CdSe и т.п., вводят в систему путём их смешивания с эпоксидным олигомером с последующим его отверждением. Однако частицы наполнителя, во-первых, необходимо довести до требуемых размеров, во-вторых, обработать их так, чтобы предотвратить агрегацию полученных НЧ в матрице. Этим целям достигают путем их функционализации – создания защитного лигандного слоя. Большинство из них трехмерные и используются как таковые для придания полимерам специфических свойств. Например, НЧ ZnO обладают одновременно высокой прозрачностью для видимого света и высокой эффективностью экранирования ультрафиолетового света, что позволяет использовать их в качестве материалов для защищающих от ультрафиолетовых лучей покрытий [151]. Вместе с тем эти НЧ эффективно влияют на механические свойства эпоксидных НК [152].

Значительная часть металлсодержащих соединений выступает как квантовые точки (МКТ), то есть являются нуль-мерными [153]. Одной из уникальных характеристик материалов с нулевой размерностью является зависимость электрических и оптических свойств от размера, а также от их дисперсного состояния в полимерных матрицах.

В работе [154] разработали простую процедуру получения монодисперсных КТ ZnO высокой чистоты. Коллоидные МКТ были синтезированы гидролизом дигидрата ацетата цинка в метанольном растворе в присутствии KOH без добавления органических защитных агентов и очищены модифицированным методом осаждения-редиспергирования. Для контроля состояния дисперсии квантовых точек ZnO вместо органических агентов использовали нанопластины (аспектное отношение $\chi \cong 100$) расслоенного $\alpha\text{-ZrP}$.

В. Talluri и Т. Thomas [155], используя триэтаноламин в качестве защитного агента, синтезировали КТ ZnO с размером меньше 2 нм. В этой работе был осуществлён режим дижестивного созревания, существо которого сводится к получению монодисперсных коллоидных НЧ из полидисперсных путем добавления значительного количества подходяще выбранного поверхностно-активного вещества [156]. Тем же способом были синтезированы КТ CuO такого же размера [157].

Слоистые дихалькогениды переходных металлов, такие как MoS₂, WS₂, MoSe₂, MoTe₂, TaSe₂, NbSe₂, NiTe₂, а также BN и Bi₂Te₃ являются полупроводниками и не придают существенной электропроводности эпоксидной матрице. Путем расслоения из них удаётся создать двумерные НЧ [3, 158] и использовать их для синтеза НК [159].

Одним из наиболее хорошо изученных семейств ван-дер-ваальсовых твердых тел являются слоистые халькогениды металлов (MX), наиболее распространенным из которых является MoS₂. Дихалькогениды переходных металлов стехиометрии MX₂ (M = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Re; X = S, Se, Te) кристаллизуются в слоистые двумерные структуры, в которых гексагонально упакованные октаэдры MX₆ (для металлов d⁰, d³ и некоторых d¹) или тригональные призмы (для металлов d¹ и d²) имеют общие ребра с шестью ближайшими соседями MX₆ в каждом слое. Другие семейства ван-дер-ваальсовых твердых веществ, которые могут быть расслоены, включают гексагональный BN, производные оксида ванадия и другие MX, такие как Bi₂Te₃, Sb₂Te₃ и β-FeSe. [3].

В настоящее время существует множество методов получения двумерных MX с одним или несколькими слоями: механическое, жидкофазное, химическое расслоение, химическое осаждение из газовой фазы (CVD) и сольвотермический синтез [160]. Эти методы можно разделить на две категории: нисходящие (получение слоистых наноматериалов из объемных кристаллов с помощью различных способов расслоения) и восходящие подходы

(использование атомов или молекул в качестве прекурсоров для выращивания слоистых наноматериалов).

Производительность механического способа низкая, а размер и толщину НЧ трудно контролировать. Жидкое расслоение восполняет недостатки механического расщепления, обеспечивая крупномасштабное изготовление ультратонких МХ с хорошими фотоэлектрическими свойствами. В работе [159] именно этим способом получены двумерные НЧ MoS_2 толщиной ~ 1 (4-5 слоев) и латеральным размером 400-500 нм. Однако органические растворители, используемые в процессе жидкого расслоения, нежелательны при дальнейшем применении. К тому же, с помощью этого метода трудно получить однослойные МХ. Метод химического расслоения заключается во внедрении интеркаляторов в прослойку объемных кристаллов МХ, которые затем при обработке ультразвуком расслаиваются в ультратонкие наноллисты. Наиболее распространенными интеркаляторами являются металлоорганические соединения, такие как бутиллитий, нафтилнатрий и т.д.

Процесс CVD заключается в экспонировании при высокой температуре и давлении прекурсора реакции на субстрат, роль которого состоит в обеспечении реагирования атомов переходных металлов и халькогенидов с образованием ультратонких двумерных МХ. Сольвотермическим методом из прекурсоров в условиях конкретного растворителя и определенного времени реакции могут быть получены двумерные НЧ МХ. Например, по реакции молибденовой или вольфрамовой кислоты с тиомочевинной при 773 К в течение 3 часов получают ультратонкие наноллисты MoS_2 или WS_2 [161]. В работе [162] получили WS_2 следующим способом: сначала тонкие пленки окиси ванадия были нанесены на подложку Si/SiO₂, а на втором этапе, происходящем в вакууме при высоких температурах (750-950 °С), эти пленки были сульфурезированы.

1.3.2. Синтез металлических наночастиц

Чисто металлические НЧ (МНЧ) обычно синтезируют непосредственно в формирующейся (*in situ*) или сформированной (*ex situ*) матрице.

Основным химическим методом синтеза МНЧ, используемым при умеренных температурах, служит восстановление химически связанных атомов металлов (прекурсоров). Превращение возникающих одиночных нуль-валентных атомов (мономеров) в МНЧ включает стадии нуклеации с образованием первичных кластеров или стабильных частиц, их роста путем присоединения мономеров, возможного последующего укрупнения путем коагуляции и/или Оствальдовского созревания. Кинетика процессов зарождения, роста и агрегации МНЧ определяет функцию распределения по размерам, от которой в значительной мере зависят способы и возможности их применения. Немаловажную роль при этом играет среда, в которой протекают химические реакции, а также реагенты типа ПАВ, способные адсорбироваться на МНЧ, а также образовывать структуры типа мицелл. Понимание механизма этих стадий формирования МНЧ имеет большое значение.

1.3.2.1. Зарождение МНЧ. Критический зародыш

Зарождение (нуклеация) является ключом к процессу кристаллизации, контролируя такие стороны качества продукта, как форма кристаллов и распределение МНЧ по размеру.

Теоретические представления о механизме зарождения МНЧ обычно базируются на модели Френкеля-Зельдовича образования фазы из пересыщенного раствора (критический зародыш → НЧ → фаза) [163, 164]. Размер критического зародыша (КЗ) в «капельной» модели Френкеля [163] определяется формулой (1):

$$r_c = \frac{2\sigma}{\Delta\mu} V_b, \quad (1)$$

где r_c и σ – радиус и поверхностное натяжение КЗ, $\Delta\mu$ – разность химических потенциалов жидкости и пара, V_b – объем молекулы. При этом КЗ будет нестабильным, если $r < r_c$, и стабилизируется, когда $r \geq r_c$. Приведенные в обзоре [165] примеры показывают, что размер КЗ варьирует в широких пределах и сильно зависит от условий формирования – среды, типа предшественника, наличия и природы стабилизирующих агентов и т.п. Очевидно, что все эти факторы определяют кинетику нуклеации.

По-видимому, V.K. LaMer [166] был одним из первых, кто предложил качественную картину кинетики нуклеации, основанную на классических термодинамических представлениях.

Суть этой концепции состоит в следующем (рис 9).

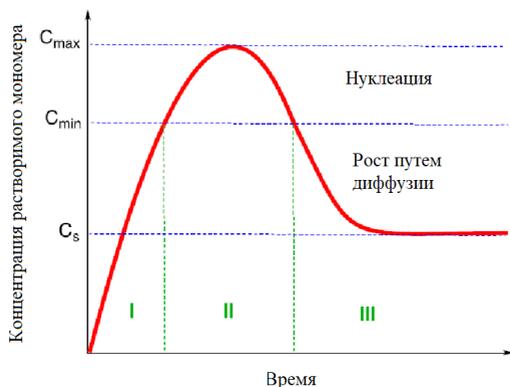


Рис. 9. Схема LaMer. Пояснения в тексте

Концентрация C вещества, способного выпасть в отдельную фазу, чтобы перейти в стадию зарождения, должна образовать пересыщенный раствор (речь идет о конденсированной системе), то есть достичь критического уровня C_{min} (область I, стадия пренуклеации). На этой стадии происходит быстрый рост концентрации мономера. Превышение величины C_{min} дает старт собственно нуклеации. Из-за баланса между скоростью подачи растворенного вещества и скоростью его расхода для зарождения

и роста генерируемых КЗ концентрация достигнет пика, C_{max} , а затем начнет снижаться в связи с увеличением потребления растворенного вещества на рост НЧ и снова дойдет до критического уровня C_{min} , знаменуя окончание стадии нуклеации (область II). Затем концентрация растворенного вещества продолжит снижаться до равновесного значения C_0 , расходуясь на рост КЗ без ренуклеации вследствие того, что пересыщение находится ниже критического уровня (область III).

Казалось бы, такое разделение между стадиями зарождения и роста должно привести к формированию монодисперсных НЧ, поскольку окончательное их число определяется только стадией зарождения и поддерживается постоянным в процессе дальнейшего роста. На практике, на последней стадии происходит также агрегация НЧ, что приводит к уширению распределения НЧ по размерам.

Хотя короткие пространственные и временные масштабы стадии нуклеации препятствуют прямому наблюдению классического процесса, J. Polte с соавторами [167] смогли проследить за формированием КЗ серебра методом малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР). Прекурсор AgClO_4 восстанавливали в водном растворе боргидридом натрия NaBH_4 . Как показано на рис. 10, кинетика зарождения МНЧ соответствует схеме LaMer'a: сначала число частиц растет без заметного изменения размеров, за доли секунды достигая максимума. Затем число МНЧ спадает, при этом их радиус увеличивается. Это соответствует III стадии схемы, причем наряду с простым ростом путем реакции с мономерами МНЧ взаимодействуют друг с другом, то есть включается механизм агрегации.

На самом деле, трудно разделить стадии зарождения и роста практически для всех процессов получения НЧ. Однако очевидно, что стадия зарождения НЧ Ag сопровождается процессом роста [168]. В обзорах [169-171] содержатся многочисленные ссылки на работы, свидетельствующие о возможности протекания нуклеации как в отсутствие, так и при наличии агрегации.

Строго говоря, агрегацию следовало бы отнести ко вторичным реакциям МНЧ. Однако, если исходить из схемы LaMer'a, то агрегация вписывается в III стадию (см. рис. 10).

Убедительные свидетельства наличия трех стадий в процессе зарождения МНЧ представлены в работе T.J. Woehl и др. [172], в которой электронную микроскопию использовали как для иницирования нуклеации, так и для наблюдения за процессом роста НЧ серебра. Было показано, что наряду с диффузионным ростом и агрегацией, также лимитируемой диффузией, протекает с заметной скоростью распад частиц.

Кинетическая схема LaMer'a подразумевает мгновенное, «взрывное» возникновение КЗ. Однако все попытки, как теоретические, так и экспериментальные, получить представление о том, как это могло бы быть реализовано, оказались неудачными [173, 174].

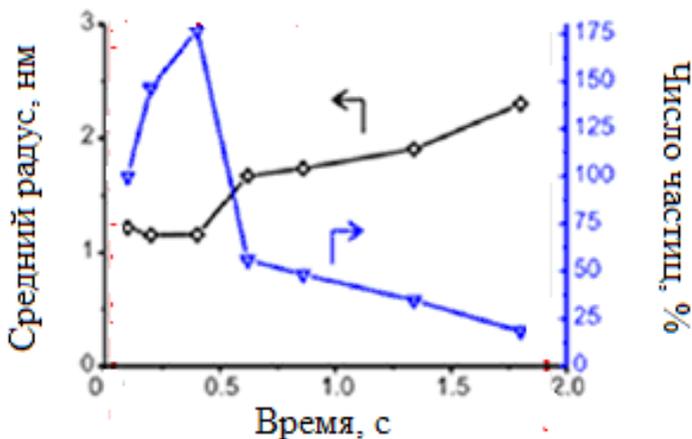


Рис. 10. Кинетика изменения среднего радиуса и числа частиц за первые 2 сек [167]

Почти одновременно с работой LaMer'a J. Turkevich и др. [175] опубликовали свои исследования по синтезу НЧ золота путем восстановления HAuCl_4 цитратом натрия. Было показано, что «взрывной» нуклеации не наблюдается, наоборот, кинетическая

кривая накопления КЗ имеет S-образный вид с более или менее протяженным периодом индукции. Авторы предположили, что такое течение процесса обусловлено предваряющими нуклеацию окислительно-восстановительными реакциями, приводящими к превращению катионов золота в нуль-валентный атом, а цитрат-ион в ацетондикарбоновую кислоту. При этом перенасыщение системы мономером, Au(0), отсутствует.

Позднее было установлено, что S-образная кинетика присуща многим металлам с переменной валентностью (см., например, обзор [176]). Для описания таких процессов М.А. Watzky и R.G. Finke [177] предложили достаточно простую двухступенчатую схему (2):



Первая ступень – медленный процесс зарождения «кинетически эффективных» кластеров B из прекурсора A , вторая – быстрая реакция роста частицы. В первоначальных исследованиях, в частности, в работе [177], A представлял собой комплекс $[(n-C_4H_9)_4N]_5Na_3[(1,5\text{-циклооктадиен})Ir \cdot P_2W_{15}Nb_3O_{62}]$, B – каталитическая поверхность нанокластера $Ir_n(0)$.

В серии работ R.G. Finke и др. [176, 178, 179] двухступенчатый механизм получил развитие как в отношении объектов (на других авторов см. ссылки в [174, 176, 178]), так и в плане кинетической обработки эксперимента по расходу прекурсора и гидрирования циклогексена на каталитической поверхности B . Исследования [179] показали, что величина констант влияет на число каталитически активных зародышей, а именно, их концентрация уменьшается с увеличением отношения k_2A_0/k_1 при практически неизменном размере: $d \approx 2$ нм. Среда, активные добавки, температура – эти факторы позволяют добиваться формирования почти монодисперсного распределения (ширина не более 15%) МНЧ с размером, определяемым, как правило, «магическим числом» (число атомов при заполненной оболочке: 13, 55, 147, 309 и т.д.).

S.R.K. Perala и S. Kumar [180] показали, что двухступенчатая модель не в состоянии объяснить все детали синтеза МНЧ, хотя хорошо истолковывает кинетику расхода прекурсора. Эффективность продолжения нуклеации в ходе процесса не подавляется в достаточной степени с помощью быстрого автокаталитического роста частиц. Они пришли к выводу, что необходим механизм, который задерживает начало стадии зарождения и подавляет его, прежде чем прекращается рост частиц.

В определенной мере на эти запросы отвечает работа J. Polte и др. [181], в которой методами МУРР и рентгеновской спектроскопии в области края полосы поглощения (XANES), сканирующей и просвечивающей ЭМ, UV-vis-спектроскопии детально изучали кинетику формирования НЧ золота при восстановлении HAuCl_4 цитратом натрия. Авторы делят весь процесс на три этапа. На первом в течение 20 мин наблюдается быстрое зарождение МНЧ ($\langle r \rangle \approx 2$ нм) и их слияние до частиц с $\langle r \rangle \approx 4$ нм. На втором этапе роста от 25 до 50 мин частицы непрерывно растут до $\langle r \rangle \approx 5,2$ нм, а полидисперсность уменьшается до 14%. При этом число частиц остается почти постоянным.

Обычно считают [176], что темпы роста сферических частиц зависят от потока мономера, подаваемого к частицам, вследствие чего полидисперсность уменьшается. Такой режим диффузии обычно протекает за несколько секунд, не минут или даже часов, как в данной работе. Это расхождение авторы объясняют тем, что соответствующее снижение скорости обусловлено медленным падением концентрации Au(III) . Это означает, что частицы растут диффузионным путем, но скорость восстановления мала: химическое восстановление Au(III) становится лимитирующим фактором, что и определяет темпы роста МНЧ. Третий этап (50-70 мин) включает в себя быстрый расход оставшегося Au(III) (примерно 70%), сопровождающийся увеличением размера частиц, в результате чего средний радиус возрастает до 7,6 нм, и дальнейшим снижением полидисперсности до 10%. Три этапа формирования МНЧ при различных условиях проведения реак-

ции могут трактоваться как четыре, так как начальный можно разделить на два: быстрое формирование зародышей и их слияние в более крупные частицы. Агрегация малых частиц играет решающую роль в реакции синтеза и определяет полидисперсность сформированных МНЧ.

Таким образом, медленные процессы образования нуль-валентных атомов неминуемо ведут к их кластеризации. Для стабилизации кластеров в неполярном растворе необходимо наличие амфифильных молекул, способных формировать адсорбционные слои и тем самым превращать МНЧ в обратные мицеллы.

Обычные прекурсоры, используемые для синтеза МНЧ в водных растворах, в неполярной среде нерастворимы, так что их использование по стандартным методикам невозможно. Поэтому был предпринят поиск соединений, растворимых в органике. Таковыми служили, например, комплексы одновалентного золота типа, $[\text{RN}(\text{CH}_3)_3] \cdot [\text{Au}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_2]$ ($\text{R} = \text{C}_8\text{H}_{17}$, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ и $\text{C}_{14}\text{H}_{29}$) [182, 183]. Но наибольшей популярностью в качестве прекурсоров пользуются соли органических кислот с достаточно большим (даже высокомолекулярным) радикалом: мирилат серебра $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{COOAg}$, олеат меди $(\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{COO})_2\text{Cu}$ и серебра, октаноат $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COOAg}$, стеарат $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOAg}$ и т.п. [184-186].

В работе [187] на примере карбоксилатов одновалентной меди проводилось теоретическое исследование структуры и энергии образования смешанных кластеров, которые получали путем присоединения к комплексам, состоящих из нескольких молекул карбоксилата, одного или нескольких атомов металла. Данные кластеры, возникающие при восстановлении атомов металла из молекул соли, могут на самой начальной стадии представлять собой зародыши образования МНЧ.

Как следовало из полученных данных, димер⁹ не может формироваться. Тример образуется путем ассоциации трех мономер-

⁹ Мономером, димером, тримером и т.п. будем называть неассоциированный карбоксилат и комплексы, содержащие 2, 3 и т.д. молекул соли.

ных карбоксилатов, причем энергия этого процесса соизмерима с энергией присоединения мономера к тримеру. Структура комплексов имеет в своей основе треугольник, так как именно треугольник из атомов металла является основным структурным элементом при построении группы полиэдров [188]: структура, состоящая из 3 элементов – треугольник, из 4 – тетраэдр, из 5 – тригональная бипирамида. Изменение энергии и свободной энергии Гиббса при взаимодействии молекул соли с атомами металла достаточно велико и по порядку соответствует значениям, характерным для химических связей. Структура смешанных кластеров построена по тому же полиэдрическому принципу, что и комплексов из молекул соли.

Таким образом, при наличии в системе стабильных комплексов, а их стабильность обеспечивается дифильной природой молекул карбоксилатов, открывается возможность формирования МНЧ.

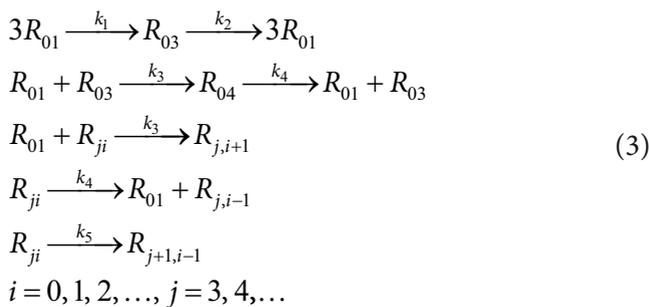
Однако следует иметь в виду неидеальность этих растворов. Известно, что серебряные соли органических кислот имеют ограниченную растворимость в неполярных растворителях: например, предельная растворимость лаурата и стеарата серебра в бензоле при 30°C равны, соответственно, $0,93 \cdot 10^{-5}$ и $1,53 \cdot 10^{-5}$ М, а критическая концентрация мицеллообразования лаурата – $1,9 \cdot 10^{-5}$ М [189]. Это означает, что при превышении этой величины карбоксилаты в растворе собираются в ассоциаты, т.е. кластеризуются. Очевидно, что это обстоятельство нельзя не учитывать, рассматривая возможные механизмы нуклеации.

Л.И. Кузуб с соавторами [190] получала НЧ серебра путем восстановления алкилкарбоксилатов в среде триэтиламина при 78°C. При этом оказалось, что в ряду: деканоат, мирилат и стеарат, – растет период индукции и падает максимальная скорость. Но в этом же ряду увеличивается углеводородный «хвост» карбоксилатов (C_9 , C_{13} и C_{17}). Естественно допустить, что вместе с тем растет их растворимость и, следовательно, снижается вероятность

образования кластеров. Таким образом, просматривается прямая связь между скоростью образования НЧ и концентрацией кластеров прекурсора, зависящей от природы органического «хвоста».

В условиях мицеллярного раствора возможным источником нуль-валентного металла будет реакция прямого восстановления в мицелле (если комплекс трактовать как мицеллу) связанного с карбоксилем металла. Очевидно, что такие атомы будут сосредоточены в поверхностном слое частицы. При этом побочный продукт реакции, остаток карбоксилата, будет служить стабилизатором мицеллы.

Эти соображения положены в основу теории формирования МНЧ из прекурсоров типа карбоксилатов серебра путем их восстановления [191]. Модель формирования МНЧ представляется следующим образом. Карбоксилаты обратимо формируют кластеры треугольной и тетраэдрической структуры. Возможность образования более крупных не допускается по стерическим соображениям. В них происходит восстановление катиона. В результате открывается возможность адсорбции новых молекул соли. Действительно, если для карбоксилатов предельной структурой является тетраэдрическая, то атом металла в пределе может быть окружен 12-ю молекулами (структура икосаэдра). Предполагается, что концентрация агента восстановления велика, так что соответствующая реакция имеет псевдопервый порядок. Таким образом, кинетическая схема запишется:



Здесь R_{ji} – кластеры, состоящие из i молекул карбоксилата и j атомов нуль-валентного металла. Соответственно, R_{01} – исходный карбоксилат, R_{03} – кластер карбоксилата с треугольной структурой, R_{04} – кластер карбоксилата с тетраэдрической структурой. Реакции с константами k_1 и k_2 отвечают образованию и распаду ассоциата из трех молекул карбоксилата, реакции с константами k_3 и k_4 отвечают присоединению одной молекулы к кластеру R_{ji} и ее отщеплению. Реакция с константой k_5 – восстановление связанного металла в составе кластера.

Анализ системы уравнений, соответствующей схеме (3), проводили при широком варьировании кинетических констант. Оказалось, что величина k_2, k_4 и k_5 слабо влияет на кинетику процесса. Решающее значение имеют константы k_1 и k_3 , то есть те, что определяют реакции, формирующие кластеры, в том числе смешанные. Кинетику процесса характеризует наличие периода индукции в расходе карбоксилата и почти линейный рост с конверсией средних размеров МНЧ (рис. 11).

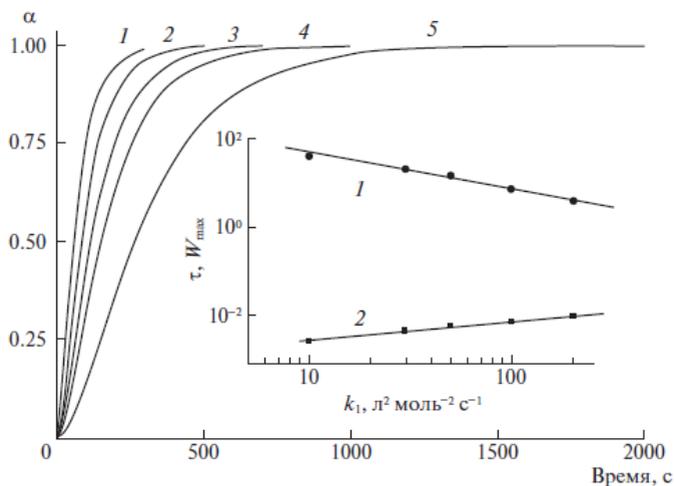


Рис. 11. Кинетические кривые расхода карбоксилата. $k_p, \text{л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$: 200 (1), 100 (2), 50 (3), 30 (4), 10 (5). На врезке 1 – $\tau, \text{с}$, 2 – $W_{\text{max}}, \text{с}^{-1}$, $\alpha = 1 - R_0 / 0,003$ [191]

С увеличением константы k_1 растет максимальная скорость, сокращается индукционный период (рис. 11, врезка), при этом падают размеры образующихся частиц. Вместе с тем, их характеризует узкое распределение по размерам. В ходе процесса после некоторого роста число частиц выходит на предел (рис. 12), значение которого тем ниже, чем больше k_1 . Вместе с тем масса НЧ вне зависимости от константы пропорциональна конверсии (рис. 12, врезка).

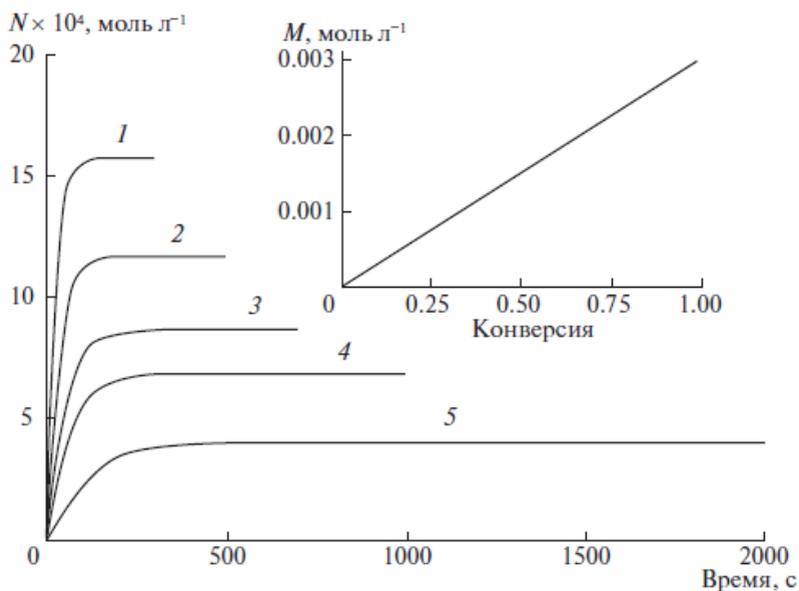


Рис. 12. Изменение числа N и массы M (врезка) НЧ.
 k_1 , $л^2 \cdot моль^{-2} \cdot с^{-1}$: 10 (1), 30 (2), 50 (3), 100 (4), 200 (5) [176]

Особенности механизма формирования НЧ видно на следующем примере. Л.М. Богданова с соавторами [192] отверждала эпоксидную смолу ЭД-20 триэтиламиноном в присутствии миристата серебра. В процессе полимеризации одновременно *in situ* происходило восстановление последнего и образование AgНЧ. Агентами восстановления служили как амин, так и эпоксидная

группа. Вместе с тем, совместимые со средой карбоксилатные группы служили стабилизаторами частиц. Этот процесс протекает в условиях нарастающей вязкости и, в конечном счете, стеклования системы.

В принципе, это может перевести из кинетической в диффузионную область любую стадию процесса: зародышеобразование, рост НЧ за счет присоединения нуль-валентных атомов, вторичные реакции типа коалесценции или Оствальдовского созревания. Действительно, в изотермическом режиме при 70°C процесс тормозится из-за стеклования. Повышение температуры до 130°C ведет к его реанимации. В этом случае при 3%-ном содержании триэтаноламина объемная концентрация НЧ растет, причем по сравнению с изотермическим отверждением число их остается на прежнем уровне, но увеличивается размер. Однако, при 5%-ном содержании объемная концентрация НЧ не растет, хотя размер их становится больше, а число проявляет тенденцию к снижению, то есть налицо процесс агрегации.

1.3.2.2. Вторичные реакции металлических наночастиц

Рассмотренные выше процессы не принимали во внимание возможность вторичных реакций – взаимодействия МНЧ друг с другом.

1.3.2.2.1. Коалесценция

Прежде всего рассмотрим процесс агрегации.

Наиболее простым и очевидным способом описания кинетики процесса агрегации НЧ является уравнение Смолуховского (4), которое предложили использовать Т.О. Drews и др. [193].

$$\frac{dC_i}{dt} = -C_i \sum_{j=1}^{i-1} k_{i,j} C_j + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{i-1} k_{j,i-j} C_j C_{i-j} \quad (4)$$

$i = 1, 2, 3, \dots$

В уравнении (4) C_i – концентрация МНЧ, состоящих из i субъединиц, $k_{i,j}$ – соответствующие константы скорости реакции соединения.

Несмотря на серьезные упрощающие допущения, главным образом, относительно вида кинетических констант, и отсутствие прямого сопоставления расчетных выкладок с экспериментальными данными МУРР и/или просвечивающей электронной микроскопии, авторы полагают, что разработанная модель открывает дверь для дальнейших исследований, в которых моделирование должно включать дополнительные подробности, касающиеся морфологии кристаллов, взаимодействия между частицами, и кинетические детали в сочетании с физической химией растворов.

S.P. Shields и др. [194] предложили описывать кинетику агрегации уравнением Аврами-Ерофеева (5):

$$V_t = V_0 + (1 - V_0)(1 - \exp(-kt^n)), \quad (5)$$

где V_0 и V_t – величины начального и текущего суммарного объема МНЧ, отнесенные к его конечному значению, k и n – параметры уравнения.

В этой работе изучали процесс образования НЧ золота при наличии декантиолата в качестве ПАВ и с добавкой бромида тетраоктиламмония. Оказалось, что показатель Аврами n меняется в зависимости от концентрации добавки от 1,35 до 2,66. Поскольку величина n связана с размерностью реакционного пространства [195], эти числа означают, что образующиеся в результате агрегации НЧ могут иметь сложную форму. Действительно, в работах [196, 197] прямым наблюдением уставлено формирование МНЧ с «нитяной», а в [198] – эллипсоидальной структурой. Форма МНЧ существенным образом зависит от условий проведения синтеза: интенсивности облучения пучком электронного микроскопа [199] (высокая ведет к сферической форме НЧ серебра, более низкая – к ограненной), соотношения реагентов Pb:S [200] (при 1:1,25 МНЧ PbS подобны цветку, при 2:1 имеют тригональную,

гексагональную или сферическую формы). В статье [198] приведены ссылки на более ранние работы, в которых содержатся сведения о синтезе МНЧ с разнообразной формой.

V. Gorshkov и др. [201] методом Монте Карло (МК) провели исследование трехмерной модели диффузионного роста мелких частиц. Оказалось, что для данной кристаллической структуры вследствие неравновесной природы процесса возможно образование нескольких форм МНЧ. Как показал МК-эксперимент, форму растущей частицы можно регулировать путем изменения относительных скоростей процессов (ориентированная агрегация), а также исходной концентрацией составляющих ее субъединиц.

Свойства материалов определяются как их внутренней конфигурацией (устройством составляющих агрегат МНЧ), так и внешней его структурой (формой и размером). Между тем размер и форма определяются именно этими реакциями. Понимание механизмов последних представляется весьма важным. Поэтому проблемы синтеза неорганических нанокристаллов с регулируемой морфологией привлекают особое внимание [202].

Согласно J. Polte [203, p. 8] «процесс коалесценции ... сопровождается процессом агрегации», то есть эти два процесса различны. Поэтому определим понятия. В работе [204] приводятся следующие определения.

Агломерация представляет собой сборку слабо связанных частиц. При этом общая площадь поверхности примерно равна сумме площадей поверхности компонентов. Силы, удерживающие агломерат, слабые, типа ван-дер-ваальсовых.

Агрегация – соединение частиц сильными связями типа ковалентных, в результате чего площадь поверхности агрегата значительно меньше, чем сумма площадей поверхности отдельных компонентов.

Коалесценция определяется как процесс, в котором два фазовых домена, по существу, идентичного состава в контакте друг с другом формируют более крупный домен. Коалесценция уменьшает общую площадь поверхности, ее можно рассма-

тривать как слияние агрегатов. Таким образом, коалесценция представляет собой как бы завершение процесса агрегации в то время, как агломерацию можно рассматривать как его начало. В определенном смысле, коалесценцию можно определить как процесс, приводящий к получению из кристаллических МНЧ разнообразных по архитектуре материалов [205]. Архитектурная инженерия состоит в том, что регулирует форму и размер конгломератов МНЧ. Управление образованием формы металлических нанокристаллов может контролироваться посредством селективной адсорбции поверхностно-активных веществ, низкомолекулярных или полимерных, на определенных кристаллографических гранях, что ведет к преимущественному росту вдоль других направлений.

Яркой иллюстрацией этой концепции служит работа W. Niu и др. [206] по синтезу кристаллических НЧ золота. Поверхностная энергия, связанная с различными кристаллографическими гранями AuНЧ, увеличивается в ряду $\sigma_{\{111\}} < \sigma_{\{100\}} < \sigma_{\{110\}}$. В ходе синтеза в растворе адсорбаты, в том числе, поверхностно-активные вещества, полимеры, малые молекулы и атомы, могут избирательно взаимодействовать с различными гранями и изменять их поверхностную энергию. Грани $\{110\}$ ромбододекаэдра AuНЧ исчезают при разрастании в присутствии цетилтриметиламмонийбромида или поливинилпирролидона. В отличие от них цетилпиридинийхлорид (ЦПХ) избирательно стабилизирует грани $\{110\}$. Таким образом, нанокристаллы, имеющие форму ромбододекаэдра, могут рассматриваться как конечные продукты. Получение октаэдрических нанокристаллов свидетельствует о том, что ЦПХ также стабилизирует грани $\{111\}$, правда, относительно слабо. Кубические нанокристаллы золота образуются под действием ионов брома в присутствии ЦПХ. При совместном их действии стабилизируется грань $\{100\}$, что приводит к формированию кубических нанокристаллов.

Используя метод МД моделирования, G. Bilalbegovic [206] установил, что при температуре 300 К равновесным состоянием

для кластеров золота в отсутствие стабилизирующих лигандов являются икосаэдры, состоящие из 55 и 147 атомов. Их коалесценция ведет к формированию стабильных аморфных наноструктур: нанопроволок в одномерном случае и нанопленок для двумерных агрегатов. Однако при повышении температуры свыше 900 К они плавятся и перестраиваются в трубчатую структуру, состоящую из трех слоев.

Немаловажную роль в определении морфологии агрегата играет кинетика процесса его формирования, также определяемая природой адсорбата [202]. Так, при медленном росте кристаллов Pd (термодинамический режим), диктуемом наличием олеиламина, понижающего поверхностную энергию граней, образуются икосаэдры. В присутствии смеси олеиламина с олеиновой кислотой реализуется кинетический режим и формируются нанокристаллы ветвящегося строения.

Как установили F. Huang и др. [207], рост стабилизированных этантиолом НЧ ZnS в интервале температур 140-225°C, приводящий к образованию почти исключительно кристаллов шпалерита, происходит в два этапа. На первом в течение минут (вторая стадия длится сотни часов) первичная частица почти удваивает объем, диаметр увеличивается с ~2,4 до ~3,2 нм. Предполагается, что кинетика процесса подчиняется второму порядку относительно концентрации первичных частиц, причем энергия активации $E_a = 137 \pm 9$ кДж/моль. На втором этапе диаметр МНЧ растет как $kt^{1/3}$, $E_a = 42 \pm 6$ кДж/моль. Однако, если константу скорости представить в физически более обоснованном виде, а именно, как $(kt)^{1/3}$, то значение энергии активации возрастет втрое, то есть обе величины почти сравняются. Процесс на второй стадии интерпретируется как Оствальдовское созревание.

Аналогичным образом протекает укрупнение квантовых точек ZnO₂ [208, 209], хотя величины энергий активации несколько различаются: 54±5 кДж/моль для первой стадии и 22±3 кДж/моль для второй.

Представление об Оствальдовском созревании как механизме роста МНЧ в этих работах базируется исключительно на том, что с течением времени реализуется зависимость $r \propto t^{1/3}$. Однако в работе [199] путем сопоставления функций распределения МНЧ по размерам было показано, что, несмотря на наличие показателя степени 1/3, описывающие их кривые соответствуют не Оствальдовскому созреванию, а агрегации по Смолуховскому.

1.3.2.2.2. Оствальдовское созревание

Оствальдовское созревание (ОС) является одним из механизмов роста частиц, когда крупные частицы растут за счет мелких. Это происходит благодаря перераспределению атомов путем их десорбции из мелких частиц с последующим их захватом крупными частицами.

И.М. Лифшиц и В.В. Слезов [210] и независимо от них С.З. Wagner [211] предложили описание кинетики ОС, известное как теория ЛСВ (6).

$$\frac{dr}{dt} = \frac{K_D}{r^2} \left(\frac{r}{r_{cr}} - 1 \right). \quad (6)$$

Здесь $K_D = \frac{2\sigma V^2 DC_0}{RT}$, $r_{cr} = \frac{2\sigma V}{RT \ln S} \approx \frac{2\sigma V}{RT} \cdot \frac{C_0}{C - C_0}$, где D , V и C_0 – коэффициент диффузии, молярный объем и растворимость мономера, C – его концентрация, $S = C/C_0$, σ – межфазная свободная энергия, R – газовая постоянная, T – температура.

Многочисленные эксперименты показывают, что, в основном, закономерность (6) выполняется [212] хотя получаемые на практике и при МК моделировании [213, 214] функции распределения частиц по размерам несколько шире, чем предсказывает теория ЛСВ. Это обусловлено тем, что расчеты [210, 211] проводились в предположении бесконечно разбавленного раствора [215].

В работах V.N. Richards и др. показано, что кинетику роста НЧ серебра [216] и висмута [217] после нуклеации можно раз-

бить на две стадии. Первая – агрегация, которую авторы описывают уравнением Ерофеева-Аврами, и вторая – ОС. Этот механизм отражают уравнение (7) и рис. 13.

$$V(t)/V_{\text{lim}} = \left[1 - \exp(-(k_g t)^n) \right] + \left[\frac{t - \tau_{OR}}{1 + \exp(-2w(t - \tau_{OR}))} \right] k_{OR}. \quad (7)$$

Здесь $V(t)$ и V_{lim} – текущий и предельный для агрегационного роста объемы, k_g и k_{OR} – константы скорости роста на первой и второй стадиях, n – показатель Аврами, w – произвольный коэффициент уширения времени «включения» процесса ОС τ_{OR} .

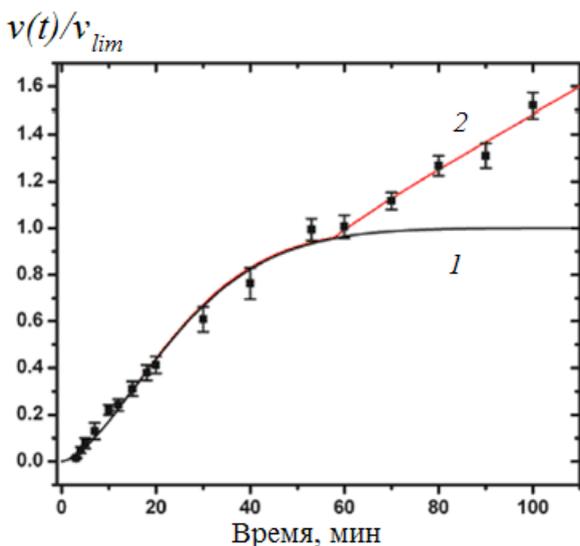


Рис. 13. Кинетика роста среднего объема AgНЧ (точки).
Кривые: 1 – первый член и 2 – общее уравнение (7) [216]

На первой стадии, длящейся до момента τ_{OR} , как видно из данных, приведенных на рис. 13, преобладает агрегация (кривая 1). ОС привносит заметный вклад в общий процесс роста объема частиц (кривая 2) после момента времени τ_{OR} , который, таким образом, можно рассматривать как время «включения» ОС.

Как показывают многочисленные эксперименты, реализация ОС зависит от среды. Так, например, по данным А. Layek и др. [218] НЧ ZnO растут за счет ОС в этаноле быстрее, чем в метаноле (константы скорости при 298 К равны, соответственно, $7,5 \cdot 10^{-3}$ и $3 \cdot 10^{-4}$ нм³/с), и это при практически равных значениях энергии активации.

L. Zhao и др. [219] нашли, что скорость ОС уменьшается с увеличением рН. При рН = 4,2 AuНЧ быстро вырастают в сферические нанокристаллы. При рН = 7,0 процесс замедляется, и в продуктах возникают AuНЧ, имеющие форму «цветка» с короткими ветвями. При рН=11,0 с очень низкой скоростью образуются исключительно «цветки».

Моделирование [218, 220] показало, что процесс синтеза НЧ ZnO состоит из четырех последовательных этапов: зарождение (время протекания τ_n) и рост путем молекулярной диффузии (τ_g), коагуляционный рост за счет ориентированного присоединения (τ_{coag}) и, наконец, рост по механизму ОС (τ_{OC}). При этом $\tau_n \ll \tau_g \ll \tau_{\text{coag}} < \tau_{\text{OC}}$. Так что этапом, диктующим конечное распределение МНЧ по размерам, является ОС.

G. Jia и U. Banin [221] на примере ZnSe показали, что в случае МНЧ с нитевидной формой ОС реализуется весьма своеобразно: длина сокращается (с 45 ± 14 до 13 ± 5 нм), толщина увеличивается (с $2,4 \pm 0,3$ до $3,9 \pm 0,7$ нм). Аналогично ведут себя НЧ ZnS и ZnTe.

1.3.2.2.3. Дижестивное созревание

На рубеже XXI века был открыт процесс дижестивного¹⁰ созревания (ДС), который представляет собой «перекачку» атомов от крупных МНЧ в более мелкие [222], являясь удобным способом сужения функции их распределения по размерам [223-225]. В настоящее время он фигурирует в литературе под разными названиями: фокусировка размера, дижестивное созревание,

¹⁰ Дижестив – послеобеденное «винопитие» в противоположность аперитиву.

обратное ОС, даже анти-ОС. Впервые этим методом были получены НЧ золота [208-212] и серебра [213] с узким распределением по размерам. Метод ДС был использован для синтеза НЧ палладия [214], индия [215], цинка [216], меди [216, 217], магния [218], кальция [219].

Кипячением порошкообразных веществ в *трет*-бутилтолуоле в присутствии оксида триоктилфосфина, гексадециламина и додекантиола в результате ДС получены НЧ ZnS, CdS, CdSe, CdTe, SnS, PbS, PbSe, LiF, LiCl, NaF, NaCl [220, 221].

Как показали D. Jose и B.R. Jagirdar [222], из смеси полидисперсных НЧ золота и палладия кипячением в присутствии поверхностно-активного вещества в результате ДС получаются частицы Au/Pd со структурой ядро-оболочка и средним диаметром $6,6 \pm 0,5$ нм. Путем ДС N. Arora и др. [223] синтезировали интерметаллические НЧ AuIn_2 и Ag_3In . И вообще, полагают [224], что для благородных металлов сочетание ДС и роста есть общий путь для строгого контроля размера монодисперсных монометаллических частиц, толщины оболочки и состава сплава НЧ типа ядро-оболочка. Этот тезис подкреплен успешным синтезом монометаллических частиц Ag, Au, Pd и НЧ со структурой ядро-оболочка (Ag/Pd, Pd/Au, Pd/Ag, Au/Pd, Au/Ag, Pt/Au и Pt/Pd). S.P. Bhaskar и B.R. Jagirdar [225], D.S. Sidhaye и V.L.V. Prasad [226] придают ДС большую значимость для синтеза сложных наноструктурных материалов.

Однако до сих пор не предложено адекватной модели, способной прояснить механизм ДС. Пожалуй, единственная теория, предложенная D.-K. Lee и др. [227], базируется на предположении, что каждая диспергированная в коллоидном растворе частица электропроводящая с изотропной межфазной свободной энергией и несет электрический заряд. Эволюцию НЧ радиуса r авторы описали уравнениями (8) и (9).

$$\frac{dr}{dt} = \frac{DVC_0}{rRT} [\mu(r^*) - \mu(r)]. \quad (8)$$

$$\mu(r) = V \left[\frac{2\sigma}{r} - \frac{\phi z^2 q^2}{8\pi r^4} \right]. \quad (9)$$

Здесь D , V и C_0 – коэффициент диффузии, мольный объем и растворимость мономера, σ – межфазная свободная энергия, R – газовая постоянная, T – температура, r^* – критический радиус, $\phi = (4\pi\epsilon)^{-1}$, z – число зарядов q частицы, ϵ – диэлектрическая проницаемость.

Как следует из уравнения (8), условием стабильности частицы является требование $\mu(r^*) \geq \mu(r)$. В противном случае НЧ должна исчезнуть по механизму ОС или, если возможно, рассосаться, проявив ДС.

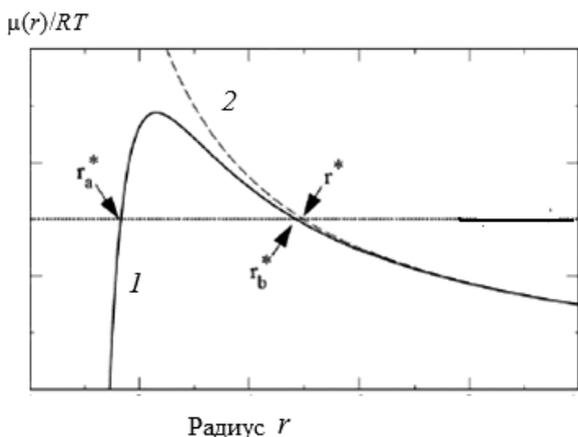


Рис. 14. Кривые $\mu(r)/RT$ при $z \neq 0$ (1) и $z = 0$ (2).
Горизонтальная прямая $\mu(r^*)/RT$ [227]

Графическое представление уравнения (8) дает рис. 14. На графике горизонтальная прямая изображает величину $\mu(r^*)/RT$, кривые 1 и 2 – $\mu(r)$, первая при $z \neq 0$ и вторая при $z = 0$. Как видно, существуют два значения критического радиуса, $r_a^* < r_b^*$ (кривая 1), при этом частицы, чей радиус превышает первое, но меньше

второго, должны исчезать, уменьшаясь в размере (ДС) или присоединившись к более крупным (ОС), так как $\mu(r^*) < \mu(r)$. В то же время при $r < r_a^*$ и $r > r_b^*$ $\mu(r^*) \geq \mu(r)$ НЧ будут расти. При $z=0$ (кривая 2) уравнение (1) ведет к условию реализации процесса ОС, поскольку при $r < r^*$ (единственная критическая точка) $\mu(r^*) < \mu(r)$: частицы, чей радиус больше r^* , будут расти за счет тех, чей радиус меньше r^* , в полном соответствии с механизмом ОС.

Казалось бы, предлагаемая модель дает адекватное толкование явлению ДС. Однако в работах, описывающих детали экспериментов, нет оснований для вывода, что все дело в наличии заряда у НЧ. Кроме того, наличие критической точки r_b^* на кривой 1 означает ограничение сверху по размеру НЧ, способных к распаду, тогда как в эксперименте такого не наблюдали. Короче говоря, «Механизм уменьшения размера частиц в ДС еще не полностью понятен или, если на то пошло, исследован» [157].

Зато имеются многочисленные свидетельства о других особенностях процесса. Во-первых, требуется высокая концентрация стабилизирующего (capping) агента, причем эффективность присоединённых к НЧ лигандов зависит от энергии их взаимодействия с металлическим ядром. Другим фактором является температура. Так, P. Sahu и B.L.V. Prasad [243] нагревали полидисперсную систему AgНЧ в 4-*трет*-бутилтолуоле с гексадекантиолом при различных температурах. Оказалось, что при более низких температурах (60 и 90°C) наблюдается сужение распределения за счет крупных частиц. При повышенных температурах (120, 150, и 180°C) размеры частиц растут, что указывает на изменение поведения от ДС на ОС и, возможно, на стимулирование процесса коалесценции.

Эти обстоятельства дают основание заключить, что ДС и ОС суть две стороны одного и того же явления. Яркий пример общности процессов ОС и ДС продемонстрировали H.L.L. Xin и H.M. Zheng [244], которые наблюдали колебательный рост НЧ висмута в отсутствие прекурсора при температуре 180°C. Реакционная система состояла из ограниченного числа крупных BiНЧ (диаме-

тром 80–150 нм) в растворе олеиламина (ПАВ) и дихлорбензола. НЧ висмута служили источником мономерного $Vi(0)$. Процесс состоял в образовании и росте малых частиц за счет больших (ДС) при одновременном наличии ОС. Общее число частиц некоторое время увеличивалось, а потом переходило в режим колебаний. Суммарный объем колебался около некоторого уровня, очевидно заданного суммарным объемом исходных НЧ. Аналогичные колебания испытывали размеры каждой из наблюдаемых частиц и их ансамбли.

На рис. 15 показаны траектории изменения объема близко лежащих частиц P1 и P2. Видно, что их размеры меняются в противофазе, демонстрируя совместное проявление ДС (рост одной частицы от нулевого объема до равного со второй размера) и ОС (дальнейший рост первой, приводящий к исчезновению второй). При этом суммарный их объем максимален, когда только одна из них остается, и минимален при равных размерах.

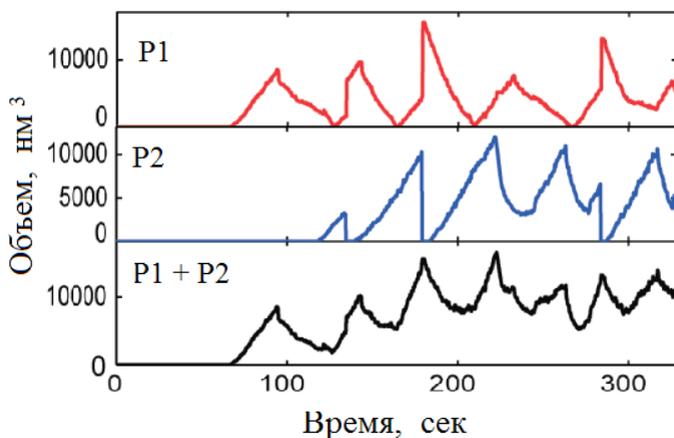


Рис. 15. Траектория объема частиц P1 и P2 [244]

Другими словами, в первом случае концентрация мономера в диффузионном слое, окружающем частицы, минимальна, во втором – максимальна. При этом скорость роста НЧ подчиня-

ется закону $dr/dt \propto r^{-1}$ (рис. 16а), тогда как зависимость скорости уменьшения радиуса от r изображается растущей, хотя и немонотонной, кривой (рис. 16б). Это означает, что максимальные скорости роста и растворения относятся, соответственно, к минимальной и максимальной по размеру НЧ. Заметим, что резкое изменение хода кривой зависимости скорости растворения от радиуса относится к середине последнего.

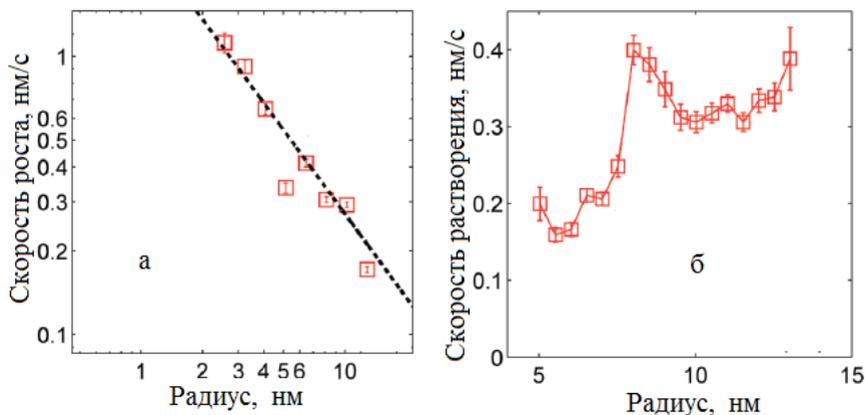


Рис. 16. Кинетика роста (а) и растворения (б) НЧ [229]

Все выше приведенные результаты дают основания заключить, что ДС и ОС суть две стороны одного и того же явления и поэтому в основу описания механизма обоих процессов должно быть положено уравнение (6). Действительно, в отсутствие поступления или производства мономерных единиц единственным источником, способным создать насыщенный раствор, являются исходные НЧ. Температура и лиганды будут способствовать их распаду. Но при этом разность концентраций $C - C_0 \approx 0$, так как и температура, и лиганды, связанные с мономером или, возможно, отщепившимися кластерами повысят C_0 . Следовательно, r_{cr} значительно возрастет, так что для всех НЧ будет $dr/dt < 0$. Одновременно с растворением исходных НЧ протекает процесс за-

рождения и роста частиц, в отсутствие пересыщения, вероятно, по механизму, рассмотренному, в частности, в статьях [176, 178, 181]. Частицы растут диффузионным путем, но скорость их роста мала: лимитирующим фактором, определяющим темпы роста, становится скорость генерирования мономера за счет распада исходных НЧ. В работах [155-157] обращено внимание на роль ζ -потенциала НЧ. В первую очередь за наблюдаемый процесс ДС ответственны взаимодействие кислоты и основания, то есть по-верхностно-активным вещества и НЧ. После добавления ПАВ отмечается увеличение поверхностного потенциала, что связано с переносом заряда, который имеет место в коллоидной системе [157]. Этим обосновывается применимость теории [242]. Однако с этих позиций сложно объяснить колебательный режим.

Рассмотрим эту ситуацию детальнее [250, 251]. Выберем пару соседних НЧ, как в работе [244]. Когда меньшая НЧ исчезнет, в промежуточном объеме из наличных C мономеров способны образовать НЧ только $\Delta = C - C_0$.¹¹ Объем НЧ плюс Δ есть величина постоянная, M . Исходя из этого, преобразуем уравнение (6):

$$\frac{d(r^3)}{3K_D dt} = \frac{rRT \ln S}{2\sigma V} - 1, \quad (10)$$

И далее:

$$\frac{dx}{d\tau} = 1 - B(1-x)^{1/3} \cdot \ln(1 + 10^n \cdot x), \quad (11)$$

где $r^3 = \frac{3M}{4\pi}(1-x)$, $x = \Delta / M$, $\tau = \frac{4\pi K_D}{M} t$, $B = (RT / 2\sigma V) / \left(\frac{4\pi}{3M}\right)^{1/3}$,

$10^n = M / C_0$.

Исходное положение соответствует росту радиуса НЧ, то есть уменьшению величины x . Это означает, что $y(x)$ – второй член правой части уравнения (11) – больше 1 (кривые рис. 17).

¹¹ В принципе, в величину Δ можно включить объем меньшей НЧ.

По мере роста t этот член убывает, стремясь к единице, при равенстве которой наступает стационарное состояние; x , соответственно, r и r_{cr} принимают постоянное значение. Ниже приведены стационарные значения x , полученные при $B = 0,2$. Их величина тем меньше, чем меньше C_0 (больше n). Очевидно, что ДС в этом случае не реализуется.

n	4	6	8
x_{st}	$1,51 \cdot 10^{-2}$	$1,47 \cdot 10^{-4}$	$2,15 \cdot 10^{-6}$

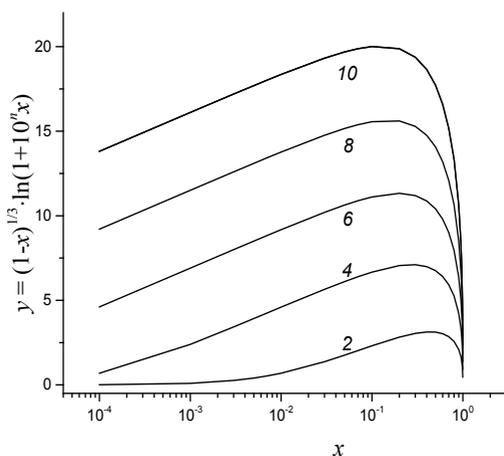


Рис. 17. Графическое представление $y(x)$ – второго члена правой части уравнения (11). На кривых приведены значения показателя n

Таким образом, схемы ЛСВ недостаточно для объяснения дальнейшего развития процесса ДС и колебательного механизма. Если обратно пропорциональную зависимость скорости роста НЧ от ее радиуса можно истолковать, базирываясь на уравнении (6) (при $r/r_{cr} \gg 1$), то для скорости растворения это уравнение не годится: согласно (6) уменьшение размера НЧ приводит к ускорению процесса растворения. По-видимому, необходимо учитывать ту роль, которую играет лигандный слой.

Действительно, лигандный слой, с одной стороны, защищает НЧ и тем самым ее стабилизирует, но с другой, делает ее метастабильной, следствием чего является снижение температуры плавления, причем основным фактором является энергия межцепного взаимодействия лигандов [252].

Структуру лигандных оболочек изучали Р.К. Ghorai и S.C. Glotzer [253] путем моделирования методом молекулярной динамики самоорганизующихся монослоев алкантиола на сферических НЧ золота. Было показано, что при высокой температуре (900 К) лиганды ориентируются с небольшим углом отклонения от нормали к поверхности AuНЧ. При понижении температуры (300 К) угол возрастает, но распределение по его величине сужается. С увеличением длины лиганда молекулярная конформация становится более упорядоченной, и углеродная цепь принимает больший угол отклонения. Но существует критическая длина (в данном случае 9 CH_2 -групп), ниже которой упорядочение не происходит.

Зависимость конформации лиганда от размера НЧ отображает рис. 18, на котором показаны расстояния d от поверхности ядра НЧ до функциональной (S) и «хвостовой» (CH_3) групп молекулы алкантиола $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{SH}$. Видно, что первая величина не зависит от размера частицы и слегка уменьшается с температурой. Вторая, отражающая конформацию лигандов, растет по мере роста температуры и тем сильнее, чем меньше диаметр AuНЧ. Следовательно, процесс растворения НЧ сопровождается распрямлением молекул лиганда. Это создает условия для усиления межмолекулярного взаимодействия между ними вплоть до кристаллизации [253]. Образование такой плотной структуры по мере уменьшения размера НЧ способно замедлить процесс ее растворения. Возможно, причудливый вид кривой на рис. 16б связан со структурными переходами в лигандном слое, которые, в свою очередь, обусловлены изменением размера НЧ.

Таким образом, необходимо учитывать, что изменение размера НЧ сопровождается изменением структуры лигандного

слоя, а это, в свою очередь, должно влиять на процессы изменения размеров НЧ. Очевидно, что лигандный слой, имеющий сложную структуру, не может мгновенно перестраиваться, следуя за изменением размера НЧ. Разумно кинетику такого сложного процесса в первом приближении представить формулой релаксационного вида, то есть уравнение (11) дополнить [251] выражением $\exp\{-k\tau\}$:

$$\frac{dx}{d\tau} = 1 - B(1-x)^{1/3} \ln(1+10^n x) - \exp\{-k\tau\}. \quad (12)$$

Результаты численного решения уравнения (12) представлены на рис. 19 ($x_0 = 0,5$, $k = 0,1$, B варьируется в зависимости от величины n).

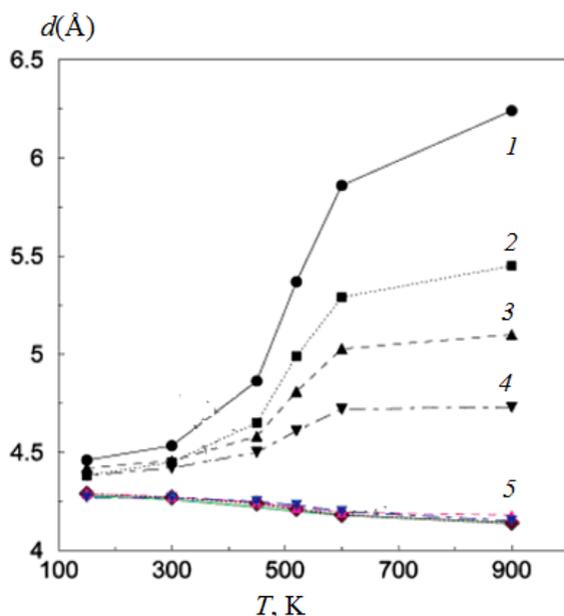


Рис. 18. Зависимость конформации лиганда $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{SH}$ от температуры и размера AuНЧ. Диаметр, нм: 3 (1), 5 (2), 7 (3) и 11 (4). 5 – длина связи S-Au [253]

Как видно (рис. 19а), с течением времени y переваливает через максимум, определяемый формой кривых $y(x)$, и снижается до некоторого предела, а затем начинает расти. В это же время x сначала монотонно уменьшается (рис. 19б), а затем растет. Следовательно, объем НЧ падает. Ясно, что сильный рост величины x невозможен: превышение пороговой концентрации мономерных единиц ведет к нуклеации и росту новых НЧ, то есть в этом случае реализуется процесс ДС.

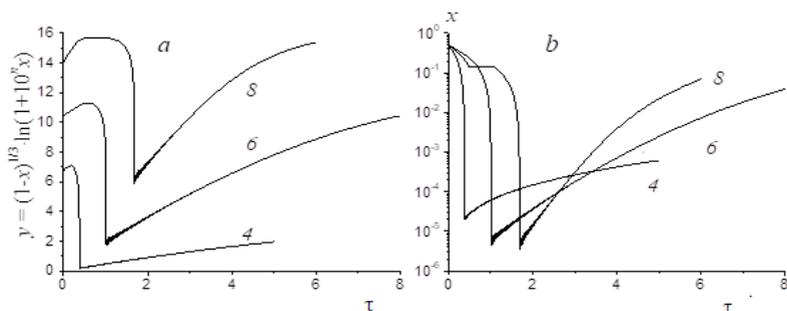


Рис. 19. Кинетические зависимости для y (а) и x (б).
На кривых приведены значения показателя n

1.3.2.2.4. Влияние адсорбатов на механизм формирования металлических наночастиц

Как выше сказано, без добавок ПАВ невозможно получить устойчивые к агрегации МНЧ. Наличие ПАВ в реакционной среде сказывается на всех стадиях синтеза, определяя форму и распределение МНЧ по размерам.

В качестве ПАВ используют синтетические и природные полимеры, низко- и высокомолекулярные ионогенные и неионогенные вещества, интенсивно взаимодействующие с поверхностью МНЧ. Адсорбция ПАВ на них приводит к формированию органической оболочки на неорганическом ядре, что ведет к резкому

(более чем на порядок) снижению межфазного поверхностного натяжения. Стабилизация образующихся МНЧ препятствует их агрегации, а также в случае избирательного взаимодействия с гранями нанокристаллов определяет форму последних.

Анализ роли адсорбатов важен еще потому, что МНЧ с органической оболочкой обладают повышенной способностью к солюбилизации и образованию зольей как в воде, так и в полярных и неполярных органических растворителях. Это позволяет совмещать их с полимерными матрицами различной химической природы и получать НК с хорошо диспергированными МНЧ. Специфические взаимодействия между органическими лигандами и поверхностью МНЧ позволяют сгладить структурные особенности поверхности, определенным образом влияя на них, что, в свою очередь, способно оптимизировать ряд уникальных физических характеристик МНЧ. Кроме этого ПАВ определяют кинетику и механизмы формирования МНЧ. Теоретический анализ влияния адсорбатов на процесс формирования МНЧ дает обоснование результатам многочисленных экспериментов, ряд из которых рассмотрен выше.

Вопрос об особенностях процесса формирования новой фазы в растворе, содержащем молекулы ПАВ, рассматривали С.Ш. Рехвиашвили и др. [254, 255]. В основу кинетической модели они положили следующие представления. Имеется отдельная НЧ в бесконечном объеме раствора, в котором содержатся молекулы мономера (нуль-валентный атом) и стабилизирующего агента. Мономер с течением времени переходит в твердую фазу. Так происходит рост НЧ. Одновременно с процессом роста из объема того же раствора на ее поверхность адсорбируются молекулы стабилизирующего агента, вследствие чего рост на занятой лигандом поверхности прекращается. Предполагается также, что адсорбция происходит мгновенно и расходом адсорбата можно пренебречь. Авторы получили уравнения для скорости изменения радиуса и величины критического радиуса МНЧ. Было показано, что размер r_{cr} определяется не только величиной поверх-

ностной межфазной энергии σ , но также постоянной Толмена δ , фактически толщиной адсорбционного слоя: чем он больше, тем меньше критический радиус. Постоянная Толмена не существенна в развитом процессе роста МНЧ, когда $r \gg \delta$, но важна при определении величины критического радиуса.

Выполненный анализ позволил заключить, что адсорбаты значительно влияют на процесс образования МНЧ. Ширина распределения по размерам и интенсивность их образования определяются величиной взаимодействия между молекулами лигандов и зависимостью поверхностного натяжения от размера НЧ. Было показано, что в растворе могут образовываться два сорта частиц с различным поверхностным натяжением. Отношение радиусов этих частиц при $\delta = 0$ должно равняться отношению поверхностных натяжений. Им соответствуют две различающиеся по ширине и высоте функции распределения.

В работе [256] рассмотрена модель МНЧ, растущей в присутствии растворенного адсорбата, причем внимание сконцентрировано на его конкуренции с мономером за место на поверхности частицы. В процессе роста ее свободная поверхность будет увеличиваться вместе с объемом и уменьшаться за счет адсорбции. МНЧ будет расти, пока есть свободная поверхность. Время, необходимое для исчезновения свободной поверхности, определяет максимальный размер МНЧ. Для этой величины было получено выражение, связывающая его с отношением скоростей присоединения мономера w_1 и адсорбата w_2 к МНЧ: с увеличением w_1/w_2 конверсия и средний размер растут, распределение уширяется.

Е.Ю. Большагин и В.И. Ролдугин [257] методом МК проводили численное моделирование процесса зарождения и роста НЧ в присутствии ПАВ. Модель предполагала, что молекулы ПАВ не влияют на нуклеацию, но только на рост НЧ. Полагалось, что все зародившиеся частицы не перемещаются и имеют критический размер, то есть способны расти. Было принято, что молекулы ПАВ, адсорбируясь на поверхности НЧ, замедляют их рост. При-

нималось также, что при достижении определенной степени заполнения поверхности происходит полная блокировка и НЧ прекращают свой рост. Агрегация исключалась. Концентрацию ПАВ считали одинаковой во всех ячейках.

При проведении численного эксперимента были реализованы вариант расчета «без перемешивания», когда концентрация изменяется в только за счет обмена веществом между соседними ячейками, в которых концентрация мономеров различается, и вариант «с перемешиванием», когда концентрация во всех ячейках мгновенно выравнивается. Было показано, что при проведении процесса по первому варианту в отсутствие ПАВ или малой его концентрации распределение НЧ по размерам близко к нормальному. Добавки ПАВ приводят к уменьшению среднего размера и некоторому «вытягиванию» левого плеча распределения в сторону мелких частиц. При высокой концентрации ПАВ распределение частиц по размерам становится бимодальным.

Моделирование показало, что даже при идеальной блокировке поверхности частиц адсорбированными молекулами ПАВ скорость роста не является просто пропорциональной доле свободной поверхности, а оказывается чуть выше.

К настоящему времени синтезирован большой ассортимент МНЧ: квантовые точки [258, 259], субнанометровые кластеры (суператомы) [260, 261], МНЧ с различной формой [262–265], разными составами и структурой гибридных МНЧ [263, 264, 266, 267]. Возможность управляемого синтеза МНЧ позволяет реализовать множество приложений, которые вытекают из их уникальных свойств. Поскольку эти свойства зависят от размера, формы, состава, структуры наноматериалов, а также природы функциональной поверхности, контролируемый синтез является ключом к их адаптации и оптимизации. Но чтобы управлять процессами формирования МНЧ, необходимо иметь представление об их механизме, понимать, как они зависят от физических и химических условий проведения.

Глава 2

Синтез нанокompозитов

2.1. Влияние углеродных наполнителей на процесс синтеза

Учитывая молекулярную структуру углеродных НЧ, можно утверждать, что их влияние на кинетику процесса отверждения эпоксидных олигомеров будет сходным. Действительно, графен, УНТ и другие соединения с sp^2 -гибридизированным углеродом могут катализировать различные органические реакции [268–270]. Их поверхностная энергия довольно высока, поэтому для них характерна адсорбция различных молекул [271–274]. Компоненты эпоксидных связующих в этом отношении не являются исключением. Адсорбированные молекулы определенным образом также могут быть вовлечены в процесс формирования матрицы.

2.1.1. Углеродные нанотрубки

В работе [275] было исследовано высокотемпературное изотермическое отверждение тетраглицидил-4,4'-диаминодифенилметана 4,4'-диаминодифенилсульфоном (ДДС) в присутствии МСУНТ. Типичная методика, используемая для приготовления реакционной смеси для кинетических исследований процесса, приведена ниже, а методики, описанные в других статьях, могут отличаться от нее только в некоторых деталях.

Смесь эпоксидной смолы с предварительно очищенными ультразвуком МСУНТ помещают в масляную баню при температуре

120°C, а стехиометрическое количество отвердителя медленно добавляют при непрерывном механическом перемешивании до образования однородной смеси. Этот процесс занимает почти 10 мин.

Кинетика была проанализирована с использованием уравнения (13).

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2\alpha^m)(1 - \alpha)^n \quad (13)$$

Было установлено, что с увеличением концентрации УНТ постоянная k_1 , которая определяет начальную скорость реакции, растет, в то время как соответствующая энергия активации падает. Автокаталитическая константа k_2 практически не зависит от наличия трубок. Н. Хие и др. [275] считают, что эти эффекты связаны с каталитическим эффектом поверхностных гидроксильных групп, возникающих в результате окисления при очистке УНТ. Начальное ускорение реакции под действием ОСУНТ также наблюдалось [276], но величина этого эффекта была незначительной. В то же время температура стеклования T_g снижалась, что свидетельствует об уменьшении степени сшивки матрицы.

Влияние концентрации и типа УНТ (одно-, двух- и многослойных) на кинетику реакции между маловязкой смесью эпоксидных олигомеров и аминным отвердителем были изучены E. Esmizadeh et al. [277]. Анализ проводился по уравнению (13) при $k_1=0$. Показано, что тип УНТ практически не влияет на кинетические параметры возможно из-за их низкой концентрации (0,01%). При концентрациях 0,1; 0,2 и 0,5%, константа скорости изменяется немонотонно, но в целом она ниже, чем в отсутствие УНТ. Энергия активации увеличивается от 6 до 9 кДж/моль. Теплота реакции уменьшается, что указывает на незавершенность реакции. Об этом также свидетельствует уменьшение модуля высокоэластичности, то есть плотности сетки матрицы. Согласно [277] наблюдаемые эффекты могут объясняться увеличением вязкости и теплопроводности системы из-за наличия УНТ, хотя эти свойства не были оценены.

Как показано А. Visco и др. [278], при низких концентрациях (0,5 мас. %) МСУНТ слегка ускоряют реакцию аминного отверждения диглицидилового эфира бисфенола F, в то время как при более высоких концентрациях (1,5%) замедляют эту реакцию. Они полагают, что скорость процесса контролируется вязкостью системы.

S.V. Susin и др. [279] рассматривали отверждение эпоксидной смолы как образование гетерогенной фазы. Кинетика процесса и роль МСУНТ обсуждается с этой точки зрения. Они считают, что трубки ограничивают локальный свободный объем и способствуют развитию гетерогенной морфологии в матрице, особенно при высоком содержании МСУНТ. В то же время с увеличением их концентрации (до 1%), максимальная теплота реакции увеличивается, а энергия активации уменьшается.

Большинство кинетических исследований нацелено на понимание эффекта функционализированных УНТ с использованием ДСК. А. Rahaman и А. Mohanty [280] представили данные о влиянии МСУНТ, несущих группы COOH, на процесс отверждения эпоксидной смолы EPO-LAM ангидридом 1,2,3,6-тетрагидроксиметил-1,3,6-метанефталевой кислоты. По их мнению, эта зависимость свидетельствует о том, что в присутствии МСУНТ степень сшивки увеличивается, в результате подвижность непрореагировавших групп снижается. В начале процесса отверждения добавление УНТ не влияет на значение E_1 . Увеличение концентрации наполнителя приводит к росту E_2 .

Отметим, что методы, использующие зависимость изменения экзотермического пика от скорости нагрева, не могут разумно истолковать данные кинетики изотермического отверждения эпоксидных соединений из-за автокаталитического характера процесса. Необходимо учитывать наличие по крайней мере двух кинетических констант, как в формуле (13). В этом контексте заслуживают внимания другие методы, которые могут быть успешно использованы в зависимости от типа исследования или природы эпоксидных смол [281]. Например, метод люминесцентной

спектроскопии, позволяющий с высокой точностью определять степень конверсии на конечной стадии реакции, что вряд ли достижимо другими методами. Анализ с помощью реометра дает информацию о времени гелеобразования, которую нельзя получить другим способом.

Исследования методом ДСК [282] показали, что МСУНТ с функционализацией СООН действуют в качестве катализаторов, стимулируя начальную стадию отверждения ДГЭБА. Этот ускоряющий эффект заметен даже при 1 мас. % МСУНТ. Нефункционализованные МСУНТ уменьшают степень сшивания, о чем свидетельствует более низкая общая теплота реакции и более низкие температуры стеклования НК по сравнению с чистой эпоксидной смолой. В то же время функционализация МСУНТ увеличивает степень сшивки.

1% карбоксилированных МСУНТ снижает теплоту реакции ДГЭБА и увеличивает энергию активации [283]. Фторированные трубки незначительно влияют на значение E_a , но снижают предельную степень конверсии Q_{lim} .

Прививка бутиламина на ОСУНТ, обработанные плазмой и CF_4 , заметно повышает конечную конверсию, тогда как чистые трубки не влияют на этот параметр, когда реакция осуществляется в неизотермическом режиме, в случае же изотермического режима (30°C) они уменьшают его [284].

Был еще результат [285], свидетельствующий, что чистые и аминированные ОСУНТ снижают предельную теплоту реакции. Трубки с привитыми эпоксидными группами дают почти такое же значение теплоты, что и при отверждении смолы без наполнителя: 355 против 362 Дж/г. Возможно, что разные результаты могут быть отнесены к разным концентрациям ОСУНТ.

Кинетический анализ процесса отверждения с позиции уравнения (13) не обнаруживает заметных различий в значениях констант и показателей для систем, представляющих интерес. Однако было показано [286], что введение 3% чистых МСУНТ не влияет на кинетику реакции, но трубки с привитыми аминогрупп-

пами уменьшают константу k_1 почти в 2,5 раза, увеличивают k_2 в 3 раза и уменьшают показатель m с 0,53 до 0,27.

МСУНТ с аминогруппами замедляют отверждение ДГЭБА с 2-этил-4-метилимидазолом в концентрациях 0,5 и 1 мас. % [287], но эффект замедления исчезает при 3% НЧ. Однако в этом случае величина предельной теплоты реакции также уменьшается. Отметим, что чистые МСУНТ ускоряют отверждение той же реакционной системы [282].

Влияние МСУНТ, несущих кислотные и аминогруппы, на процесс отверждения изучали методом рамановской и люминесцентной спектроскопии [288]. На протяжении всей реакции, проводимой в присутствии НЧ, скорости были выше, чем у чистой смолы. Эту разницу авторы объясняли однородностью образца и наличием химических групп.

Кинетика аминного отверждения ДГЭБА в присутствии МСУНТ, функционализированных кислородсодержащими группами, была проанализирована с использованием вискозиметрии и просвечивающей электронной микроскопии наряду с калориметрией [289]. Образцы МСУНТ имели разные значения удельной поверхности S . Этот фактор оказался решающим при кинетическом исследовании реакции: если начальные скорости были равны, то затем происходило замедление процесса, так что время достижения W_{\max} увеличивается тем больше, чем выше значение S . После этого наблюдался обратный эффект, а именно ускорение, так что чем выше значение S , тем больше конечное тепловыделение. Реокинетическое исследование показало, что с увеличением S время резкого увеличения вязкости системы (точка гелеобразования) также растет. Однако изменение концентрации МСУНТ (до 5%) оказывает незначительное влияние на кинетику реакции.

Кинетические особенности процесса могут стать понятными, если исследовать микрофотографию эпоксидной композиции, которая была получена на начальной стадии отверждения, проводимой в присутствии МСУНТ (рис. 20).

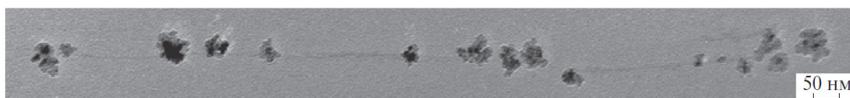


Рис. 20. Начальная стадия отверждения эпоксидной матрицы в присутствии COOH-функционализированных УНТ [289]

Видно, что компактные полимерные структуры растут вдоль трубки. Очевидно, что гидроксильные группы, привитые на поверхность, катализируют реакцию эпоксидных групп с амином с образованием новых гидроксильных групп, ускоряющих эту реакцию. При этом процесс формирования полимера локализуется, и реакция приобретает фронтальный характер. Естественным следствием процесса локализации является образование неэффективных сшивок. Следовательно, значение критической конверсии увеличивается, и наблюдается корреляция между временем резкого увеличения вязкости и удельной поверхностью МСУНТ.

Анализ литературы, выполненный А. Allaoui и N. El Bouinia [290], привел их к выводу об ускоряющем эффекте ОСУНТ, что может быть связано с наличием катализатора на УНТ. В то же время ОСУНТ может приводить к снижению T_g из-за их тенденции к агрегированию. Состояние литературы не позволило авторам определить, каково влияние МСУНТ на T_g из-за отсутствия важной информации относительно чистоты УНТ и степени превращения.

2.1.2. Графен и графит

S.L. Qiu и др. [291] нашли, что оксид графена (ОГ) ускоряет отверждение тетраглицидил-4,4'-диаминодифенилметана 4,4'-диаминодифенилсульфоном. Согласно этой работе эффект связан с наличием гидроксильных и карбоксильных групп на поверхности ОГ.

Кинетика неизотермического отверждения ДГЭБА с жидким полиамидоамином в присутствии функционализированного амином ОГ с использованием уравнения (13) была исследована в работе [292]. Показано, что для систем без какого-либо наполнителя и в присутствии ОГ, содержащих NH_2 -группы, параметры этого уравнения аналогичны. В то же время, ОГ немного замедляет процесс.

J.K. Park D.S. Kim [293] отверждали смесь ДГЭБА и тетраглицидилового эфира 1,1,2,2-тетра(р-гидроксифенил)-этана диэтилтолуолдиамином в присутствии графена, обработанного аminosиланом. Показано, что последний несколько ускоряет реакцию и увеличивает T_g на 15–25°C. Те же авторы, используя уравнение (13), установили [294], что функционализация графена амином усиливает действие наполнителя и этот эффект связан с увеличением константы k_1 .

В работе [295] были синтезированы эпоксидно-графеновые НК с концентрацией наполнителя от 0,3 до 10 мас. %, путем катионной УФ-фотополимеризации карбоксилата 3,4-эпоксициклогексилметил-3,4-эпоксициклогексана, инициированной триарилсульфонием гексафторатимоната.

ИК-спектральный анализ отверждения ДГЭБА 4,4'-диаминодифенилметаном в присутствии ОГ позволил получить кинетические кривые как для эпоксидных групп, так и для первичных, вторичных и третичных аминогрупп [296]. Это исследование внесло весомый вклад в понимание механизма реакции. Было показано, что исходный ОГ не влияет на общую кинетику процесса и даже замедляет расход первичных аминогрупп. Но после автоклавной очистки ОГ увеличивает скорость реакции эпоксидных групп более чем в 2 раза, а скорость реакции первичных аминогрупп в 1,8 раза. Как было показано методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, очистка приводит к заметному снижению количества кислородсодержащих групп на поверхности ОГ. Температура стеклования НК на основе неочищенного ОГ намного ниже, чем у эпоксидной матрицы. Очистка ОГ ведет к увеличению этого параметра, хотя T_g матрицы все равно выше.

В работе [297] изучено влияние различных графитовых наполнителей (графита с большой площадью поверхности, оксида графита и расслоенного оксида графита) на реакцию раскрытия эпоксидного кольца ДГЭБА первичными (бензиламин и циклогексиламин) и вторичными (дибензиламин) аминами и бензиловым спиртом. Эти данные свидетельствуют о сильном каталитическом воздействии на реакцию наполнителей с аминами, причем эффект наиболее выражен для расслоенного оксида графита. В присутствии графитовых наполнителей скорость процесса формирования матрицы и тепловой эффект реакции возрастают, а гель-точка смещается в сторону меньших времен. В случае бензинового спирта взаимодействие с эпоксидными группами наблюдалось только для оксида графита.

По сути, аналогичные данные были представлены М. Мауро и др. [298]. Эти авторы считают, что заметное повышение T_g нанокompозитов по сравнению с чистой матрицей свидетельствует о каталитическом эффекте графита с большой площадью поверхности ($\sim 308 \text{ м}^2/\text{г}$) и ОГ. Каталитический эффект графита был подтвержден для реакции эпоксистиrolа с бензиламином.

С другой стороны, было обнаружено, что образцы оксида графита с карбоксильными или аминогруппами практически не влияют на кинетику неизотермического отверждения ДГЭБА 4,4'-диаминодифенилметаном [299]. Возможно, это связано с низкой концентрацией наполнителей (0,5%).

Влияние углеродных нановолокон (диаметром 100–200 нм и длиной 30–100 мкм), окисленных в растворе азотной кислоты и затем обработанных 3-глицидоксипропилтриметоксисиланом, на кинетику отверждения эпоксидной смолы Cusom 977, описанную уравнением (13), было изучено в работе [300]. Показано, что все виды волокон оказывают каталитическое действие, которое проявляется в увеличении предельной конверсии и росте кинетических констант k_1 и k_2 . При этом E_{a1} уменьшается, а E_{a2} увеличивается. По каталитической эффективности волокна могут быть расположены в следующей последовательности: необрабо-

танные, окисленные (группы COOH на поверхности) и обработанные силаном (эпоксидные группы на поверхности).

Z.-Q. Cai и др. [301] наблюдали каталитический эффект углеродного нановолокна: конечная конверсия и кинетические константы в формуле (13) увеличиваются, а соответствующие энергии активации уменьшаются. Более высокую активность проявляют волокна, поверхность которых модифицируется окислительной полимеризацией анилина (по терминологии авторов, «нанотравяное» покрытие).

L. Vertuccio и др. [302] провели сравнительное исследование кинетики отверждения N,N'-тетраглицидилметилendiанилина 4,4'-диаминодифенилсульфоном при наличии 0,5 мас. % углеродных нанонаполнителей (МСУНТ, углеродных нановолокон и карбоксилированного расслоенного графита) в интервале температур 180–220°C. Экспериментальные данные изотермического ДСК анализировали, используя уравнение (14).

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2\alpha^m)(1 - \alpha)^n f_d(\alpha), \quad (14)$$

где

$$f_d(\alpha) = \frac{1}{1 + \exp[C(\alpha - \alpha_c)]}.$$

Оказалось, что уравнение (14) удовлетворительно описывает экспериментальные данные. Результаты частично приведены в табл. 5.

Максимальная α_{\max} и критическая α_c степени отверждения, как и константы скорости реакции k_1 и k_2 , увеличиваются с температурой, последние согласно выражению Аррениуса. Видно, что наполнители в данной концентрации слабо влияют на кинетику процесса, хотя константа k_1 , энергия активации E_2 и показатель n растут. Одномерные МСУНТ и нановолокно практически идентичны, двумерный графит несколько отличается от них по параметрам уравнения Аррениуса A и E .

Параметры уравнения (14) при 200°C

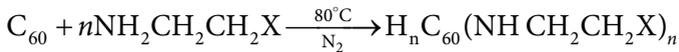
наполнитель	k_1 , мин ⁻¹	k_2 , мин ⁻¹	m	n	$m+n$	α_c	α_{max}	E_1 , кДж/ мол	E_2 , кДж/ мол	$\ln A_1$	$\ln A_2$
нет	0,0510	0,2223	1,28	0,69	1,97	0,927	0,960	81,84	34,21	18,04	7,24
графит	0,0682	0,2060	1,34	0,76	2,10	0,902	0,942	79,46	49,33	17,40	11,04
МСУНТ	0,0702	0,2063	1,30	0,80	2,10	0,924	0,958	85,89	39,99	19,13	8,65
волокно	0,0714	0,2132	1,29	0,86	2,15	0,940	0,970	84,30	41,82	18,66	9,21

2.1.3. Фуллерены, наноалмазы, квантовые точки

Фуллерены характерны тем, что по сравнению с УНТ и графеном их легче диспергировать в полимерных матрицах, поскольку сферические частицы по сравнению с одномерными волокнами или двумерными добавками листового типа менее подвержены спутыванию [303].

В работе [304] эпоксидную смолу ER113 отверждали метилтетрагидрофталевым ангидридом. Введение 0,02 % фуллерена C_{60} повысило температуру стеклования с 124 до 134°C.

X. Wang и др. [305] модифицировали фуллерен C_{60} :



где $X = -NH_2$ или $-OH$, $n = 14$ и 25 (амин), 8 и 15 (гидроксил). Производные фуллерена определяют свойства композита, полученного отверждением 1,2,3-трис(2,3-эпоксипропокси)пропана этилендиамином. Композиты, скорее всего, образуют сильно сшитую структуру с ковалентными связями между фуллереном и эпоксидной матрицей, зависящей от химической структуры и содержания производных фуллеренов: при 0,06 мас. % и меньших значениях n T_g растет, при 0,36% и больших значениях n T_g падает.

Y.-J. Zhai и др. [306] диспергировали карбоксилированные наноалмазы в ДГЭБА с применением мощного ультразвукового жидкостного процессора и затем смешивали с триэтилентетрамином при помощи высокоскоростной механической мешалки. Авторы полагают, что в процессе отверждения (80°C, 3 ч) протекала реакция:



В работе [307] модифицированный наноалмаз получали прививкой жидкокристаллического олигомера диглицидилового эфира бисфенола (ДГЭБФ) к поверхности обработанного кислотой НА. Необработанный, карбоксилированный и эпоксицированный НА были смешаны с ДГЭБФ и 4,4-диаминодифенилсульфоном в различных весовых соотношениях (1÷7%). Кинетику процесса неизотермического отверждения описывали уравнением (13) при $k_1 = 0$. НА проявляли ускоряющее воздействие на реакцию отверждения. Модифицированные частицы НА понижают величину энергии активации, как считают авторы, из-за уменьшения влияния диффузии на процесс. При этом система с НА 3 мас.% демонстрирует самую низкую энергию активации, высокое содержание НА ведет к агломерации, что может замедлять реакцию.

В. Де и др. [308] получили НК отверждением предварительно синтезированной (поликонденсация смеси ДГЭБА + ЭХГ с триэтаноломином) сверхразветвленной эпоксидной смолы с растворенными углеродными квантовыми точками (УКТ) (0,1; 0,5 и 1,0 мас. %) поли(амидоамином) при 100°C. Тонкая дисперсия УКТ обеспечена благодаря большому количеству функциональных поверхностных групп химическим связыванием с полимерной матрицей в процессе реакции отверждения, предотвращающей агломерацию. Замечено, что расстояние между УКТ увеличилось после образования нанокомпозитов. В тоже время для высоких концентраций УКТ в эпоксидной матрице наблюдалась тенден-

ция к агрегации. Большое число полярных функциональных поверхностных групп способствует взаимодействию УКТ, так как при этой концентрации не все функциональные группы расходуется в реакциях химического связывания с полимерной матрицей.

В последующей работе [309] сверхразветвленную эпоксидную смолу готовили по той же методике с использованием тех же реагентов и того же количества в тех же условиях, но в присутствии 1 мас. % УКТ. Последние участвовали в этой реакции. УКТ содержат натриевую соль реакционноспособных групп фенольной и карбоновой кислот, так как НЧ смешивались с раствором NaOH. Образование натриевой соли повышает реакционную способность фенольных и карбоксильных групп за счет увеличения нуклеофильности. В этом случае реакция эпоксидов с натриевой солью УКТ проходит по механизму анионной полимеризации с раскрытием цикла.

Полученный реактив отверждали полиамидаминоом сначала при комнатной температуре в присутствии небольшого количества ТГФ или этанола. Затем растворители и другие летучие вещества 24 ч удаляли в вакууме и отверждали при 100°C в течение 45 мин.

Вышеприведенные результаты довольно противоречивы, что, вероятно, вызвано неоднозначностью в концентрации наполнителя, неопределенностью в степени дисперсности, величине и структуре его поверхности.

2.2. Минеральные наполнители

Как показано в 1 главе II части и выше в разделе 2.1.2, на формирование композита определяющее влияние оказывает дисперсность наполнителя, то есть предпосылкой успешного синтеза матрицы является расслоение слоистых НЧ до или в ходе реакции [135]. Второй фактор – функционализация НЧ.

Как представлено в работе [310], неизотермический процесс отверждения эпоксидных олигомеров аминами в присутствии ММТ составляют четыре различных реакции: формирование матрицы в результате взаимодействия эпоксидных групп с диаминным отвердителем; гомополимеризация внутри межпакетного пространства; две реакции гомополимеризации вне ММТ, катализируемые ониевыми ионами органически модифицированной глины и третичными аминами.

Для расслоения глинистых частиц требуется движущая сила процесса формирования матрицы для преодоления сил притяжения между силикатными слоями. Предварительная интеркаляция реагентов в межслоевые полости НЧ глины перед реакцией способствует их расслоению.

Для облегчения расслоения необходима обработка поверхности пакетов с целью изменения их гидрофильной природы на гидрофобную, поскольку гидрофильный характер силикатной поверхности препятствует диспергированию ММТ. Нейтральные органические соединения могут образовывать комплексы с межслойными катионами, например, алкиламины превращаются в алкиламмонийные катионы. Эти свойства ММТ определяют кинетические особенности формирования эпоксидных нанокompозитов.

В отсутствие отвердителя (1,3-фенилендиамин) модифицированный и даже немодифицированный ММТ при высокой температуре способствует гомополимеризации ДГЭБА [311]. В зависимости от природы интеркалированного модификатора (октадецил-, триметилстеарил-, метилдигидроксиэтиламмоний) ММТ может либо катализировать реакцию эпоксидного олигомера, либо реагировать с форполимером или отвердителем.

Вместе с тем отмечено, что ММТ, модифицированные алкиламинами, слабо ускоряют [312-314], затормаживают [315] или вообще не влияют [316] на кинетику отверждения эпоксидного олигомера аминами. Слабое ускорение зафиксировано также в работе [317] для ММТ, немодифицированного и с интеркалиро-

ванным 3-аминопропилэтоксисиланом. Вместе с тем сообщалось [318], что при отверждении ДГЭБА метилтетрагидрофталевым ангидридом с добавлением 1% имадазола в качестве катализатора ММТ, обработанный солью алкиламмония, содержащим длинную углеводородную цепь, сильно влияет на кинетику реакции.

Таким образом, приходится констатировать, что скорость реакции отверждения (по крайней мере, аминами) эпоксидных олигомеров практически не чувствительна к наличию ММТ. Однако кинетика образования полимеров не сводится только к изменению концентрации реагирующих веществ: необходимо учитывать формирование структуры. Еще в большей степени это должно относиться к НК, где свойства определяются не только структурными уровнями полимерной матрицы, но также структурой наночастиц и характером их распределения в объеме материала.

Как уже отмечено, ММТ нуждается в расслоении. Именно этот процесс протекает в ходе химической реакции, и его эффективность зависит от режима проведения последней [135].

Некоторые детали процесса расслоения ММТ приведены в 1 главе, раздел 1.2.1 (см. рис. 7). С целью идентификации полимеризации в межпакетном пространстве, ведущей в конце концов к расслоению, смесь ММТ и ДГЭБА выдерживали при различных температурах в течение десятков дней в отсутствие аминного отвердителя. Затем, добавив ДДС, вели отверждение в неизотермическом режиме. Аналогичный прием использовали для системы ДГЭБА/ММТ/полиэфирдиамин. На первом этапе регистрировали рост эпоксидного эквивалента и температуры стеклования. Такая технология позволяет улучшить как степень дисперсности ММТ в эпоксидной смоле, так и последующее расслоение глины при формировании НК. Период полимеризации в межпакетном пространстве удастся сократить до десятков минут за счет применения в качестве катализатора комплекса $\text{VF}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$.

При ограниченном включении полимерных цепей между слоями глины с соответствующим небольшим увеличением меж-

слоевого расстояния на несколько нанометров образуются так называемые интеркалированные НК. Расслоившиеся структуры образуются, если слои глины хорошо отделены друг от друга и индивидуально диспергированы в непрерывной полимерной матрице.

F. Shiravand и др. [319] показали, что внутри межпакетного пространства протекает катионная полимеризация триглицидил-*n*-аминофенола, которая приводит к расслоению ММТ, тогда как с ДДС эпоксидный олигомер реагирует вне межпакетного пространства. Повышение температуры способствует первой реакции: предельные конверсии внутри и вне НК ММТ равны соответственно 0,19 и 0,74 при 120°C или 0,76 и 0,77 при 180°C.

Оптимальную структуру эпоксидных композитов получали [320], проводя отверждение ДГЭБА полиэфирдиамином в неизотермическом режиме при медленном подъеме температуры (2,5 и 5 град/мин). В этом случае методом МУРР показано расслоение ММТ в матрице. В работе [321] в качестве отвердителя применили сверхразветленный полиэтиленимин с концевыми аминогруппами и также добились эффективного расслоения. Сравнение трех систем: триглицидил-*n*-аминофенол/ДДС, ДГЭБА/полиэфирдиамин и ДГЭБА/сверхразветленный полиэтиленимин, – показало [322], что способность к расслоению ММТ уменьшается в указанной последовательности.

T.V. Tolle и D.P. Anderson [323] методом МУРР показали, что для НК: обработанный октадециламмонием ММТ/ДГЭБА, – отвержденных *m*-фенилендиамином, с ростом температуры отверждения растет межпакетное расстояние и тем сильнее, чем ниже скорость повышения температуры.

В работе [324] с применением рентгеновской диффракции рассмотрены композиты на основе трех различающихся по функциональности эпоксидных смол: ДГЭБА, триглицидил-*n*-аминофенола и тетраглицидилового эфира 4,4-диаминодифенилметана, в качестве отвердителя диэтилтолуолдиамин. Бифункциональная смола ДГЭБА показала лучшее расслоение ММТ, чем смолы с

более высокой функциональностью, для всех смол было обнаружено, что более высокие температуры отверждения приводят к улучшению интеркаляции и расслаивания,

Образование НК с ММТ, обработанных октадециламином, было исследовано в работе [325] методами МУРР и атомно-силовой микроскопии. Когда ДГЭБА отверждали эквимольным или более высоким количеством МФДА, получали только интеркалированные наноструктуры. Расслоившиеся НК были сформированы полимеризацией ДГЭБА в отсутствие отвердителя или отверждением менее чем стехиометрическим количеством МФДА.

Таким образом, морфологическую структуру НК со слоистыми силикатами, соотношение расслоившихся и в разной степени интеркалированных НЧ определяют состав системы и условия проведения процесса отверждения. Но L. Jiankun и др. [326] пришли к следующим выводам.

Возможность расслоения глины в эпоксидных композитах определяется изменением свободной энергии системы в процессе отверждения и расслаивания. Последнее может произойти, если $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$. Расслоение в основном определяется изменением энтальпии ΔH . Тепловой эффект во время отверждения состоит из теплоты отверждения олигомера внутри межслоевого пространства, ΔH_1 и эндотермической теплоты, необходимой для преодоления сил притяжения между силикатными слоями, ΔH_2 . Если $\Delta H = \Delta H_2 - \Delta H_1 < 0$, глина имеет тенденцию к расслоению, в противном случае она сохранит свое интеркалированное состояние.

Расслаивание глины может происходить только на более ранней стадии отверждения до достижения точки гелеобразования. Если эпоксидная смола реагирует быстрее внутри межслоевого пространства, чем вне частиц, она может полностью отвердеть до того, как вне НЧ будет достигнута точка гелеобразования. В результате вырабатываемой теплоты отверждения может хватить для того, чтобы преодолеть силы притяжения между силикатными слоями, и глина расслоится. Напротив, если эпоксидная

смола вне НЧ отвердевает быстрее, она превращается в гель до того, как внутри межслоевого пространства произведется достаточно тепла отверждения, чтобы достичь полного расслоения. Следовательно, относительная скорость отверждения эпоксидной смолы внутри межпакетного пространства является важным фактором, влияющим на расслоение глины.

С этими выводами нельзя не согласиться.

Что касается галлуазитных нанотрубок (ГНТ), то, в отличие от выше рассмотренных слоистых силикатов, межслоевое пространство недоступно для любых сорбатов. В то же время внутренняя поверхность, представляющая собой группы октаэдрических решеток гиббсита (Al-OH), активно сорбирует практически любые молекулы [327]. Возможно, этими свойствами объясняются кинетические особенности отверждения НК ДГЭ-БА/ГНТ диэтилентриамином и 4,4'-диаминодифенилметаном [328]. В обеих системах процесс носит автокаталитический характер, но в первом случае ГНТ не влияет на процесс, во втором ускоряет.

2.3. Окислы металлов и кремния

R. Sanctuary с соавторами [329] изучали влияние НЧ Al_2O_3 на кинетику поликонденсации ДГЭБА под действием диэтилентриамином методом модулированной ДСК, что позволило не только регистрировать скорость, но также оценивать по ходу процесса теплоемкость системы. Было показано, что наполнитель повышает скорость реакции, но при этом понижается предельная теплота. Измерения вязкости подтвердили ускорение формирования полимерной сетки в присутствии НЧ, причем наблюдался сдвиг гель-точки не только по времени, но и по конверсии. Это означает прямое участие НЧ в образовании межмолекулярных связей. Вместе с тем, в опытах с добавками воды [330] установлено, что НЧ влияют на кинетику реакции отверждения качест-

венно так же, как НЧ Al_2O_3 . Авторы работы [330] заключили, что каталитический эффект обязан адсорбированной НЧ воде.

В работе [331] методом ДСК изучали влияние добавок НЧ Al_2O_3 и ZnO на процесс отверждения ДГЭБА *o*-толилбигуанидином. Обе окиси замедляют реакцию, но увеличивают предельную глубину превращения. Показатели степени m и n уравнения (13) при $k_1=0$ практически не изменяются, тогда как энергия активации понижается, причем в случае ZnO существенно.

Согласно работе [332], при относительно низкой концентрации (1 и 5%) НЧ ZnO ускоряют реакцию ДГЭБА с 2,2-диамино-1,1-бинафтилом, при концентрации 10% их каталитическая эффективность уменьшается, а при содержании 15% наблюдается торможение. По сравнению с чистой матрицей НК присущи более высокие величины предельной теплоты и температуры стеклования, причем максимальные значения относятся к 5%-ному составу. Возможно, падение каталитической активности НЧ с ростом концентрации обусловлено их агрегацией, в результате чего уменьшается эффективная поверхность.

Изучению влияния размера частиц ZnO на кинетику отверждения ДГЭБА полиаминоамидом посвящена работа М. Ghaffari с соавторами [333]. НЧ представляли собой пластины толщиной около 20–40 нм, а микрочастицы – стержни длиной ~1 мкм. Анализ проводили с использованием уравнения (13) при $k_1 = 0$. Оказалось, что автокатализ реакции отсутствует, т.е. $m = 0$, а n несколько больше единицы. В обоих композитах по сравнению с чистой матрицей энергия активации понижается, но константа скорости слегка растет в случае микрокомпозита и падает в НК.

О. Zabihi с соавторами [334] отверждали ДГЭБА пропилениминовым дендримером, несущим 8 концевых групп $-\text{NH}_2$, в присутствии НЧ Fe_2O_3 . Последние проявляли каталитический эффект, повышая предельную конверсию и температуру стеклования тем значительнее, чем выше их концентрация. Показано, что кинетика формирования НК с содержанием Fe_2O_3 , равным 10%, адекватно описывается уравнением (13) при $m=1$. Относи-

тельно других систем, включая чистую матрицу, данные отсутствуют. Аналогичный результат продемонстрирован в статье [335], в которой доказано, что кинетика отверждения диглицидилового эфира глицерина 3,3'-диметилглутаровым ангидридом в присутствии Al_2O_3 подчиняется закону (13) при $m=1$.

НЧ окислов металлов способны в той или иной степени адсорбировать компоненты реакционной системы [336]. Возможно, с этим свойством связана их кинетическая роль.

Прямые измерения комплексной удельной теплоемкости [337] показали, что взаимодействие НЧ SiO_2 и молекул ДГЭБА очень слабое. На всех этапах формирования полимерной сетки взаимодействие НЧ и матрицы имеет физическую природу. Заметного влияния на кинетику отверждения наполнитель не оказывал. Напротив, в работах [338, 339] отмечено ускорение процесса. Кинетические исследования [340] показали, что каталитический эффект НЧ SiO_2 обусловлен присутствием гидроксильных групп на их поверхности. Замена последних на эпоксидные группы ликвидирует влияние НЧ на кинетику реакции ДГЭБА с *m*-фенилендиамином. Исследование, выполненное в работе [341] методом ДСК, подтверждает, что реакции отверждения эпоксидной смолы амином не могут серьезно регулироваться необработанной частицей диоксида кремния. В то же время, НЧ Fe_3O_4 с нанокремниевым покрытием увеличивают энтальпию отверждения эпоксидной смолы (эквивалентная масса эпоксидных групп 174 г/экв) триэтилентетрамином с 499 до 532 Дж/г [342].

2.4. Металлсодержащие наночастицы, синтезируемые *in situ*

Приемлемым способом получения металлсодержащих НЧ служит совмещение этого процесса с образованием матрицы, т.е. формирование нанокомпозитов *in situ*. Основным химическим методом, используемым при умеренных температурах, служит восстановление в неполярных средах химически связанных атомов металлов.

В качестве прекурсоров, растворимых в органике, были предложены комплексы одновалентного золота $[\text{O}(\text{AuPR}_3)_3](\text{CF}_3\text{SO}_3)$ ($\text{R} = \text{Ph}$ или CH_3) [343], $[\text{RN}(\text{CH}_3)_3][\text{Au}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_2]$ ($\text{R} = \text{C}_8\text{H}_{17}$, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ и $\text{C}_{14}\text{H}_{29}$) и $[(\text{C}_{18}\text{H}_{37/2}\text{N}(\text{CH}_3)_2)][\text{Au}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_2]$ [344]; популярностью пользуются соли органических кислот с достаточно большим (даже высокомолекулярным [345–347]) радикалом: мирилат серебра $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{COOAg}$, олеат меди $(\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{COO})_2\text{Cu}$ и серебра, октаноат $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COOAg}$, стеарат $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOAg}$, 2-гексилдеканат $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{CH}(n\text{-C}_6\text{H}_{13})\text{COOAg}$, *cis*-9-октадеканат $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOAg}$ и неодеканат серебра $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COOAg}$ [348–356].

Работ, в которых изложены методы получения *in situ* эпоксидных нанокompозитов с металлическими наночастицами, не так много.

Под действием УФ-облучения 2,2'-диметокси-2-фенилацетофенон распадается на радикалы. Диметоксифенилкарбониевый радикал, реагируя с AgSbF_6 , восстанавливает катион серебра до $\text{Ag}(0)$ за счет переноса электрона, а сам превращается в карбониевый катион, способный инициировать полимеризацию диэпоксида. Таким образом, одновременно формируются НЧ серебра и сетчатая матрица [357]. Увеличение концентрации соли серебра понижает скорость полимеризации и предельную конверсию, но повышает температуру стеклования.

L. Vescovo с соавторами [358] варьировали концентрацию AgSbF_6 в широких пределах и определили выход НЧ серебра (рис. 21). Частично эти результаты подтверждены в работе [359]. Как видно, конверсия почти полная (Ag составляет 31% от массы прекурсора).

В работах Y. Yagci и др. [360–362] НЧ серебра были получены с тем же прекурсором, AgSbF_6 , но с разлагаемым при облучении видимым светом 3,5-бис-(4-метоксифенил)дитиено[3,2-*b*; 2,3*d*]-тиофеном [360]. По аналогичной методике синтезировали эпоксидные НК с НЧ серебра [361] и золота [362], только в качестве источника радикалов использовали 2,3-борнандион (камфорохинон). Прекурсор для золота – HAuCl_4 .

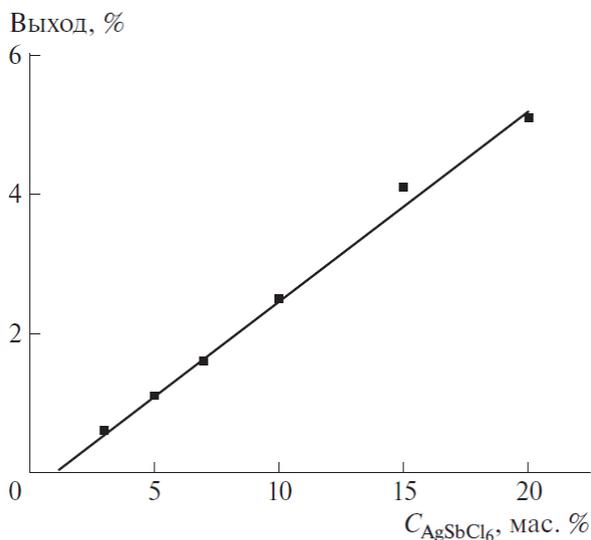
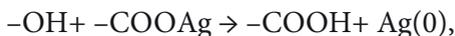


Рис. 21. Зависимость выхода НЧ серебра от концентрации прекурсора [359]

J. Lu с соавторами [363] синтезировали НЧ серебра *in situ* путем восстановления AgNO_3 в эпоксидной смоле Тритон-100, который одновременно служил стабилизатором НЧ. Циклоалифатическую эпоксидную смолу, гексагидро-4-метилфталевый ангидрид как отвердитель, восстанавливающий агент и прекурсор растворяли в ацетонитриле, затем подвергали УФ-облучению. По окончании процесса растворитель удаляли при пониженном давлении. Предполагается [364], что здесь роль облучения несущественна, более вероятным механизмом восстановления является реакция



где $-\text{OH}$ – концевая группа восстанавливающего агента.

В работе [365] синтезировали комплекс ацетата серебра и 2-этил-4-метилимидазола в эпоксидной смоле, во время отверждения которой в результате термического разложения ком-

плекса Ag^+ восстанавливался до $\text{Ag}(0)$. Так генерировались *in situ* НЧ серебра. Агентом отверждения служил имидазольный продукт распада комплекса.

Л.М. Богданова с соавторами [366-368] отверждала эпоксидную смолу ЭД-20 триэтиламино в присутствии миристата серебра. В процессе полимеризации одновременно происходило восстановление последнего и образование НЧ серебра. В качестве агентов восстановления использовали как амин, так и эпоксидную группу. Вместе с тем совместимые со средой карбоксилатные группы являлись стабилизаторами частиц.

Особенность формирования НЧ в отверждающейся эпоксидной матрице заключается в том, что данный процесс протекает в условиях нарастающей вязкости и, в конечном счете, стеклования системы. В принципе, это может перевести из кинетической в диффузионную область любую стадию процесса: зародышеобразование, рост НЧ за счет присоединения нуль-валентных атомов, вторичные реакции типа коалесценции или Оствальдовского созревания (см. выше глава 1).

В стеклообразной эпоксидной матрице вследствие низких значений коэффициентов диффузии состояние НЧ должно быть надежно зафиксировано. Однако это утверждение можно считать справедливым для превращений НЧ, связанных с их крупномасштабными движениями. В то же время нельзя исключить возможность их превращения, лимитируемого мелкомасштабной диффузией.

В работе [368] было обнаружено, что при хранении стеклообразных пленок эпоксидных нанокompозитов, содержащих НЧ серебра, при комнатной температуре и при естественном освещении с течением времени оптическая плотность D_{\max} поверхностного плазмонного резонанса (ППР) уменьшается. Качественно аналогичные изменения наблюдаются в спектрах при хранении плёнок в темноте. Сравнительные кинетические кривые изменения оптической плотности в темноте (1) и на свету (2) представлены на рис. 22.

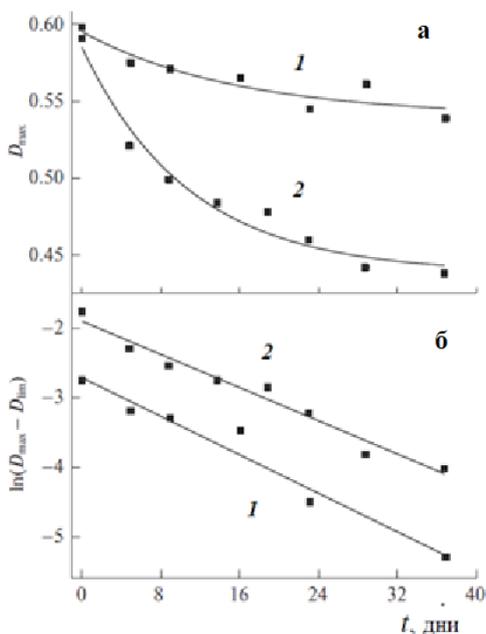


Рис. 22. Изменение оптической плотности (а) и полулогарифмическая анаморфоза зависимости $\ln(D_{\text{max}} - D_{\text{lim}})$ от времени (б) при хранении в темноте (1) и при естественном освещении (2). $D_{\text{lim}} = 0,534$ (1) и $0,42$ (2) [368]

Одной из причин падения D_{max} может быть «растворение» НЧ. На возможность протекания такого процесса указывает сравнительно недавно открытое явление дижестивного созревания, которое представляет собой перекачку атомов от крупных металлических НЧ в более мелкие (см. глава 1, раздел 1.3.2.2.3). Очевидно, что первой стадией процесса служит разборка НЧ на нуль-валентные атомы и кластеры серебра. В обычных условиях в последующем они формируют НЧ, для чего требуется их диффузионное перемещение. Но в условиях стеклообразной матрицы диффузия затруднена, если вообще не запрещена. Поэтому весь процесс сводится к первой стадии, т.е. «растворению» крупных НЧ с образованием нуль-валентных атомов и кластеров серебра.

В результате этого процесса пограничная зона, окружающая НЧ, расширится, количество «растворенных» в матрице атомов/кластеров серебра возрастет, соответственно число крупных НЧ уменьшится, что приведёт к уменьшению величины D_{lim} . Не исключается также возможность образования оксидов высокоактивных атомов и кластеров серебра. Наличие предела, по-видимому, связано с насыщением образовавшимися нульвалентными атомами и кластерами серебра пограничной зоны, окружающей НЧ.

Более значительное понижение величины D_{max} при выдержке пленок на свету, по сравнению с выдержкой в темноте, вероятнее всего связано с известным свойством светочувствительности частиц серебра (см., например, [369]).

Глава 3

Структура и свойства нанокомпозитов

Свойства полимерных НК определяются структурой матрицы, видом и характером распределения НЧ по объему и, наконец, величиной и природой межфазного слоя [370]. В случае эпоксидных НК эти факторы в значительной степени закладываются на стадии синтеза.

3.1. Структура нанокомпозитов

Многочисленные примеры относительно структуры матрицы и распределения НЧ по объему приведены выше, глава 1. Однако проблема формирования и структуры межфазного слоя осталась неотраженной.

3.1.1. Межфазный слой

Межфазный слой в полимерных волокнистых композитах независимо от природы волокна и матрицы простирается до микрометров [370]. Очевидно, в случае НК следует ожидать аналогичный результат. Более того, следствием нано размеров частиц является огромная величина удельной поверхности, на порядка

больше, чем у волокон. Вследствие этого даже при низком наполнении межфазная область весьма велика и ее вклад в свойства композита может быть существенным. Прямые расчеты [371] демонстрируют влияние, которое даже небольшая объемная доля наполнителя оказывает на окружающую матрицу. Например, всего 1 об. % наносфер (радиус 2 нм) при толщине межфазного слоя в 6 нм дает объемную долю межфазной области до 63%. Так, в работе [296], исходя из кинетики отверждения ДГЭБА в присутствии окиси графена, показано, что доля матрицы, которая находится в межфазной области, составляет около 30% от общего объема.

Как показано выше, поверхностная энергия НЧ довольно велика, и они способны адсорбировать различные молекулы. При этом следует иметь в виду, что структура адсорбционных слоев различна для одномерных углеродных и галлуазитных нанотрубок, двумерных графена и слоистых силикатных глин типа ММТ, трехмерных металлсодержащих НЧ, наноалмазов и фуллеренов, нуль-мерных квантовых точек. Адсорбция ведет к образованию межфазного слоя.

Другим фактором, способствующим стабильному межфазному взаимодействию НЧ с матрицей, является ковалентная функционализация. Наличие реакционноспособных групп на поверхности НЧ позволяет использовать их для введения соответствующих лигандов методом *grafting-from*, в котором используется полимеризация, инициируемая с поверхности НЧ присоединенными иницилирующими группами, или *grafting-to*, согласно которому полимерные молекулы реагируют своей концевой группой с функциональными группами, расположенными на поверхности исходных или предварительно функционализированных НЧ.

Наконец, следует учитывать особенность НК, когда синтез матрицы происходит в присутствии НЧ при повышенных температурах, а полученный материал используется при комнатной температуре. Из-за разницы в коэффициентах теплового расши-

рения наполнителя и матрицы межфазный слой может быть в определенной степени деформирован.

Важность межфазного слоя иллюстрирует рис. 23, из которого видно, что именно этот структурный элемент определяет механические свойства композита: напряжение концентрируется на межфазной границе [372].

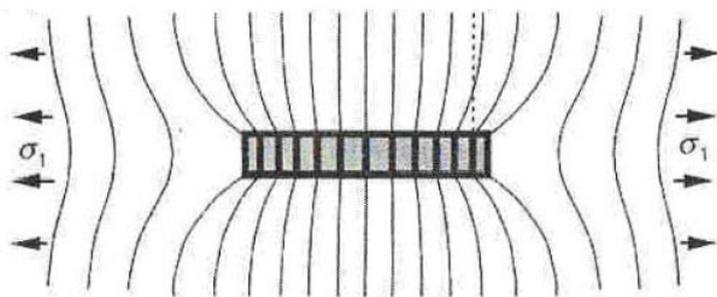


Рис. 23. Схема деформации полимерной матрицы и частицы наполнителя под действием растягивающего напряжения σ_1 , действующего на матрицу [372]

Для электропроводящих НК важнейшее значение имеет слой матрицы между НЧ, который обеспечивает туннельную передачу заряда [373]. Фактически его следует рассматривать как межфазный слой.

Температура стеклования композитов обычно характеризует матрицу, поскольку T_g является функцией химической природы и молекулярной архитектуры и зависит от таких параметров, как функциональность олигомера и отвердителя, а также степень превращения. Однако изучение процессов формирования матрицы в присутствии НЧ показывает, что однозначный вывод об их влиянии на T_g вряд ли возможен [290]. Связано это с той ролью, которую играет межфазный слой в НК.

Эффект межфазной энергии полимер-НЧ показан на примере композитов, содержащих НЧ с привитым полистиролом, и полистирольной матрицей при низких концентрациях частиц [374].

Эксперимент показал, что межфазная энергия этой системы коррелирует с плотностью прививки и молекулярно-массовым соотношением матрицы и привитых полимеров. Изменения T_g варьируют в зависимости от обоих параметров и, как показано в работе, количественно согласуются с величиной межфазной энергии.

3.1.1.1. Одномерные наночастицы

Роль матрицы и НЧ можно видеть на примере работы K.W. Putz и др. [375], в которой показано, что влияние МСУНТ в концентрации 0,25 и 0,5 мас.% на T_g зависит от плотности сетки матрицы: T_g растет в слабо сшитых и уменьшается в плотно сшитых композитах. Предполагается, что в этих случаях межфазное взаимодействие имеет решающее значение. В рыхлых сетках наполнитель ограничивает подвижность фрагментов цепей в результате их адсорбции, тогда как в плотных сетках МСУНТ препятствует образованию узлов. Поэтому влияние НЧ на T_g за счёт межфазной области с более низкой плотностью сшивки является значительным.

Образование межфазных слоев при наличии ковалентной функционализации доказано в [376]. ОСУНТ, МСУНТ и углеродные нановолокна были обработаны смесью азотной и серной кислот, в результате на поверхности появились карбоксильные группы. Последние были превращены в сложноэфирные группы по реакции с ФГЭ. Матрица была получена путем отверждения ДГЭБА полиэфиртриамином. Разница в процедуре синтеза отражается на структуре межфазного слоя, что проявляется в релаксационных спектрах. На рисунке 24 приведены кривые $\text{tg}\delta(T)$, полученные на частоте 0,1 Гц.

Как видно, высокотемпературный переход, типичный для матрицы (кривые 1), зарегистрирован для композитов на основе ОСУНТ, МСУНТ и нановолокон. Но в случае немодифицированных (кривые 2) и СООН-модифицированных НЧ (кривые 3) наблюдаются дополнительные переходы при более низкой тем-

пературе. Этот результат указывает на наличие структуры, которая является менее совершенной, чем структура матрицы, и, по-видимому, локализована в межфазном слое. Модификация НЧ привитыми фрагментами сложного эфира (кривые 4) не ведёт к сдвигу температуры, что может трактоваться как наличие межфазного слоя с плотностью упаковки не меньшей, чем матрица. Авторы [376] считают, что наблюдаемый эффект связан с селективной адсорбцией эпоксидного олигомера на НЧ, что вряд ли возможно при появлении на поверхности фрагментов сложных эфиров (кривые 4). Не исключено и другое объяснение этого эффекта: эфирные хвосты способствуют релаксации напряжений межфазного слоя.

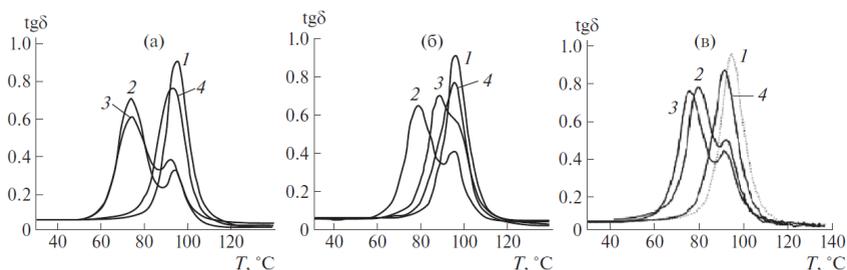


Рис. 24. Температурная зависимость $\text{tg}\delta$ эпоксидных матриц и эпоксидных НК, содержащих 1 мас. % (а) ОСУНТ, (б) МСУНТ и (в) нановолокон. Чистая матрица (1) и эпоксидный композит с немодифицированными НЧ (2) и НЧ, модифицированными группами COOH (3) и привитыми фрагментами сложного эфира (4) [376]

J.N. Coleman и др. [377] оценили толщину межфазного слоя b в композите УНТ/ПВС в зависимости от радиуса трубки r (Табл. 6).

Как видно, хотя толщина межфазного слоя соизмерима с величиной диаметра УНТ, но b/r тем больше, чем последние тоньше.

В первом приближении объем межфазного слоя УНТ v_{int} равен:

$$v_{int} = \pi l b (2r + b). \quad (15)$$

Таблица 6

Зависимость относительной толщины межфазного слоя b/r от радиуса r УНТ [377].

$2r$, нм	25±5	16±5	14±5	15±5	2,5±1
b/r	0,81±0,01	1,47±0,04	2,27±0,1	2,83±0,1	4,87±0,1

И если объем НЧ УНТ $v_1 = \pi lr^2$, то:

$$v_{int} / v_1 = \frac{b}{r} \left(2 + \frac{b}{r} \right). \quad (16)$$

Учитывая данные таблицы 6, получаем, что объем межфазной области превышает объем УНТ от 2,3 до 33,5 раза.

S. Wang и соавт. [378] оценили прочность на сдвиг (τ) границы раздела ОСУНТ/эпоксидная матрица как 306 МПа, предполагая, что трубки не кластеризованы и что прививка диэтилтолуолдиамина приводит в среднем к образованию одной связи на 25 атомов углерода. В соответствии с теми же расчетами τ в случае немодифицированных ОСУНТ составляет ~ 50 МПа. Однако следует учитывать, что τ зависит от радиуса УНТ. Например, согласно данным [379], полученным вытягиванием (pull-out) из полиэтиленбутиленовой матрицы, $\tau \approx 85$ МПа для МСУНТ с радиусом 10-20 нм, и она падает до ~ 15 МПа при 60-70 нм.

В работе [380] изучалась межфазная связь УНТ/ДГЭБА посредством молекулярной динамики при комнатной температуре. В исследовании сравнивались характеристики зигзагообразных УНТ при различных диаметрах, легирующих добавках, функциональных группах и дефектах. Зигзагообразные ($n, 0$) УНТ с $n = 5, 7, 9, 11, 13, 15$ были рассмотрены в категории диаметров (в этом случае диаметр пропорционален n); В-, N- и Si-легируемые УНТ – категория легирующих веществ; кислород, гидроксил, амин, карбоксил и комбинация кислорода и гидроксила были включены в число функциональных групп; УНТ с моновакансиями, дефектами Стоун-Уэльса и более сложными моновакансиями и дивакансия-

ми рассматривались в группе дефектов. Анализ взаимодействия между УНТ и ДГЭБА привел к выводу о ковалентном сшивании, хотя не исключено взаимодействие Ван-дер-Ваальса. При этом установлено, что ковалентное сшивание с большей вероятностью улучшится при меньшем диаметре УНТ, когда кремний находится в положении прямого легирования, с комбинацией кислородных и гидроксильных функциональных групп и с моновакансиями.

Результаты исследований методом молекулярной динамики [381] показывают, что диаметр УНТ влияет на толщину области раздела УНТ/ДГЭБА, но этот эффект зависит от степени сшивания эпоксидной смолы. Тип отвердителя в определенной степени также сказывается на толщине межфазного слоя.

Метод вытягивания [379, 380, 382-386] позволяет оценить межфазное напряжение сдвига (МНС) – важный параметр, характеризующий межфазное взаимодействие (рис. 25).

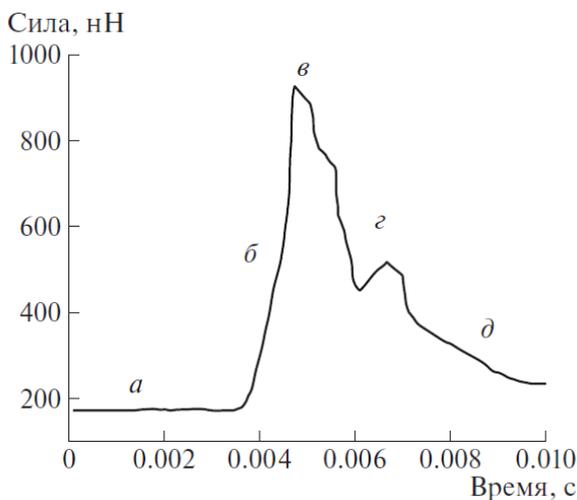


Рис. 25. График зависимости усилия отрыва от времени: (а) УНТ встроено в полимерную матрицу; (б) по мере вытягивания УНТ из полимера изгибается консоль; (в) при максимальной силе достигается максимальный изгиб консоли; (г) затем происходит отрывание и (д) полное отделение УНТ от полимера [380]

Анализ опубликованных экспериментальных данных и различных вычислительных результатов, выполненный J.M. Wernik и др. [383] показал, что как первые, так и вторые не дают оснований для однозначных выводов. Так, экспериментальные испытания на вытягивание нанотрубок привели к выводу, что эти механизмы могут преувеличивать значения МКС полимерных композитов.

Например, в работе [380] с применением сканирующего зондового микроскопа при вытягивании нанотрубки из матрицы продемонстрировано, что МКС между МСУНТ и эпоксидной матрицей находится в диапазоне 35–376 МПа. Однако использование в аналогичных экспериментах атомно-силового микроскопа [383] показало, что в системе МСУНТ/полиэтилен-бутеновая матрица среднее значение МКС примерно равно 47 МПа.

Атомистическое описание проблемы [386] позволило оценить влияние на МНС таких факторов, как длина внедрения УНТ, число взаимодействий Ван-дер-Ваальса, толщина границы раздела, диаметр УНТ. Последние результаты приведены в таблице 7.

Таблица 7

Результаты извлечения УНТ с различными диаметрами [386]

Хиральность УНТ	Диаметр УНТ (нм)	Усилие вытягивания (нН)	МНС (МПа)
(5,5)	0,678	0,310	34,656
(8,8)	1,085	0,439	30,631
(12,12)	1,628	0,590	27,474
(15,15)	2,035	0,696	25,907
(18,18)	2,443	0,835	25,924

К. Yazdchi и М. Salehi [387] использовали метод моделирования вытягивания для детального анализа влияния волнистости, аспектного отношения χ , диаметра УНТ, объемной доли, коэффициента Пуассона и модуля матрицы на межфазное напряже-

ние сдвига. Результаты показали, что с увеличением длины волны волнистости и объемной доли УНТ максимальное значение МНС увеличивается.

Заметим, что в обзоре [382] содержится обстоятельный анализ современных методов исследования межфазных слоев в УНТ содержащих композитах.

Как выше сказано (глава 1), особенностью химической структуры галлуазитовых нанотрубок является то, что их внутренняя поверхность покрыта группами Al-OH, а внешняя состоит из силоксановых групп Si-O-Si. Следовательно, стратегия модификации ГНТ, нацеленная на создание оптимального межфазного слоя, заключается в прививке силанов [387].

Эффективное закрепление химических веществ на поверхности ГНТ улучшает адгезию на границе раздела полимер-наполнитель. В эпоксидных НК для обработки поверхности ГНТ использованы ацетат калия, N-(β -аминоэтил)- γ -аминопропилтриметоксисилан, хлорид цетилтриметиламмония [388] и (3-аминопропил)триметоксисилан [389]. Гомогенизации в шаровой мельнице значительно уменьшало размер кластеров ГНТ и приводило к более равномерному их распределению в матрице.

При определенных обстоятельствах, например, при механохимической обработке, при наличии воды, высокого давления и повышенных температур или при длительном воздействии возможна интеркаляция в межслойное пространство ГНТ [388].

Результаты комплексного исследования образцов эпоксидных полимеров, отвержденных в присутствии УНТ [390], указывают на структурирование матрицы их поверхностью. Роль сорбатов с ковалентным и/или нековалентным взаимодействием, концентрация которых на поверхности одномерных НЧ к тому же невелика, сводится, во-первых, к предотвращению образования жгутов из трубок (кластеров с нематической структурой), во-вторых, к модификации межфазного слоя. Итак, межфазный слой одномерных НЧ по молекулярной структуре идентичен матрице.

3.1.1.2. Двумерные наночастицы

Графит, графен, ММТ – все эти частицы имеют слоистую структуру. Поэтому помимо разобращения агрегатов за счет функционализации поверхности НЧ прибегают к их расслоению путем интеркалирования (рис. 6). в принципе, это могут быть разные реагенты и/или, как в работе [135], различные механизмы: внутри межслоевого пространства ММТ катионная полимеризация ДГЭБА на интеркалированном октадециламмонии, вне его – отверждение ДГЭБА 4,4'-диаминодифенилсульфом (рис. 7).

Немаловажное значение имеет тот факт, что площадь поверхности двумерной НЧ существенно больше одномерной. Поэтому общий объем межфазного слоя в случае окиси графена так велик [296].

Нужно также учитывать следующее обстоятельство. Адсорбция на плоской поверхности больше, чем на криволинейной. А. Jimenez и соавт. [391] использовали метод молекулярной динамики для расчета адсорбции на шаровых НЧ и получили:

$$\frac{\sigma_r}{\sigma_f} = \frac{r}{r + 0,8}, \quad (17)$$

где σ_r и σ_f – площади, занимаемые молекулами алкантиола на AuНЧ с радиусом r (нм) и на плоской поверхности.

P.P. Vijayan и др. [392], используя соотношение (18), оценили объемную долю интерфазы (v_{int}) в эпоксидных НК, в которой в качестве наноглины использовали модифицированный триметилстеариламмонием слоистый силикат исходный и при наличии бутадиен-нитрильного каучука с концевыми карбоксильными группами.

$$tg\delta = \frac{tg\delta_m}{1 + 1,5B\varphi}. \quad (18)$$

Здесь $tg\delta$ и $tg\delta_m$ – значения тангенса угла потерь НК и матрицы с объемной долей наполнителя φ , а B – параметр, по существу, характеризующий объем межфазного слоя. Расчеты показали,

что для концентрации наполнителя 0,015 мас. % соответствующие значения v_{int} составляют 0,0699 и 0,1223.

3.1.1.3. Трехмерные наночастицы

Если углеродные НЧ, фуллерены и наноалмазы (НА), вводятся в реакционную смесь и отверждение происходит в их присутствии, то металлсодержащие нередко образуются в ходе реакции *in situ* (например, [366]). Особенность формирования НЧ в отверждающейся эпоксидной матрице заключается в том, что данный процесс протекает в условиях нарастающей вязкости и, в конечном счете, стеклования системы. В принципе, это может перевести из кинетической в диффузионную область любую стадию процесса: зародышеобразование, рост наночастиц за счет присоединения нуль-валентных атомов, вторичные реакции типа коалесценции или оствальдовского созревания. Действительно, как показано в работе [192], в изотермическом режиме при 70°C процесс тормозится из-за стеклования. Повышение температуры до 130°C ведет к его “реанимации”. Вместе с тем доказана возможность получения НЧ золота в ПММА матрице, содержащей HAuCl_4 , при воздействии УФ излучения с последующим прогревом при различных температурах, не превышающих температуру стеклования ПММА [393].

Отличительной особенностью НА [116, 394] по сравнению с УНТ и другими углеродными НЧ является наличие огромного числа различных функциональных групп, которые покрывают поверхность НА. Слой поверхностных функциональных групп является неотъемлемым свойством этого материала. Химия поверхности НА богата, и функционализация их поверхности может быть достигнута в любой степени без ущерба для свойств алмазного ядра [118]. В частности, аминирование НА позволила при синтезе НК эпокси/НА обойтись без специального отверждающего агента [120].

Влияние высокой концентрации и малых размеров НА на прочность поверхности раздела и закономерности разруше-

ния в эпоксидном НК способствовали высоким механическим свойствам [395].

Среди ковалентных производных фуллеренов следует упомянуть так называемые фуллеренолы. Полигидроксилированные фуллеренолы содержат различное количество гидроксильных групп [17]. Качество дисперсии фуллерена C_{60} в эпоксидном композите обеспечивается химической реакцией поверхности наполнителя с матрицей. Исследования показали, что именно межфазная адгезия имеет решающее значение [396, 397]. НЧ фуллерена подавляют разрушение межфазного слоя в волокнистых композитах по механизму рассеивания энергии [398]. По-видимому, этим же можно объяснить синергетический эффект фуллерена и оксида графена на механические свойства сшитых полиуретанов [399].

Что касается металлических НЧ, то адсорбция часто приводит к образованию химических связей [252]. Например,



то есть, по существу, происходит хемосорбция. Адсорбированные молекулы могут образовывать слои, структура которых зависит [400] от концентрации и природы сорбатов (например, алкантиолы с числом CH_2 -групп ниже девяти неспособны к самосборке [253]), температуры и типа сорбента. Так, исследования методом молекулярной механики [401] показали, что мелкие (3 нм) и более крупные (6 нм и выше) частицы ведут себя по-разному из-за различий в конформации лигандов на их поверхности. Если длина лиганда соизмерима с боковыми размерами граней мелких металлсодержащих НЧ, эти молекулы «пытаются» максимизировать взаимодействие с гранями и, следовательно, предпочитают принимать горизонтальное положение на поверхности. В результате лиганды на небольших металлсодержащих НЧ обычно локализуются путем скручивания вокруг ядра. Крупные частицы сорбируют большое количество лигандов, которые контактируют друг с другом и уменьшают ве-

роятность взаимодействия с металлическим ядром. Из-за стерических помех большого количества лигандов их горизонтальное положение на поверхности вряд ли возможно и, следовательно, они должны быть ориентированы вертикально. Естественно, межфазное взаимодействие матрицы с металлсодержащими НЧ также будет зависеть от их размера.

Лучшее диспергирование нанокристаллов в полимерной матрице является одним из ключевых моментов для достижения высокой прозрачности и высокой эффективности люминесценции в материалах. Чтобы решить эту проблему, были предложены различные подходы модификации поверхности КТ. Последние обычно стабилизируются путем модификации поверхности с использованием ковалентно связанных лигандов или адсорбированных макромолекул [402].

Для стабилизации полярных трехмерных НЧ в неполярной матрице необходим лигандный слой. Именно он формирует или в значительной степени определяет межфазную границу в НК.

3.1.2. Порог перколяции

Широкое использование полимерных НК, стартовавшее в последней четверти прошлого века, привлекло внимание к проблеме порога перколяции [32, 403-407].

Характерной особенностью НК является резкое изменение свойств в узком диапазоне концентраций НЧ. Рост вязкости трактуется как образование упругой сетки [408]. Формирование сетки проявляется также в механических, электрофизических и других свойствах композитов [409-414]. Для этих свойств формирование сетки формулируется как перколяция.

Теория перколяции [415, 416] основана на идее, что при увеличении объемной концентрации ϕ НЧ объединяются в постоянно увеличивающиеся кластеры и, когда достигается определенное значение ϕ_c , образуют бесконечную структуру, называемую перколяционным кластером. Значение ϕ_c называется порогом перколяции.

Все кластеры имеют фрактальную структуру. «Путешествие» по связям, соединяющим НЧ в конечном кластере ($\varphi < \varphi_c$), неизбежно приводит к терминальным ветвям («хвостам»). Перколяционный кластер ($\varphi \geq \varphi_c$) соединяет противоположные границы образца, хотя число «хвостов» в его структуре может быть большим. Порог перколяции определяется соотношениями¹² (19):

$$\sigma \propto \begin{cases} 0, & \varphi < \varphi_c \\ (\varphi - \varphi_c)^\beta, & \varphi \geq \varphi_c \end{cases}. \quad (19)$$

Вводится также представление о корреляционной длине (характерном размере) конечного кластера ξ :

$$\xi \propto (\varphi_c - \varphi)^{-\nu}, \quad \varphi < \varphi_c. \quad (19a)$$

Значения критических показателей β и ν сильно варьируются в зависимости от системы, хотя теоретически для трехмерной системы $\beta=2$. Фрактальная размерность перколяционного кластера D_f меньше евклидовой размерности пространства D : $D_f = D - \beta/\nu$.

Существует множество подходов к объяснению перколяционного поведения НК, главным образом, основанных на вычислительных моделях [417–420], но ни одной из них не удалось объяснить все различные экспериментальные результаты, поскольку в таких системах играют роль многие факторы, в частности, межфазное взаимодействие [421–423].

Как выше сказано, при достижении критической концентрации φ_c свойства НК меняются кардинальным образом, что обусловлено возникновением перколяционного кластера (рис. 26) контактирующих друг с другом НЧ.

Для сферических частиц установлена не зависящая от типа решетки величина порога перколяции $\varphi_c \cong 0,16$ с точностью порядка 10% [416]. В случае анизодиаметричных НЧ, таких как нанотрубки и графен, дело обстоит не так просто. Сложность

¹² На самом деле зависимость более сложная, во многих случаях S-образная [17].

связана с тем, что возможны различные варианты взаимных контактов и ориентации НЧ. В целях ее преодоления предложена теория исключенного объема [32, 403, 404].

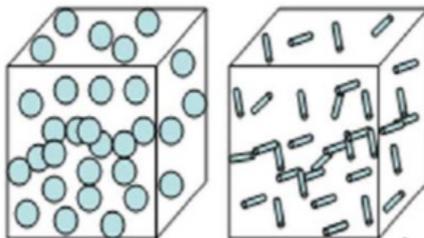


Рис. 26. Схематическое изображение НК с перколяционными кластерами, образованными сферическими и стержнеобразными НЧ [418]

3.1.2.1. Теория исключенного объема

Основная идея подхода заключается в том, что порог перколяции связан не с истинным объемом самого объекта, а с его исключенным объемом. Так, если N_c является критической концентрацией числа объектов в системе, $\langle V \rangle$ – объем одного из этих объектов, а V_e – соответствующий исключенный объем, то свойство инвариантности величины $N_c V$, установленное для перколяции как образование сетки, больше не действительно, но инвариант (то есть нечувствительный к структуре решетки параметр) равен $N_c \langle V_e \rangle$.

В качестве НЧ в работе [424] рассматривается цилиндр, увенчанный полусферами, что позволяет в пределе получать сферу или стержень. Объем такой частицы V определен уравнением (20)

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3 + \pi r^2 l. \quad (20)$$

Здесь l – длина, r – радиус цилиндра. Важной характеристикой модели является аспектное отношение $\chi = (2r+l)/2r$.

Для $\langle V_e \rangle$ теория [424] дает следующее выражение:

$$\langle V_c \rangle = \left[8(4/3)\pi r^3 + 8\pi l r^2 \right] + 4l^2 r \langle \sin \gamma \rangle_\mu \quad (21)$$

$\langle \sin \gamma \rangle_\mu$ – среднее значение для случая, когда диапазон углов ориентации лежит в пределах телесного угла γ вокруг оси z .

Первый член в формуле (21) – исключенный объем, окружающий НЧ, а второй был предложен в [425] при условии $l \gg r$ для характеристики влияния распределения ориентаций на исключенный объем. Для исключенного объема системы объектов А. Celzard и др. [32] получили нижнюю оценку 1,4 путем моделирования системы бесконечно тонких цилиндров, верхнюю границу 2,8 для случая $\chi = l/2r \rightarrow 1$. Таким образом, φ_c находится в пределах:

$$\alpha_c \sum_i (i-1)n_{ai} = 1. \quad (22)$$

В работе [32] получена связь величины порога перколяции с ориентацией цилиндрических частиц (табл. 8).

Таблица 8

Зависимость порога перколяции от угла ориентации НЧ [32]

γ , град.	$\sin \gamma$	φ_c , об. %
0	0	$16,05 \leq \varphi_c \leq 20,53$
30	0,5	$1,00 \leq \varphi_c \leq 1,99$
60	0,866	$0,75 \leq \varphi_c \leq 1,49$
90	1	$0,58 \leq \varphi_c \leq 1,15$

Заметим, этот подход должен учитывать, что для достижения порога перколяции достаточно иметь относительно небольшую долю, порядка 30%, контактирующих элементов [416].

Идеология исключенного объема, выражаемая уравнением (22) определяет «геометрические» пределы порога перколяции. Истинные значения φ_c могут отличаться от них достаточно сильно. В частности, это связано с наличием межфазных слоев, «прокладок» матрицы между НЧ.

Толщина слоя δ между частицами вносит относительно малый вклад в эффективные свойства композитов с микрочастицами, но поскольку δ может быть сравнима с размером НЧ, ее потенциальное влияние в НК существенно. В частности, перколяция может иметь место при объемных долях ниже теоретических пороговых значений из-за возможности передачи внешнего воздействия через последовательность НЧ- δ -НЧ, другими словами «псевдоперколяционный» контакт [424].

Естественно, в этом случае величина φ_c будет зависеть от свойств среды и различна для физически разных способов испытаний. Так, реологический порог в НК УНТ/ПММА составляет 0,12 мас. %, тогда как по электропроводности он равен 0,39 мас. % [407]. Этот факт, как считают авторы, обусловлен крайне низкой проводимостью полимерной матрицы, с одной стороны, и участием нанотрубок в образовании макромолекулярной сетки зацеплений, с другой.

Электропроводность в полимерных НК осуществляется посредством туннельного эффекта: хотя НЧ не связаны, соседние могут проявлять проводимость посредством прыжка электронов [426]. Вероятность процесса электронного туннелирования p определяет формула (23):

$$1 - \exp\left(\frac{-1,4V}{\langle V_e \rangle}\right) \leq \varphi_c \leq 1 - \exp\left(\frac{-2,8V}{\langle V_e \rangle}\right). \quad (23)$$

Здесь p_0 – константа, ϵ – характерная длина туннелирования, обычная величина порядка нескольких нм.

При этом критические значения δ отвечают соотношениям $\delta_c/l \propto \chi^{-2}$ для стержней и $\delta_c/D \propto \chi^{-1}$ для дисков [426]. В случае дисков $\chi=D/t$, отношение диаметра диска к его толщине.

Если механизм электропроводности более или менее ясен, то объяснить «псевдоперколяционный» контакт механических свойств гораздо труднее. Как показало микромеханическое моделирование композита – параллельные стержни в матрице, – с увеличением модуля упругости межфазного слоя толщиной око-

ло 15 нм наблюдается рост как трансверсального, так и продольного модулей. При этом механический перколяционный эффект проявлялся даже при умеренной межфазной жесткости [424].

Порог электрической перколяции является нижним пределом порога жесткости. Действительно, когда проводящий путь сформирован, составляющие его УНТ еще лабильны и не могут нести нагрузку. Только ту концентрацию, которая обеспечивает достаточно сильные взаимодействия между УНТ для образования жесткой связи, можно рассматривать как порог перколяции. Согласно [427] «механический» $\varphi_c = 8,2/\chi$, «электрический» – $5,8/\chi$.

В работе [428] приведены следующие данные: «реологический» порог перколяции двумерных НЧ равен $1,27/\chi$, «механический» $1,6/\chi$. Последнее соотношение практически совпадает с критической концентрацией перекрытия для дисков, полученной из простых соображений концепции исключенного объема: $\varphi_c = \pi/2\chi$ [425].

3.1.2.2. Аналитическая теория

Различные теоретические подходы, такие как [419, 424] логически и математически довольно сложны, хотя лежащая в их основе модель проста: это формирование сетки. Но согласно принципу бритвы Оккама «не следует множить сущее без необходимости». Поэтому рассмотрим простую модель.

Простейший аналитический подход к вычислению порогового значения перколяции предложили J. Li и J.-K. Kim [429].

Суть их модели сводится к следующему. Весь объем системы делится на кубические элементы с длиной ребра L . Каждый куб содержит одну проводящую НЧ. Общее число кубических элементов равно общему количеству НЧ. Объемная доля наполнителя φ равна:

$$\varphi = \frac{V_{NP}}{L^3}, \quad (24)$$

где V_{NP} объем НЧ.

Если L равно сумме геометрического размера частицы (например, диаметра шара D) и толщины слоя δ матрицы, который обеспечивает туннельную передачу заряда, то весь объем станет проводящим. Согласно [429] это порог перколяции:

$$\varphi_c = \frac{V_{NP}}{(D + \delta)^3}. \quad (25)$$

Порог перколяции 3-мерных проводящих сферических НЧ равен [429, 430]:

$$\varphi_{c3} = \frac{\pi D^3}{6(D + \delta)^3} \rightarrow \frac{\pi}{6} \cong 0,523, \quad (26)$$

при $D \gg \delta$.

Двумерные НЧ, содержащиеся в полимерных НК, моделировали в виде тонкой круглой пластинки толщиной t и диаметром D , диспергированной матрице [419, 420]. Если дробь $D/t = \chi$, представляющее собой аспектное отношение, больше 1, необходимо учитывать ориентацию НЧ.

Порог перколяции φ_{c2} двумерных НЧ определится как:

$$\varphi_{c2} = \frac{\pi D^2 t}{4(\langle \cos^2 \gamma \rangle \cdot (D + \delta))^3} \rightarrow \frac{27\pi}{4\chi} = \frac{21,2}{\chi}, \quad (27)$$

где γ – угол между направлениями ориентации НЧ и образца, угловые скобки $\langle \rangle$ обозначают усреднение; в трехмерном пространстве для случайного распределения ориентации $\langle \cos^2 \gamma \rangle = 1/3$.

Итак, φ_{c2} обратно пропорционально аспектному отношению χ .

Одномерные НЧ, содержащиеся в полимерных НК, моделировали в виде тонкого стержня с толщиной d и длиной l , $\chi = l/d$ [431]. Порог перколяции, φ_{c1} , определяется:

$$\varphi_{c1} = \frac{\pi d^2 l}{4(\langle \cos^2 \gamma^2 \rangle \cdot (l + \delta))^3} \rightarrow \frac{27\pi}{4\chi^2} \quad (28)$$

Однако в [403] высказано мнение, что $\phi_{cl} \propto \chi^{-1}$ при $\chi \leq 15$, в случае больших значений $\chi \phi_{cl} \propto \chi^{-2}$.

Естественно, порог перколяции зависит от структурных характеристик НЧ. Улучшения в дисперсности НЧ в полимерной матрице могут снизить значение порога перколяции. На рисунке 27 представлены данные J. Li и др. [432] о влиянии степени дисперсности и аспектного отношения χ частиц на величину ϕ_{cl} .

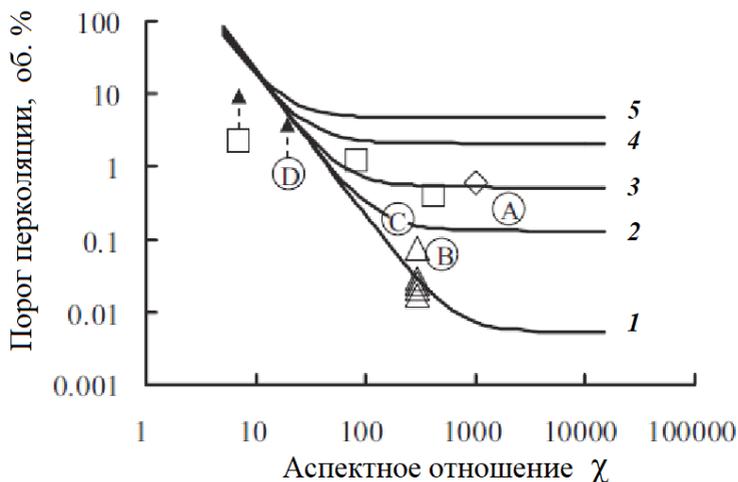


Рис. 27. Связь значений порога перколяции с параметрами χ и ϵ . Кривые – расчет по (29), точки – эксперимент для многослойных УНТ в эпоксидной матрице: A, B, C, D [431]; □ [432]; ◇ [433]; △ [434]. $\epsilon=(1) 0,01, (2) 0,05, (3) 0,1, (4) 0,2$ и $(5) 0,4$ [431]

Эти авторы рассмотрели поведение цилиндрических НЧ по модифицированным (учет агрегации) формулам (28) и (29): предполагалось, что агрегированные НЧ образуют сферические клубки. Это приближение является упрощением экспериментально наблюдаемых агломератов и не учитывает факты изогнутости и наличия трехмерной сетки УНТ. Однако ранее такую модель успешно применяли для изучения влияния сферических включе-

ний на упругие свойства композитов, армированных УНТ [409, 435]. Итак, если объемная доля ε цилиндрических наполнителей включена в сферические агломераты, то:

$$\varphi_c = 0,523\varepsilon + (1 - \varepsilon) \frac{21,2}{\chi^2}. \quad (29)$$

Как видно, с ростом χ φ_c достигает плато, и только агрегация становится решающим фактором. Чем меньше степень агрегации ε , то есть чем выше дисперсность НЧ, тем ниже порог перколяции. В то же время значение φ_c нечувствительно к размеру агрегатов при $\chi < 10$. Представленные на рисунке 27 данные эксперимента, полученные по электропроводности на постоянном ([431, 433]) и переменном ([432, 434]) токе, относятся к НЧ, различающихся как по аспектному отношению, так и по способу смешивания, следствием чего является разная степень агрегирования.

В работе [437] приведены многочисленные данные по порогу перколяции для полимерных НК с УНТ (χ порядка 1000) в качестве наполнителя (Рис. 28).

Приведенные данные показывают, что в отличие от других полимеров в эпоксидных НК как правило φ_c находится в интервале $10^{-3} - 10^{-1}$ мас. %. Если исходить из модели, то по формуле (28) φ_c одиночных УНТ должна быть порядка 10^{-5} , что согласуется с предельными значениями (объемная концентрация многослойных УНТ приблизительно вдвое выше массовой и обе доли близки в случае однослойных).

На взгляд авторов [431], экспериментальные результаты согласуются с расчетными. Однако, если сравнить то, что дает теория, с данными компьютерного моделирования, увидим [436], что предложенная модель дает преувеличенные значения φ_c [438]. Как выше сказано, для композита, содержащего случайно расположенные наполнители сферической формы и близкого размера, значение φ_c приблизительно равно 0,16 [416]. В то же время формула (26) дает величину 0,523.

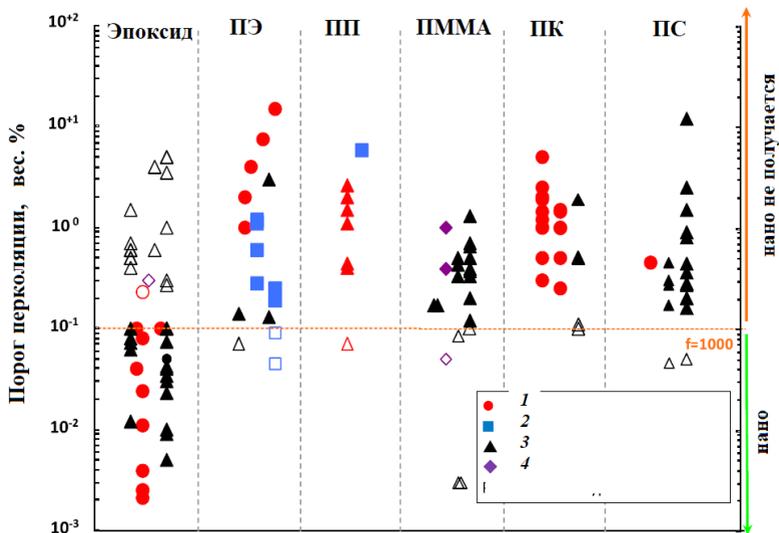


Рис. 28. Пороги перколяции для ряда УНТ/полимерных композитов (экспериментальные данные, опубликованные в литературе). Смешение при сдвиге (1), сжатие порошка-расплава наполнителя и матрицы (2), перемешивание раствора (перемешивание или обработка ультразвуком) (3), другие процессы (4). Сплошные и открытые символы соответствуют типичным и редким экспериментальным порогам [427]

Дело в том, что модель требует, по существу, чтобы для перколяции все элементарные объемы стали проводящими. Между тем, для ее осуществления достаточно иметь относительно небольшую долю. Так, в рамках задачи узлов¹³ на кубической решетке эта доля примерно равна 0,31 [416]. Учитывая это обстоятельство, получаем: $0,523 \cdot 0,31 = 0,162$, то есть совпадение с данными компьютерного моделирования. Следовательно, каждое рассчитанное в соответствии с моделью значение порога перколяции должно быть умножено на 0,31.

¹³ Согласно теории протекания (перколяции) на решетке в задаче узлов определяют долю проводящих узлов.

С учетом вышеприведённой поправки

$$\varphi_{c2} = \frac{6,57}{\chi}, \quad (27a)$$

$$\varphi_{c1} = \frac{6,57}{\chi^2}. \quad (28a)$$

Это означает, что расчетные данные рис. 27 сильно завышены, а УНТ агрегированы в большей степени, чем это следует из рис. 27.

Кроме этого, метод усреднения вызывает сомнения. В работе [429], на которую ссылаются авторы, проведено усреднение по углам ориентации НЧ, откуда коэффициент 1/3. Но логичнее было бы получить среднее значение порога перколяции, имея в виду прямую зависимость последнего от угла ориентации НЧ γ [32, 69, 439], то есть $\varphi_{c1} = f(l_\gamma)$, а $\varphi_{c2} = f(D_\gamma)$. Поэтому метод усреднения должен учитывать это обстоятельство. Например, таким образом:

$$\varphi_{c1\gamma} = \frac{\pi d^2 l}{4(l_\gamma + \delta)^3} \rightarrow \frac{\pi}{4\chi^2} \cdot \frac{1}{\cos^3 \gamma}, \quad (30)$$

где $l_\gamma/l = \cos\gamma$.

$$\varphi_{c1\gamma} \cos^3 \gamma = \frac{\pi}{4\chi^2}. \quad (31)$$

Соответственно,

$$\varphi_{c1} = \langle \varphi_{c1\gamma} \cos^3 \gamma \rangle = B \frac{\pi}{4\chi^2}. \quad (32)$$

Аналогичное соотношение получается для дисков:

$$\varphi_{c2} = \langle \varphi_{c2\gamma} \cos^3 \gamma \rangle = B \frac{\pi}{4\chi}, \quad (33)$$

где $\cos\gamma = D_\gamma/D$.

В свете вышесказанного формула (29) примет вид:

$$\varphi_c = 0,162\varepsilon + (1 - \varepsilon)V \frac{\pi}{4\chi^2}. \quad (29a)$$

Вычислить коэффициент V можно, опираясь на данные зависимости $\varphi_{cl} = f(l)$. Например, в работе [32] получена связь величины порога перколяции с углом ориентации цилиндрических частиц (табл. 8).

Пользуясь этими данными, получаем:

$$\varphi_{cl} = \langle \varphi_{cl\gamma} \cos^3 \gamma \rangle = \frac{\sum_{\gamma} \varphi_{cl\gamma} \cos^3 \gamma}{\sum_{\gamma} \cos^3 \gamma} = 4 \cdot \frac{\pi / 4\chi^2}{1,774} = 2,25 \frac{\pi}{4\chi^2}. \quad (34)$$

По-видимому, угловая зависимость φ_c может объяснить результаты экспериментов [440, 441] по влиянию скорости сдвига на порог перколяции (рис. 29). Как показано в таблице 8, высокой степени ориентации ($\gamma=0$) соответствует большая величина φ_c . Снижение ориентации ведёт к существенному уменьшению порога перколяции.

Теоретическое исследование влияния степени ориентации УНТ на электропроводность с использованием моделирования методом Монте-Карло было опубликовано А. Venham и др. [439]: минимальное удельное сопротивление имело место для невысокой, а не идеальной степени ориентации пленки нанотрубок.

Сравнение различных подходов к проблеме порога перколяции показывает следующее. Компьютерные модели убедительно решают частные задачи, не всегда поддающиеся обобщению. Идея об исключенном объеме дает возможность получать ориентировочную оценку φ_c . Простую модель J. Li можно использовать для расчёта величины порога перколяции полимерных НК, но с существенными поправками [436, 438]: во-первых, необходимо учитывать множитель 0,31 [416]; во-вторых, более корректно усреднять ориентацию анизодиаметричных НЧ. Следовательно, уравнение (29a) приводит к более низким значениям порога пер-

коляции, чем следует из (29), но в пределах порядка. При этом надо подчеркнуть, что уравнение (32) и аналогичное для дисков являются инвариантами, не зависящими от угла ориентации.

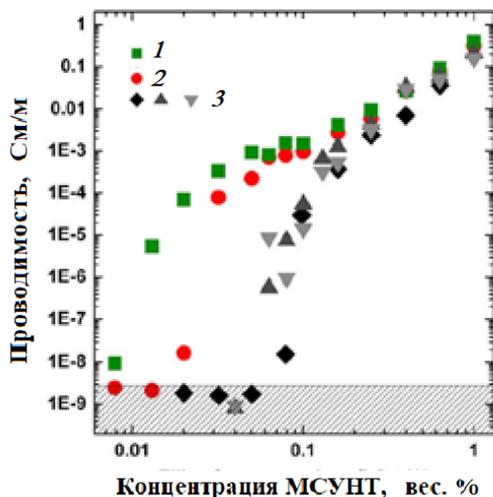


Рис. 29. График проводимости НК МСУНТ/эпоксид как функции массовой доли нанотрубок для различных методов подготовки образца. Скорость перемешивания дисперсии до отверждения в течение 5 мин при 80°C, об/мин: (1) 50, (2) 500 и (3) 2000 [440]

3.2. Свойства нанокомпозитов

3.2.1. Механические свойства

Использование НЧ в качестве усилителей эпоксидных полимеров предполагает решение общих для полимерных композиционных материалов задач, а именно, диспергирование агломератов и обеспечение передачи напряжения от матрицы к наполнителю за счет создания соответствующего межфазного взаимодействия. Это требует учета особенностей химизма про-

цессов отверждения эпоксидного связующего, химической и физической структуры сформировавшейся матрицы. Кроме того, необходимо учитывать размерность НЧ.

3.2.1.1. Одномерные наночастицы

Механические свойства, и не только они, зависят как от степени наполнения, так и от аспектного отношения χ . Так, в случае однонаправленно ориентированных волокон при малом объемном наполнении модуль Юнга композита в направлении ориентации E_{11} выражается соотношением [442]:

$$\frac{E_{11}}{E_m} = \varphi_f A, \quad (35)$$

где E_m – модуль матрицы, φ_f – объемная доля волокна. Параметр A является функцией величин продольного модуля E_f и аспектного отношения волокна χ , как показано на рис. 30.

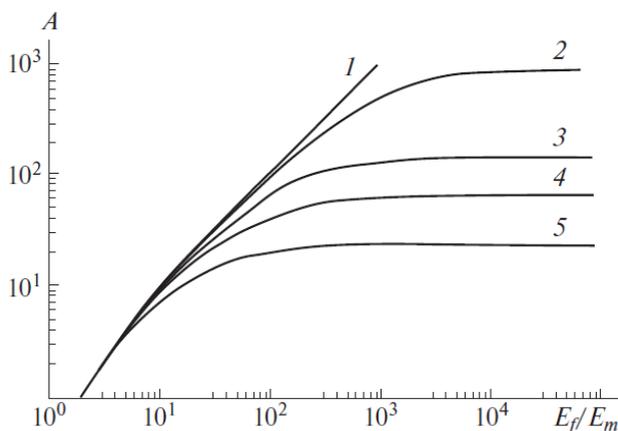


Рис. 30. Зависимость модуля Юнга однонаправленного композита (параметра A) от характеристик волокна. $1/\chi = 0$ (1), $0,01$ (2), $0,03$ (3), $0,05$ (4) и $0,10$ (5) [442]

При высоких значениях модуля волокна (область плато на кривых) величину параметра A в основном определяет именно аспектное отношение. В случае хаотической ориентации волокон модуль композита E_c может быть представлен следующим образом [443]:

$$E_c = \frac{3}{8} E_{11} + \frac{5}{8} E_{22}. \quad (36)$$

Для вычисления трансверсального модуля E_{22} при малом наполнении можно воспользоваться формулой смешения

$$E_{22} = \frac{E_{tr} E_m}{E_{tr} \varphi + E_m (1 - \varphi)}. \quad (37)$$

Здесь E_{tr} – трансверсальный модуль волокна, E_m – модуль матрицы, причем $E_{tr} \gg E_m$.

Из формул (35)– (37) следует:

$$\frac{E_c}{E_m} = \frac{1}{8} \left(5 + \varphi_f \left(3A + 5 \frac{E_{tr}}{E_m} - 5 \right) \right) \approx \frac{5}{8} (1 - \varphi_f) + \frac{3}{8} \varphi_f A, \quad (38)$$

т.е. основной вклад в величину модуля дает параметр A . Как видно из формулы (38) и рис. 30, при низком наполнении ($\varphi < 0.01$) эффективность волокна проявляется только при $\chi > 10$.

В основном используется модифицированная формула Tsai-Halpin:

$$\frac{E_c}{E_m} = \frac{1 + 2\chi\eta\varphi_f}{1 - \eta\varphi_f}, \quad (39)$$

где $\eta = \frac{E_f - E_m}{E_f + 2\chi E_m}$.

При этом считают [444], что замена $\chi \rightarrow \chi \cdot \exp\{-a - b\varphi_f\}$ позволяет учесть агломерацию многослойных УНТ (рис. 31). По оценке длина агломерата составляет 120 мкм, диаметр 120 нм.

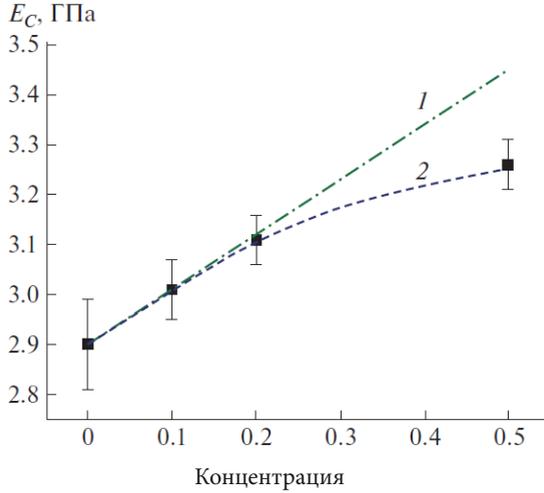


Рис. 31. Зависимость модуля упругости эпоксидного нанокompозита от концентрации многослойных УНТ (точки). 1 – уравнение (39), 2 – уравнение (34) с поправкой на агломерацию: $a = 9,15$, $b = 0,12$

В идеальном случае (модель Келли) прочность композита σ_c подчиняется правилу смешения [442]:

$$\sigma_c = \eta \xi \left(1 - \frac{\sigma_f}{2\chi\tau} \right) \sigma_f \phi_f + \sigma_m (1 - \phi_f), \quad (40)$$

где σ_f и σ_m – прочность волокна и матрицы; η – фактор ориентации, равный 0,2 для случайного распределения волокон по направлениям [445]; ξ – коэффициент, учитывающий степень реализации свойств волокна; τ – сдвиговая прочность межфазного слоя.

И аналогично (39) (включая поправку на агломерацию):

$$\sigma = \frac{1 + \xi \eta V_f}{1 - \eta V_f} \sigma_{m1}. \quad (41)$$

В табл. 9 приведены результаты испытаний на растяжение образцов НК, проводимых для оценки влияния немодифицированных УНТ на механические свойства [446]. Как указано в

таблице, модуль и прочность на растяжение увеличиваются с добавлением МСУНТ, в то время как деформация разрушения уменьшается. Когда концентрация достигает 2 мас. %, модуль и прочность на разрыв растут соответственно на 23 и 17%.

Таблица 9

Зависимость модуля (E), прочности (σ), предельного удлинения (ϵ) и динамического модуля (E_{20}) НК от концентрации МСУНТ [446]

Концентрация, мас. %	E , МПа	σ , МПа	ϵ , %	E_{20} , МПа
0	3430	64	6,1	2600
0,1	3458	67	5,0	2950
0,5	3705	69	4,45	3270
1,0	3951	71	5,0	3160
2,0	4225	75	7,5	2800

Вместе с тем, динамические испытания приводят к другому результату: динамический модуль E_{20} , измеренный при 1 Гц, максимален в случае 0,5 %-ной концентрации МСУНТ – рост на 46% при комнатной температуре.

Авторы [446] считают, что поскольку модуль Юнга (E) связан с амплитудой β -релаксации, более высокое значение E обусловлено ее уменьшением. Падение E_{20} при высоких (1 и 2%) концентрациях объясняют агрегацией наполнителя.

В табл. 10 показано, как влияет добавка окисленных УНТ на свойства НК [447]. В работе использовали 0,5 мас. % МСУНТ в матрице на основе ДГЭБА. НК испытывали на растяжение и изгиб.

Модуль Юнга, разрывные напряжение и деформация увеличиваются на 8, 44 и 33 %, соответствующие показатели при испытании на изгиб растут на 12, 49 и 84 %. Сравнение с данными табл. 9 приводит к выводу о том, что окисление поверхности УНТ усиливает их взаимодействие с матрицей.

ного модуля (G') ниже температуры стеклования и почти до 4-кратного увеличения выше T_g .

Экспериментальные данные [451] показывают, что существуют различные антагонистические механизмы диспергирования, которые управляют усиливающей способностью нанофазы. В работе сделано предположение, что одновременно существуют два механизма с постоянной объемной долей:

Арматура состоит из цилиндрических агломератов с постоянной длиной, радиус которых в процессе обработки ультразвуком уменьшается от первоначального диаметра D_n до D_1 .

Арматура состоит из хорошо диспергированных УНТ, а процесс обработки ультразвуком приводит к уменьшению первоначальной длины L до ее доли.

На рис. 32 показано влияние обоих механизмов на модуль Юнга композита с концентрацией УНТ 1 %.

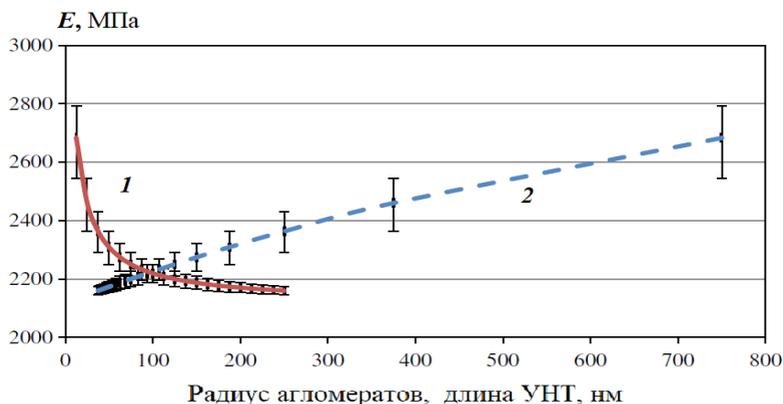


Рис. 32. Влияние механизма диспергирования УНТ на модуль Юнга НК: распад агломератов (1) и сокращение длины УНТ (2). Расчет по уравнению 39 [451]

Расчет проводили по уравнению 39 с поправкой на агломерацию, $a=55$, $b=0,5$. Если допустить реализацию одновременно обоих механизмов, то следует принять, что $E=2,22$ ГПа. Экспери-

мент дает 2,18 ГПа. Аналогично для 0,5 %-ной концентрации по расчету 2,17, а в эксперименте – 2,27 ГПа. Согласно принятому подходу, любое значение выше расчетного означает, что первый механизм преобладает над вторым. Наоборот, любое значение ниже расчетного означает, что дисперсия неэффективна или что длина армирующего элемента существенно уменьшена [451].

С этих же позиций в работе [451] подошли к вопросу о прочности (уравнение 41). Расчетное значение предела прочности для концентраций 0,5 и 1,0% составляет 24,7 и 25,2 МПа соответственно, экспериментально определенные значения – 29,3 и 30,2 МПа.

Обычные представления сводятся к тому, что функционализация способствует диспергированию нанотрубок в матрице [9, 22]. Так, в работе [143] показано, что амино-функционализированные УНТ проявляют более высокую поверхностную энергию, чем немодифицированные, и намного улучшают их смачиваемость эпоксидной смолой, а пришитые к ним аминные молекулы, возникающие в результате функционализации, эффективно ингибирует повторную агломерацию УНТ в процессе отверждения смолы. Но функционализация также усиливает адгезию на границе раздела фаз между УНТ и эпоксидной смолой, тем самым улучшая механические свойства матрицы. По существу, проблема сводится к формированию межфазного слоя и его роли в определении свойств композиционного материала.

Кроме того, при анализе эффекта низких концентраций наполнителя нельзя не учитывать вклад в механические свойства композитов матрицы, структура которой изменяется из-за влияния НЧ на процесс ее формирования. Каталитический эффект поверхностных групп приводит к фронтальной автокаталитической реакции (см. рис. 20), следствием чего является неоднородная микрофазовая структура полимера (рис. 33) [289].

Наличие в полимере областей с разной плотностью упаковки (что приводит к увеличению пути, следовательно, затруднению распространения трещин при приложении нагрузок) увеличивает энергию вязкого разрушения, удлинение при разрыве и со-

ответственно прочность образцов. В связи с этим очевидно, что классические аддитивные формулы для расчета физико-механических параметров НК имеют ограниченное применение.

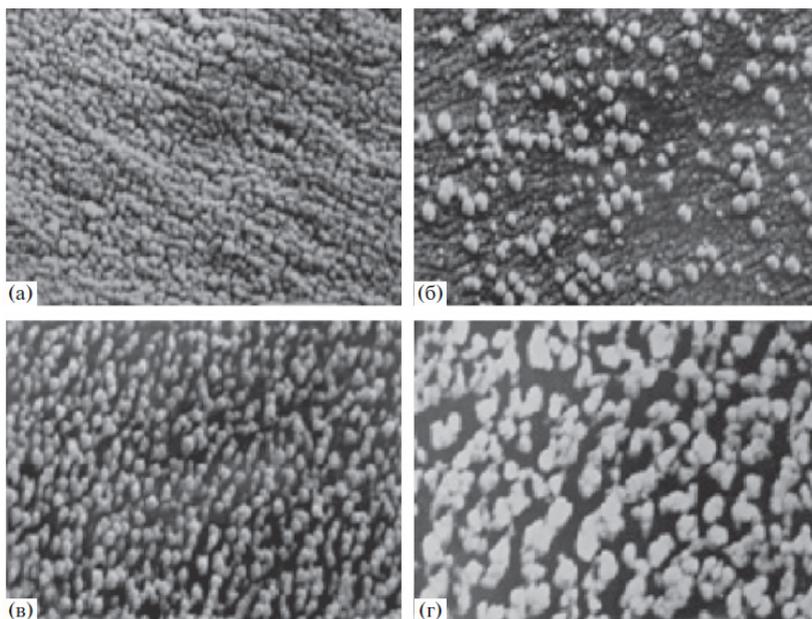


Рис. 33. СЭМ микрофотографии образцов эпоксидных НК с содержанием МСУНТ: 0 (а), 0,01 (б), 0,10 (в) и 0,5 мас. % (г). Увеличение 20000 [289]

Смешивание эпоксидной смолы с 2,3 мас. % галлуазитовых нанотрубок увеличивает ударную вязкость в 4 раза без уменьшения модуля упругости при изгибе, прочности и термостойкости [452]. Вязкость разрушения эпоксидных НК, модифицированных НЧ галлуазита, заметно увеличивается, при этом в наибольшей степени коэффициенты интенсивности критического напряжения K_{IC} (до 50%) и критической энергии деформации G_{IC} (до 127%) [453]. Видимо, нанотрубки галлуазита из-за их большого аспектного отношения обладают способностью к закреплению или перекрытию фронта трещины.

В отсутствие какой-либо обработки НЧ галлуазита имеют тенденцию агрегировать и образовывать кластеры в эпоксидной матрице, даже если эпоксидная смола может проникать в кластеры. Негабаритные кластеры будут ухудшать механические характеристики НК. Следовательно, улучшение модификации поверхности частиц позволит получать более однородные НК с повышенными механическими свойствами [454].

3.2.1.2. Двумерные наночастицы

S.I. Hussein [455] приготовил эпоксидные НК с содержанием графена 1, 3, 5, 7 и 9 мас. % для исследования некоторых механических свойств. Получено, что значения ударной вязкости, твердости и прочности на сжатие по сравнению с матрицей увеличились до 5,04 кДж/м², 79,8 и 27,85 МПа, соответственно, при содержании графена 5 мас. %. При дальнейшем увеличении концентрации показатели снижаются из-за хрупкости образцов.

Сравнение НК с графеном и УНТ показывает, что первые превышают вторых по многим свойствам, включая модуль Юнга. Это различие можно объяснить двумерностью и большей величиной удельной поверхности графена, что увеличивает межфазную зону и межфазное взаимодействие наполнителя с полимерной матрицей, тогда как УНТ могут взаимодействовать с полимерами только через одномерные линейные контакты [129, 411, 456].

Сравнительные данные по испытаниям на растяжение эпоксидного НК с МСУНТ и графеном приведены в табл. 11. [411]. Как видно, графен придает жесткость композиту в большей степени, чем МСУНТ: модуль выше, прочность ниже, коррелируя со снижением удлинения до разрыва.

В работе [457] также показано, что графен по модулю более эффективен, чем УНТ: при 0,1 мас. % E растет на 23 % против 2,6. Однако с прочностью ситуация обратная: рост σ на 0,9 и 27,6 %, соответственно.

**Механические свойства армированных НК:
модуль E , разрывные напряжение σ и удлинение ε [411]**

Материал	Концентрация, мас. %	E , ГПа	σ , МПа	ε , %
Матрица	0	1,63	59	5,9
МСУНТ	0,25	1,95	68	5,4
	0,50	2,00	69	4,8
	0,75	2,27	72	4,9
	1,50	2,04	7,5	5,7
	Графен	0,25	2,16	65
Графен	0,50	2,30	64	3,8
	0,75	2,39	68	3,7
	1,50	2,47	69	3,7

В то же время величина K_{Ic} по сравнению с матрицей растет на 14% для ОСУНТ, на 20% для МСУНТ и на 53% для графена [458].

Х. Wang с сотрудниками [459] исследовали влияние размера графена на механические свойства эпоксидного НК (рис. 34).

Образцы 1, 2 и 3 оксида графена имели средние размеры 10,79; 1,72 и 0,70 мкм при толщине 15–30 нм. Как известно, в случае УНТ эффект тем сильнее, чем меньше диаметр (см., например, работу [6]). В первую очередь, это обусловлено тем, что величина удельной поверхности обратно пропорциональна радиусу. Но для двумерных пластин графена такая закономерность отсутствует. Действительно, как показано на рис. 34а, модуль упругости композита практически не чувствителен к размеру наполнителя. Другое дело трещиностойкость (рис. 34б): величина коэффициента концентрации напряжений K_{Ic} растет с уменьшением размера. Благодаря своей двумерной структуре НЧ графена нарушают и отклоняют пути распространения трещин. По-видимому, они также могут выступать в качестве мостиковых частиц, которые действуют как тяги, связывающие берега трещины. Поэтому су-

щественной становится их численная концентрация, которая тем больше, чем меньше размер.

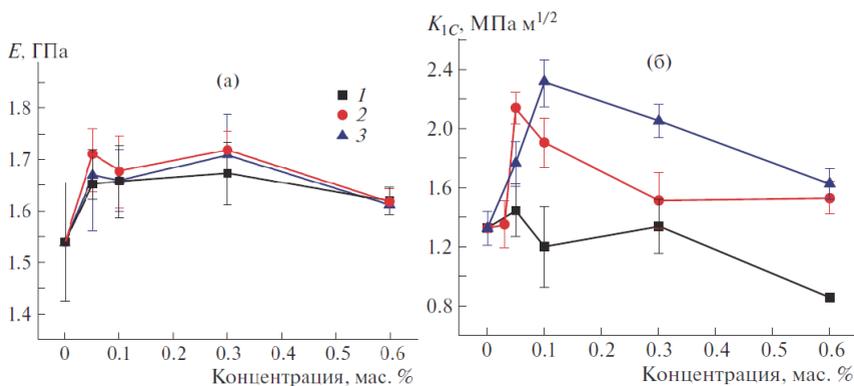


Рис. 34. Зависимость модуля упругости (а) и трещиностойкости (б) от концентрации. Размер НЧ графена 10,79 (1), 1,72 (2) и 0,70 мкм (3) [459]

Детальное изучение механизма упрочняющего действия двумерных НЧ выполнено К. Wang и др. [460] на примере эпоксидного НК с ММТ в качестве наполнителя. Они нашли, что основными механизмами ужесточения являются образование множества микротрещин и увеличение площади поверхности разрушения из-за отклонения магистральной трещины. Когда образец подвергается нагрузке, напряжение концентрируется вокруг НЧ из-за разницы в модуле Юнга и коэффициенте Пуассона ММТ и эпоксидной матрицы. Поскольку прочность слоя между НЧ ниже, чем прочность межфазного связывания ММТ с матрицей и когезионная прочность последней, имеет место межслойное отслоение. Впоследствии именно здесь образуются микротрещины. При дальнейшей нагрузке соседние микротрещины будут вытягиваться в длину, пронизывать связки матриц между ними и в конечном итоге разовьются в макроскопическую трещину.

По-видимому, этим механизмом можно объяснить особенности поведения НК при растяжении [460]: с увеличением кон-

центрации ММТ модуль растет, но предел прочности спадает. Вместе с тем, при 2,5 мас. % коэффициенты K_{1c} и G_{1c} достигают максимальной величины. Очевидно, что с ростом концентрации НЧ, с одной стороны, растет доля межфазного слоя НЧ-матрица, ведущая к увеличению модуля, с другой, – растет количество слоев между НЧ, что ослабляет композит, но способствует образованию микротрещин.

При использовании УНТ доминирующими механизмами повышения прочности являются их вытягивание (pull-out) и перекрытие (bridging) трещин [461]. Когда трещина открывается, энергия рассеивается за счет трения при вытягивании трубки из эпоксидной матрицы. Это замедляет распространение трещин. Прочность на разрыв также может быть повышена за счет использования УНТ, которые перекрывают трещину и препятствуют ее раскрытию. Аналогичные механизмы ужесточения наблюдались для НК с графеном.

В многослойных НЧ трение монотонно уменьшается по мере увеличения числа слоев [462]. Поскольку легкий сдвиг между слоями снижает эффективность переноса напряжений и, следовательно, уровень армирования в композитах, представляется, что однослойный графен может быть оптимальной формой материала для армирования в НК.

Иллюстрацией к этому выводу служат результаты работы [463], представленные на рис. 35.

В этом исследовании было изучено влияние графеновых наноллистов и графитовых нанопластинок на механические свойства эпоксидных НК. Толщина НЧ графена 6–8, графита – 20–30 нм, то есть количество слоев во втором много больше, чем в первом. Как видно, НЧ графена по сравнению с графитовыми оказывают более сильное воздействие на модуль Юнга и прочность на разрыв эпоксидных НК. В отличие от предыдущего рисунка, где образцы имели одинаковую толщину и разные аспектные отношения, здесь при сравнимых величинах χ существенная разница по толщине. Поэтому такое различие относительно влияния раз-

мера НЧ на модуль и сходство в случае прочности (НЧ графена по размеру много меньше графитовых).

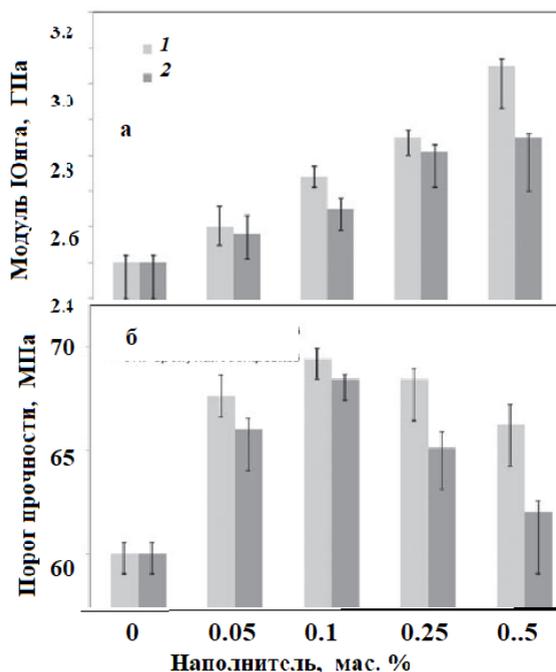


Рис. 35. Зависимость модуля Юнга (а) и предела прочности (б) эпоксидных НК от концентрации НЧ графена (1) и графита (2) [463]

Окись графена (ОГ) обладает химически активной поверхностью благодаря наличию гидроксильных, карбоксильных, карбонильных, эпоксидных групп [464]. Это обстоятельство позволяет рассчитывать на ее армирующую способность. Кроме того, ОГ можно функционализировать за счет реакций указанных групп. В работе [465] окись графена модифицировали при помощи 3-глицидоксипропилтриметоксисилана, в работе [466] использовали ДГЭБА. В табл. 12 представлены данные по механическим свойствам эпоксидной матрицы и соответствующих композитов.

Механические свойства эпоксидных нанокompозитов
с модифицированными ОГ [465, 466]

Материал	Концентрация, мас. %	E , ГПа	σ , МПа	ϵ , %	K_{IC} , МПа·м ^{1/2}
Матрица	0	3,15	53	3,75	0,50
Окись графена	0,10	3,27	72	4,23	0,59
	0,25	3,32	68	3,85	0,63
	0,50	3,36	65	3,51	0,63
Функционализованная ДГЭБА окись графена	0,10	3,35	95	6,45	0,68
	0,25	3,56	93	6,32	0,71
	0,50	3,67	85	5,86	0,67
Функционализованная силаном окись графена	0,10	3,32	81	–	0,69
	0,25	3,46	79	–	–
	0,50	3,60	72	–	–

Видно, что эпоксидный полимер становится жестким после добавления ОГ, причем функционализация последнего усиливает эффект. Использовали низкую концентрацию добавки. С ее увеличением модуль растет, но прочность падает, коррелируя с уменьшением разрывного удлинения (для сравнения см. табл. 10).

Y. Ni с соавторами [467] смогли преодолеть эту тенденцию, создав трехмерный каркас из пластин ОГ. Водный раствор полиамидамина (дендример) смешивали с суспензией ОГ в массовом соотношении 1:1. Эту смесь быстро замораживали в жидком азоте и подвергали сублимационной сушке. Нагревание при 150°C полученного пористого тела приводит к амидированию и восстановлению ОГ. В результате был сформирован трехмерный графеновый продукт 3ДГ с величиной удельной поверхности ~200 м²/г, который был использован для армирования эпоксидной матрицы.

На рис. 36 приведены кривые растяжения матрицы и эпоксидного НК с ОГ и 3ДГ. Модуль и прочность композитов (кривые 2–4) выше, чем у матрицы (кривая 1), а предельное удлинение ниже. В случае ОГ как наполнителя механические показатели лучше при 0,1% кривая 3); их понижение при 0,2% (кривая 2) соответствует отмеченной выше тенденции. Самые высокие показатели у композита с наполнителем 3ДГ при концентрации 0,2% (кривая 4).

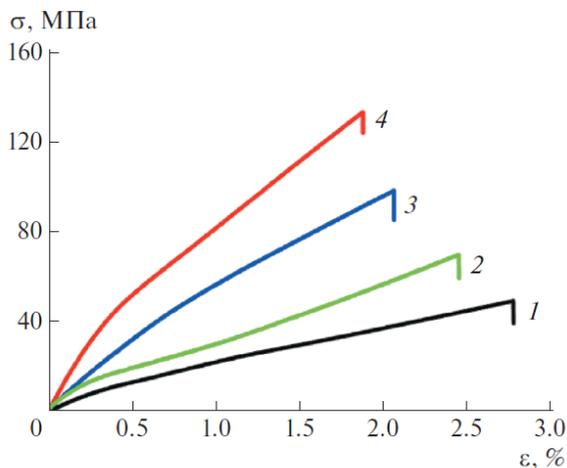


Рис. 36. Кривые растяжения матрицы (1) и эпоксидных нанокompозитов с ОГ (2, 3) и с 3ДГ (4). Концентрация 0,2 (2, 4) и 0,1 мас. % (3) [467]

В работе [468] показано, что оптимальные механические свойства (предел прочности при растяжении и изгибе, прочность при ударе и трещиностойкость) эпоксидного НК с добавками ММТ получены для 3 мас. % и соответствует увеличению этих характеристик по сравнению с матричными на 41, 20, 95 и 19%. Такой результат был объяснен и подтвержден рентгенографически расслоением ММТ.

Аналогичные результаты получили М. Wang с соавторами [469]: модуль упругости, предел прочности и удлинение при разрыве, а также K_{1c} эпоксидного НК имеют максимальные значения

при концентрации ММТ, равной 1 мас. %, превышая показатели матрицы на 5, 38, 64 и 93% соответственно.

Согласно работе [470] добавка 3 мас. % НЧ ММТ, SiO₂ или их смеси (1 к 1 по массе) по-разному воздействует на механические свойства эпоксидного НК (табл. 13).

Таблица 13

Механические свойства эпоксидных НК с ММТ/SiO₂ [470].

Материал	σ , МПа	ϵ , %	K_{1c} , МПа·м ^{1/2}
Матрица	58,2	0,49	0,52
Эпоксидный нанокompозит/SiO ₂	87,4	0,76	0,93
Эпоксидный нанокompозит/ММТ+SiO ₂	94,9	2,91	1,06
Эпоксидный нанокompозит/ММТ	87,4	3,70	0,56

Добавка SiO₂ значительно увеличивает трещиностойкость K_{1c} и прочность при растяжении σ , но предельное удлинение ϵ возрастает незначительно, что указывает на ужесточение матрицы. Включение ММТ, напротив, способствует повышению ϵ и σ , но незначительно увеличивает K_{1c} . Все указанные величины существенно возрастают в случае добавки смесевых НЧ ММТ + SiO₂. По-видимому, эффективность наполнителей различна из-за различия их формы.

Действительно, SiO₂ – сферические частицы, ММТ – пластины с аспектным отношением ~1000, смесевые же НЧ имеют сложную форму пластин с присоединенными к ним шарами. Если основным механизмом разрушения НК является распространение трещин путем отслоения матрицы от НЧ, то становится понятным синергетический эффект смесевого наполнителя, в котором весьма сложный профиль поверхности предопределяет удлинение пути развития трещины и увеличение энергии разрушения композита.

Д.К. Chouhan и др. [471] на примере оксида графена и лапонита провели сравнение эффективности углеродных и силикатных двумерных НЧ как усилителей эпоксидных НК.

Методом СЭМ было установлено, что НЧ достаточно хорошо диспергированы в эпоксидной матрице, хотя в обоих случаях имеются свидетельства наличия нескольких агломерированных доменов. Результаты по растяжению представлены на рис. 37. Как видно, оба наполнителя при растяжении усиливают полимер, но ОГ более эффективен. Одновременно на ~42 и ~34% увеличиваются прочность на изгиб и вязкость разрушения при 0,1 мас. % ОГ, а при той же концентрации лапонита показатели растут соответственно на ~25 и ~20%. То есть и по этим характеристикам ОГ превосходит лапонит.

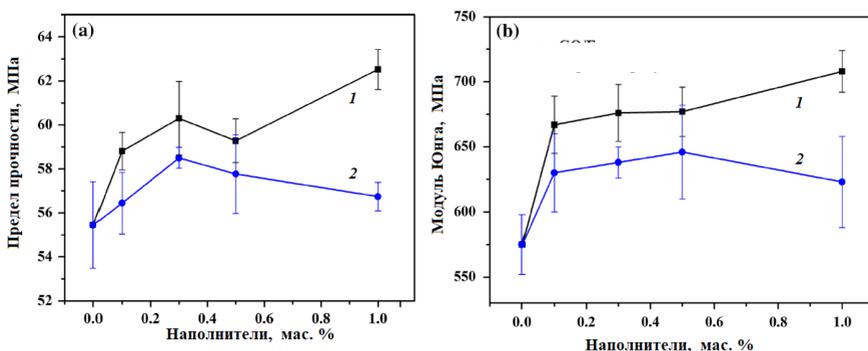


Рис. 37. Зависимость предела прочности (а) и модуля Юнга (б) НК от концентрации НЧ оксида графена (1) и лапонита (2) [471]

В отличие от графена слоистые дихалькогениды переходных металлов, такие как MoS_2 , WS_2 , MoSe_2 , MoTe_2 , TaSe_2 , NbSe_2 , NiTe_2 , а также BN и Bi_2Te_3 являются полупроводниками с высокой шириной запрещенной зоны и не придают существенной электропроводности эпоксидной матрице. Путем расслоения из них удаётся создать двумерные НЧ [3, 159] и использовать для синтеза НК [160]. Для многих применений важно улучшить механические свойства, сохраняя при этом электроизоляционные свойства и высокую диэлектрическую проницаемость полимерного материала. Так, испытания на растяжение и раз-

рушение показали, что НК MoS_2 (размером 400-500 и толщиной 5-10 нм) весьма эффективны для улучшения механических свойств эпоксидных НК при очень низких концентрациях (ниже 0,2 мас. %) [161].

Несмотря на значительный объем уже предпринятых исследований по различным аспектам свойств эпоксидно-глинистых и эпоксидно-графеновых НК, для понимания сложных взаимосвязей структура-свойство все еще требуется много работы [472, 473].

3.2.1.3. Нуль- и трехмерные наночастицы

Наноалмазы (НА) благодаря своей превосходной твердости и модулю Юнга в сочетании с их огромной площадью поверхности имеют большой потенциал для механического усиления полимерных матриц. Тем не менее, невозможно полностью использовать эти свойства в композитах. Основными причинами являются плохая дисперсность, агломерация и слабая межфазная граница НА-матрица. Выход находят в функционализации поверхности НА, обеспечивающей повышение дисперсности и усиление межфазного взаимодействия [118, 120, 474].

М. Khan и др. [475] получили НА с привитыми карбоксильной и амидной группами. Механические свойства НК как на растяжение (рис. 38), так и на изгиб значительно повысились при достаточно низком наполнении: максимальный эффект достигнут при 0,2 мас. %.

В работе [394] получен следующий эффект функционализации. Максимальная вязкость разрушения эпоксидного НК K_{Ic} составила $0,97 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ при 10 мас. % НА с поверхностными группами $-\text{OH}$ и $-\text{COOH}$, что в два раза выше, чем у исходного полимера. Максимальное значение энергии разрушения растет втрое ($193 \text{ Дж}\cdot\text{м}^{-2}$).

Функционализация НА амином [396, 476, 477] ведет к тому, что они наравне с бис-*n*-аминоциклогексилметаном участвуют в отверждении ДГЭБА. В результате композиты с 25 об. % НА при

соблюдении стехиометрии показали беспрецедентное увеличение по сравнению с эпоксидной матрицей модуля Юнга (до 470%) и твердости (до 300%).

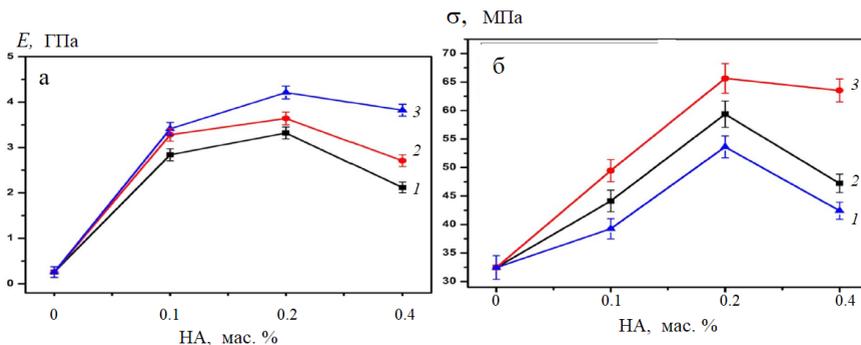


Рис. 38. Модуль Юнга (а) и предел прочности (б) эпоксидных НК, содержащих различные концентрации НА исходных (1), обработанных кислотой (2) и с амидными группами (3) [475]

Фуллерен как нанонаполнитель эпоксидных НК интересен тем, что в отличие других углеродных ингредиентов, УНТ и графена, он трехмерен и его аспектное отношение равно единице. Работ, в которых рассмотрены свойства эпоксидных НК с фуллереновым наполнителем, немного [303, 305, 396, 397, 478–481]. Но во всех отмечается такая особенность: модуль слабо чувствует наполнение (рис. 39а), но даже при низких концентрациях фуллерена заметно растут прочностные свойства композита (рис. 39б).

В случае эпоксидных НК основными путями противодействия разрушению являются введение в матрицу частиц, которые могли бы действовать как тяги, связывающие берега трещины, и удлинение пути развития трещины за счет ветвления, вызванного встречей с НЧ, и/или при ее распространении путем отслоения матрицы [484]. Частицы фуллерена отвечают требованиям этих механизмов благодаря высокой энергии взаимодействия с фрагментами цепей эпоксидной матрицы и большой численной

концентрации. В случае взаимодействия трещины с препятствиями ее развитие происходит устойчиво, без разрушения тела в значительном диапазоне изменения нагрузки.

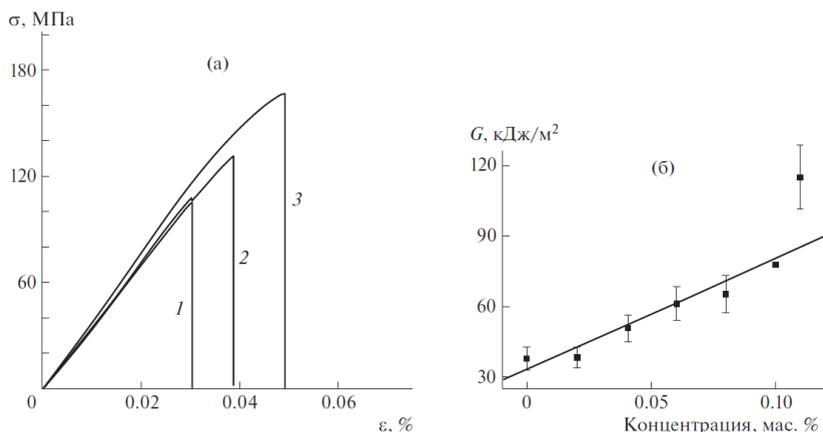


Рис. 39. Кривые растяжения матрицы и эпоксидного нанокompозита (а), а также зависимость ударной прочности эпоксидного нанокompозита от концентрации фуллерена (б). а: концентрация фуллерена 0 (1), 0,04 (2) и 0,1 мас. % (3) [479]

На рисунке 40 представлены результаты работы М. Рафее и др. [396] по изучению зависимости механических свойств НК от концентрации фуллерена. Рисунок показывает, что по сравнению с базовой эпоксидной смолой фуллерен-эпоксидные НК с 0,1, 0,5 и 1 мас. % наполнения показывают увеличение разрывных характеристик, модуля (E) и предела прочности (σ). Вместе с тем растут вязкость разрушения (K_{Ic}) соответственно на 24, 33 и 52%, энергия разрушения (G_{Ic}) увеличивается на 47, 58 и 93%.

Как показано методом диэлектрической релаксации, фуллерен препятствует молекулярным движениям в эпоксидных композитах. Уменьшение энергии активации процесса β -релаксации указывает на соответствующее увеличение диссипации энергии в полимерной матрице. Кроме того, снижение энергии актива-

ции приводит к увеличению подвижности НЧ и, таким образом, усиливает другие механизмы ударной вязкости НК, такие как отслоение и отрыв НЧ [480].

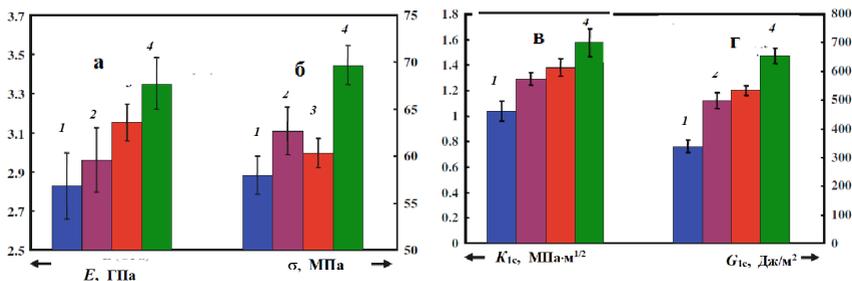


Рис. 40. Зависимость механических свойств НК от концентрации фуллерена: модуль Юнга (а), предел прочности (б), вязкость разрушения (в) и энергия разрушения (г). Концентрация фуллерена 0 (1), 0,1 (2), 0,5 (3) и 1 мас. % (4) [396]

Результаты ДМА (динамический модуль E' как функция концентрации) показывают, что плотность поперечных связей в эпоксидных НК изменяется с добавлением аминированных фуллеренов [305]. Предполагается, что эпоксидная смола реагирует с амино- или гидроксильными группами производных фуллерена в процессе отверждения (схема 1, глава 2, часть II), меняя стехиометрическое отношение эпоксид/амин).

А.О. Okonkwo и др. [482] усилили ДГЭБА 1%-ной массовой долей побочного продукта синтеза фуллеренов C_{60} и C_{70} – НЧ сажи размером ~40 нм. Модуль и твердость НК увеличились на 49% и 94% относительно эпоксидной матрицы.

Способность фуллеренов улучшать механические свойства эпоксидных полимеров выше, чем у других форм нанонаполнителей. В не малой мере это обусловлено низкой плотностью фуллеренов (кристаллический $1,68 \text{ г/см}^3$), что позволяет получать высокие объемные концентрации при низких массовых. Так, заметное повышение механических показателей НК при наполнении их НЧ SiO_2 наблюдается при больших массовых долях (табл. 14).

Значения модуля E и вязкости разрушения K_{Ic} эпоксидных НК в зависимости от концентрации НЧ SiO_2 [483]

SiO_2 мас. %	E , ГПа	K_{Ic} , МПа·м ^{1/2}
0,0	2,96	0,51
4,0	3,20	0,68
7,8	3,42	0,79
14,8	3,60	0,83
20,2	3,85	0,88

Между тем определяющую роль играет именно объемное наполнение. Это отчетливо показывает рис. 41, где приведены данные [484] по модулю и прочности на изгиб для НЧ Al_2O_3 и TiO_2 , кардинально различающихся по размерам. Но в координатах 'свойство-объемная концентрация' получаются совпадающие кривые.

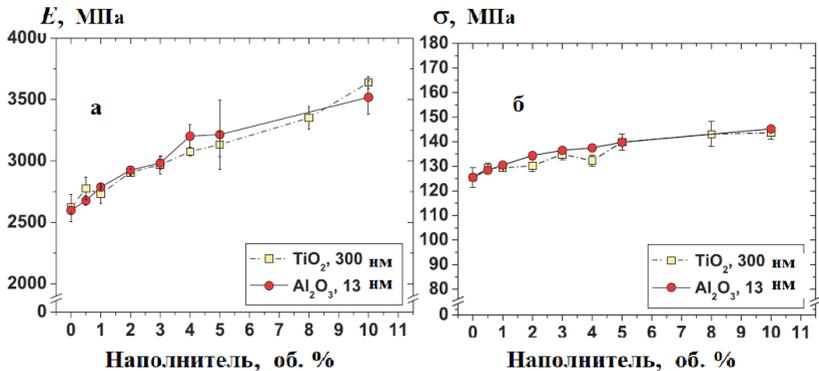


Рис. 41. Модуль изгиба (а) и прочность на изгиб (б) эпоксидных НК в зависимости от объемного содержания НЧ [484]

Как было сказано выше, металлсодержащие НЧ следует разделить по способу их формирования: приготовлены ли они пред-

варительно, смешаны со связующим и затем в их присутствии происходит отверждение, или они образуются *in situ* в ходе процесса формирования эпоксидных НК. В основном окислы металлов относятся к первому типу, металлы ко второму.

В зависимости от условий получения частицы окислов металлов характеризуются различными морфологией и размерами. Так, например, синтезированные в присутствии поверхностно-активных веществ триэтаноламина или мочевины НЧ окислов железа Fe_3O_4 имели полигональную или продолговатую форму и средние размеры ~ 18 или ~ 39 нм [485]. Соответственно свойства эпоксидных НК, наполненных этими частицами, различались.

На рис. 42 представлены кривые растяжения образцов эпоксидной матрицы (кривая 1) и эпоксидных НК с 1 мас. % наночастиц Fe_3O_4 полигональной (кривые 2 и 3) и продолговатой (кривая 4) формы, причем последние две (3 и 4) были обработаны 3-аминопропилтриметоксисиланом.

Из приведенных данных следует, что наполнители заметно не изменяют структуру полимера, поскольку величина модуля практически одна и та же у матрицы и у композитов. Вместе с тем существенно растет прочность, причем обработка аminosиланом способствует этому (ср. кривые 2 и 3). НЧ продолговатой формы более эффективно упрочняют композит, чем полигональные (ср. кривые 3 и 4). В том же порядке меняется величина трещиностойкости K_{Ic} : 0,11; 0,43; 0,62 и 0,89 МПа·м^{1/2}.

Эффективность функционализации НЧ окислов металлов подтверждается данными работы [486], в которой частицы Fe_2O_3 кубической формы и размером ~ 40 нм обрабатывали 3-аминопропилтриметоксисиланом. Результаты приведены в табл. 15. Как видно, прочность композитов по сравнению с матрицей растет. Однако увеличение трещиностойкости обеспечивают только функционализированные НЧ.

К металлсодержащим НЧ относятся также квантовые точки (КТ), высокодисперсные частицы полупроводников диаметром 1–30 нм. Независимо от того, в каких устройствах они применя-

ются, в эпоксидных НК важным фактором является их диспергируемость и совместимость с полимером [154].

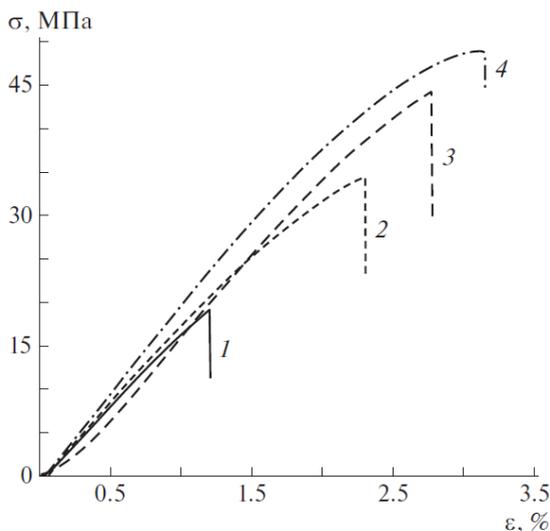


Рис. 42. Кривые растяжения матрицы (1) и эпоксидного НК с наночастицами Fe_3O_4 полигональной (2, 3) и продолговатой (4) формы, обработанные 3-аминопропилтриметоксисиланом (3, 4) [485]

Решению этой задачи посвящена работа [487], в которой перед включением в эпоксидную матрицу НЧ CdSe обрабатывали олеиновой кислотой. Полученные НК приобретали бóльшую деформируемость. Деформация растяжения композитов с 0,1 мас. % наполнителя по сравнению с исходным эпоксидным полимером увеличивается соответственно на 20% в случае необработанных и на 43,8% для модифицированных НЧ. В последнем случае НК проявляет свойство текучести. Испытания на удар подтверждают аналогичную тенденцию. Ударная вязкость эпоксидного НК с обработанными КТ достигает 7,42 кДж/м², что на 24,1% выше, чем у первичного эпоксидного полимера и 13,8% выше, чем у НК с немодифицированными CdSe.

Углеродные квантовые точки (УКТ) представляют собой особый класс флуоресцентных материалов в качестве привлекательной альтернативы традиционным полупроводниковым нанокристаллам благодаря превосходным свойствам, таким как устойчивость к фотообесцвечиванию, химическая инертность, легкие способы функционализации, нетоксичность и водорастворимость. Наличие большого количества кислородсодержащих функциональных групп на их поверхности обеспечивает превосходную дисперсию в различных полимерных матрицах [488].

Таблица 15

Механические свойства эпоксидных НК с Fe_2O_3 [486]

Материал	Концентрация, мас. %	σ , МПа	K_{IC} , МПа·м ^{1/2}
Матрица	0	59,3	1,21
Эпоксидный нанокомпозит без Fe_2O_3	1	63,2	1,19
	2	67,8	1,16
Эпоксидный нанокомпозит, функционализированный Fe_2O_3	1	73,6	1,88
	2	78,3	2,06
	3	84,8	2,27
	4	89,1	2,49

В работе [489] рассмотрены УКТ со структурой графена толщиной порядка трех слоев и шириной около 10 нм. Включение 2,5 мас. % таких УКТ в эпоксидную матрицу приводит к увеличению ударной вязкости в 2,6 раза, прочности на разрыв в 2,25 раза, модуля Юнга в 1,89 раза. При 10 мас. % модуль растет в 2,53 раза, но прочность только в 1,38 раза за счет снижения предельной деформации в 1,84 раза по сравнению с чистым полимером.

Использование УКТ со структурой оксида графена, с размером 5-6 нм и толщиной в один слой показало беспрецедентный

рост механических свойств эпоксидных НК [490]. В таблице 16 показано, как меняются модуль (E), разрывные прочность (σ) и удлинение (ϵ), а также работа разрушения (w) при наполнении эпоксидной матрицы 0,1 мас. % окиси графена (толщина в 1 слой, размером более 200 нм) и УКТ.

Таблица 16

Механические свойства эпоксидных НК с ОГ и УКТ [490].

Материал	E , ГПа	σ , МПа	ϵ , %	w , мДж
Эпоксид	3,26	55	1,7	31
НК с ОГ	2,69	73	3,0	89
НК с УКТ	3,63	125	5,2	242

Примером эпоксидных НК с наполнителями, формирующимися *in situ*, может служить работа [368], в которой рассматривали зависимости модуля Юнга, разрывных прочности и удлинения от концентрации прекурсора, миристата серебра (AgМу). Как видно (рис. 43), в пределах разброса закономерности свидетельствуют о росте жесткости композита. Такие изменения механических свойств могут являться следствием антипластификации эпоксидной матрицы добавками AgМу при синтезе *in situ* НЧ Ag.

В противоположность этому в работе [491] было обнаружено, что увеличение прочности при разрыве и модуля Юнга в 1,8 и 1,5 раз соответственно достигается при малых значениях концентрации AgМу (~0,1 мас. %) за счет формирования НЧ с узким распределением по размеру, порядка 10 нм.

Возможно, различие в результатах обусловлено особенностями механизмов отверждения: в первом случае поликонденсация, во втором – анионная полимеризация. Соответственно меняются структура матрицы (температура стеклования первых НК 128–130°C, вторых – 98–100), кинетика образования и функция распределения НЧ по размеру.

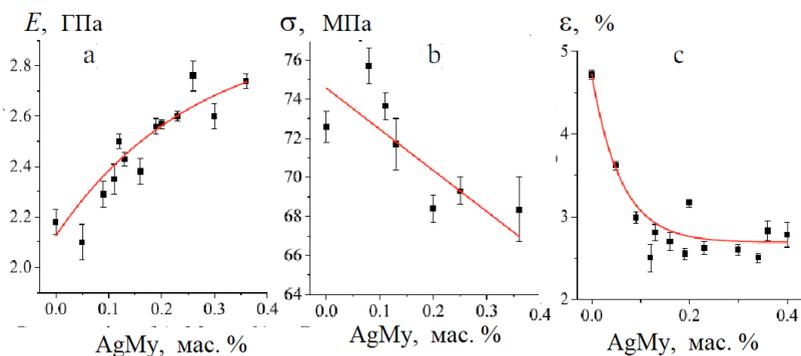


Рис. 43. Зависимости модуля упругости (а), предела прочности при растяжении (b) и относительного удлинения при разрыве (с) НК от концентрации AgMy [368]

3.2.1.4. Композиты с наполнителями двух типов: синергетический эффект

Синергетический эффект свойств конечного композита может быть достигнут за счет включения двух типов нанокремниевых наполнителей, каждый из которых по-разному взаимодействует с матрицей [394].

В [492] исследовано влияние соотношений УНТ:графен на механические свойства гибридных композитов. На рисунке 44 показаны результаты испытаний на изгиб.

Как видно, для всех соотношений УНТ/графен выполняется простой закон смешения. Исключение составляет состав 0,8:0,2, показывающий значительное превышение показателей – модуля и прочности.

Аналогичные результаты были получены при испытаниях на сдвиг со скоростью 5 с^{-1} :

Образец	Эпоксид	НК с УНТ	НК с графеном	НК с бинарным составом 0,8:0,2
Напряжение сдвига, Па	2,74	4,03	2,98	4,35

Авторы работы [492] объясняют этот синергизм тем фактом, что в этом случае гибридный наполнитель образует более прочную сет-

ку НЧ: двумерные графеновые нанопластинки интеркалируются между одномерными нанотрубками, что приводит к образованию трехмерной сетки наполнителя, способствующей улучшению механических свойств. Существует альтернативная точка зрения [493, 494]: добавление УНТ в качестве второго наполнителя улучшает дисперсность наполнителя, поскольку длинные одномерные частицы создают мосты между собой и отдельными листами графена. Но в любом случае дисперсность наполнителя увеличивается.

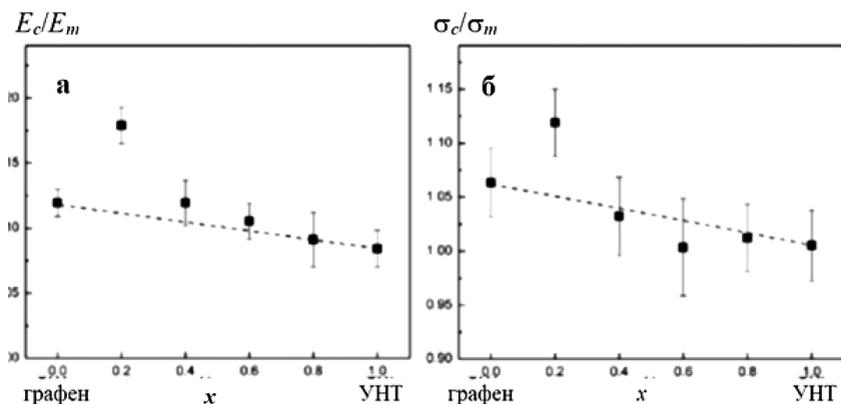


Рис. 44. Зависимости относительных величин изгибных модуля упругости (а) и прочности (б) эпоксидных НК с фиксированной концентрацией наполнителя 0,1 мас. % от состава – доли графена x ; пунктирная линия показывает правило смешения. E_m и σ_m относятся к матрице [492]

Еще одним фактором, определяющим синергетический эффект, является усиление межфазного взаимодействия эпоксидной матрицы с наполнителем [495]. С увеличением напряжения НЧ графена могут вращаться, а ориентация и выравнивание УНТ приводит к перестройке сетки графен-УНТ; это замедлит появление микротрещин и поглотит больше энергии в процессе перестройки. Вышеупомянутые факторы ответственны за повышение вязкости разрушения и прочности на сдвиг. Это так-

же может в определенной степени ослабить концентрацию напряжений [496]. Все эти факторы могут объяснить повышение ударной вязкости и деформации разрушения НК с наполнителем УНТ + графен.

Совместное влияние МСУНТ и наноалмаза на механические свойства гибридных НК с эпоксидной матрицей было исследовано в работе [497]. Повышение механических свойств обусловлено однородным диспергированием НЧ и их прочной межфазной адгезией с эпоксидной матрицей.

Таким образом, синергетический усиливающий эффект показывает многообещающее будущее в получении высокоэффективных материалов на основе углеродных НЧ.

3.2.2. Электрофизические свойства

3.2.2.1. Композиты с углеродными наночастицами

УНТ и графен являются анизодиаметрическими частицами, поэтому электропроводность полимерных композиционных материалов будет определяться их аспектным отношением, характером ориентации и степенью дисперсности. От этого зависит величина порога перколяции (см. выше, раздел 3.1.2).

Электронные, а значит, и электропроводящие свойства УНТ зависят от их хиральности. Последняя возникает в процессе синтеза и характеризует способ сворачивания графеновой плоскости в цилиндр. С хиральностью связаны диаметр и спиральность трубки. Предельные случаи имеют конфигурации зигзага и кресла. Первая структура полностью симметричная (нулевая спиральность), вторая – спиральная под углом 30°.

Однослойные УНТ со структурой типа зигзаг являются полупроводниками, структура типа кресло электропроводящая. МСУНТ – всегда проводники. Макроскопические образцы ОСУНТ в виде хаотически расположенных жгутов проявляют проводимость до 10^3 См/см. Однако удельное сопротивление сис-

темы определяется не столько свойствами УНТ, сколько контактами между ними, т.е. лимитирующая стадия проводимости протекает по прыжковому механизму [34, 35].

Носители заряда графена ведут себя как безмассовые релятивистские частицы (фермионы Дирака). Высокая электронная проводимость в одном слое обусловлена высоким качеством его кристаллической решетки, т.е. низкой концентрацией различного типа дефектов, которые действуют как центры рассеяния и ингибируют перенос заряда путем ограничения длины свободного пробега электрона [84, 498]. Хотя графен по сравнению с МСУНТ имеет более высокую электропроводность ($\sim 10^6$ См/см vs $\sim 10^5$), порог перколяции последних в полимерных композитах, как правило, ниже (рис. 45).

Обычно электропроводность композитов изучают путем анализа концентрационных и температурных зависимостей проводимости на постоянном токе σ_{dc} (DC-измерения) и действительной части комплексной проводимости на переменном токе σ_{ac} (АС-измерения). Примером первого подхода могут служить данные работы [499] (рис. 45). Второй реализован А. Vavouliotis с соавторами [500] при изучении электропроводности эпоксидных НК, в которых в качестве НЧ использовали МСУНТ. Результаты приведены на рис. 46.

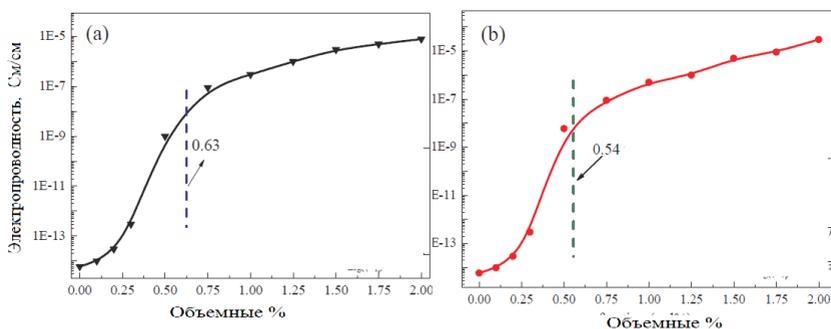


Рис. 45. Концентрационная зависимость DC-электропроводности НК с графеном (а) и МСУНТ (б). Цифры на графиках – порог перколяции, об. % [499]

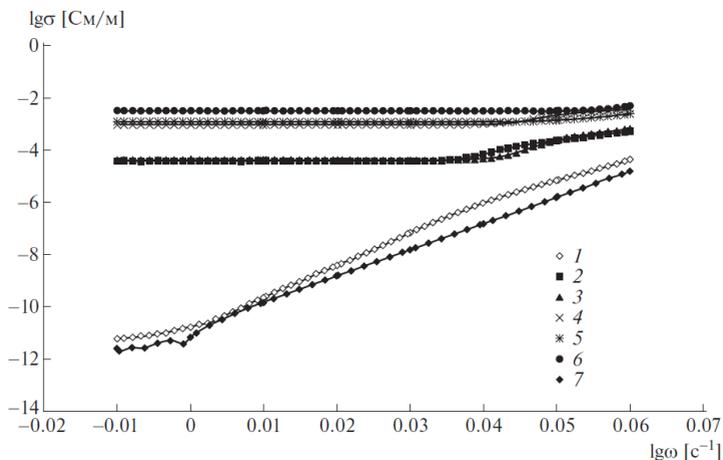


Рис. 46. Зависимость АС-электропроводности НК от частоты.
 Концентрации МСУНТ 0,1 (1), 0,3(2), 0,5 (3), 0,6 (4), 0,8 (5) и 1,0 мас. % (6);
 7 – матрица [500]

Видно, что σ_{ac} зависит от частоты и содержания МСУНТ и растет почти на 10 порядков с их увеличением. Кривые АС-проводимости матрицы и образца с самой низкой концентрацией почти совпадают и демонстрируют степенную зависимость σ_{ac} от ω . В низкочастотном диапазоне наблюдается резкое увеличение проводимости (до восьми порядков) между образцами с 0,1 и 0,3 мас. % МСУНТ. НК с концентрацией равной или выше 0,3% демонстрируют широкое плато, так называемой, кажущейся ДС-проводимости. Очевидно, что тут имеет место явное проявление порога перколяции.

На основе данных по ДС-проводимости по уравнению (14) были вычислены критическое значение концентрации МСУНТ $\varphi_c = 0,089$ мас. % и критический показатель $\beta=2,574$. АС-проводимость дала следующий результат: $\varphi_c=0,098$ мас. %, $\beta=3,204$.

По-видимому, это различие обусловлено разницей в механизмах проводимости. ДС-проводимость определяется путем преодоления энергетических барьеров между благоприятны-

ми проводящими участками внутри материала и образованием непрерывного пути протекания между электродами. Носители заряда вынуждены мигрировать на большие расстояния. Кроме того, при АС-проводимости увеличение частоты ведет к уменьшению среднего смещения носителей тока и росту σ_{ac} , так как достигается лучшее использование проводящих частиц. Повышается вероятность прыжковой проводимости между последними, и проводимость включает вклады как непрерывного пути, так и существующих тупиковых ветвей. Таким образом, при АС-измерениях устраняются и/или уменьшаются любые контактные сопротивления на всех масштабных уровнях взаимодействия (от макроэлектродов образца до нанотрубка–нанотрубка).

Как установлено в работе [501], в эпоксидных НК с ОСУНТ φ_c около 0,015 мас. %, в случае смеси УНТ – около 0,0225.

В работе Е.Н. Гојну и др. [502] проведено изучение влияния типа и функционализации УНТ на АС-проводимость НК (рис. 47).

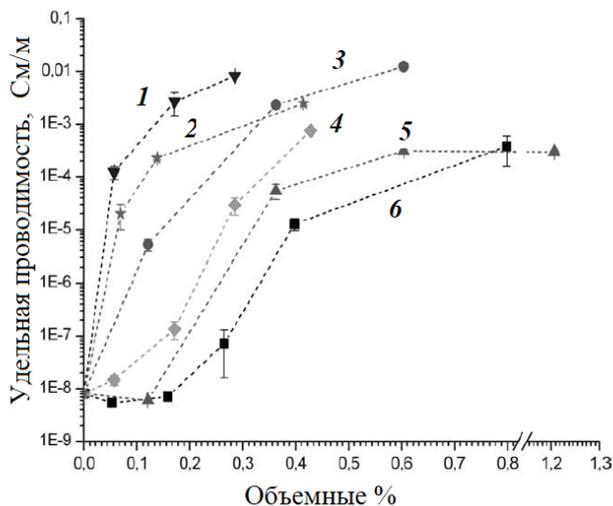


Рис. 47. Концентрационная зависимость АС-электропроводности НК с МСУНТ (1), ОСУНТ (2), ДСУНТ (3), (4) и (5) – соответственно МСУНТ и ДСУНТ, функционализированные амином, и НЧ углерода (6) [502]

Как видно, наименьший порог перколяции, выраженный в объемных концентрациях, относится к МСУНТ. Далее следует ОСУНТ, затем ДСУНТ, и ещё большее значение φ_c для несущих аминокруппы МСУНТ и ДСУНТ. В массовых единицах кривые МСУНТ и ОСУНТ меняются местами: наименьший порог перколяции принадлежит НЧ последних. Это связано с разницей в удельных массах: их значения для одно-, дву- и многослойных УНТ равны, соответственно, 0,86, 0,98 и 2,09 г/см³ [502]. Отметим, что физический смысл имеет именно объемное значение порога перколяции.

По-видимому, в рассматриваемом случае определяющее значение имеет аспектное отношение. Для выше указанного ряда χ составляет: > 5000, ~3500 и ~3500, однако удельная площадь поверхности в последней намного больше всех предыдущих; для НЧ углерода $\chi=1$.

Введение функциональных групп в сопряженную π -электронную систему УНТ сочетается с образованием sp^3 -атомов углерода. С точки зрения электронной проводимости эти sp^3 -углеродные атомы можно рассматривать как дефекты, снижающие максимальную проводимость нанотрубки.

При больших концентрациях проводимость композиционного материала будет определяться электронными свойствами УНТ. Но если многослойные нанотрубки являются проводящими, то некоторая доля однослойных – полупроводники. Поэтому при равных концентрациях НК с ОСУНТ будут обладать меньшей электропроводностью, чем с МСУНТ.

Включение в полимерную среду проводящих НЧ радикально изменяет ее диэлектрические показатели, которые в переменном электрическом поле характеризуются комплексной диэлектрической константой ϵ^* , или проницаемостью

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'',$$

где ϵ' и ϵ'' – действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости. Первая представляет собой компоненту поляриза-

ции, изменяющуюся в фазе с переменным полем, вторая – вклад в поляризацию со сдвигом фаз $\pi/2$ относительно поля и характеризует диэлектрические потери.

В работе [503] показано, что зависимость $\epsilon'(\varphi)$ описывается тем же соотношением, что и электрическое сопротивление, а именно, уравнением (14): $\varphi_c=0,6$ мас. %, $\beta=3,7$. Величина ϵ'' повышается до критической концентрации, а затем снижается. К растущей ветви зависимости $\epsilon''(\varphi)$ применимо уравнение (14а): $\nu=0,47$. Диэлектрическая проницаемость увеличивается с 3,5 для чистой эпоксидной смолы до 5,5 для НК с 1 мас. % МСУНТ.

M. Trihotri и др. [504] доказали, что в таких НК проводимость осуществляется за счет туннелирования электронов.

Электрические свойства графена определяются тем, что уровень Ферми в легированном графене находится в точке Дирака, где достигаются минимальные значения проводимости [505]. Добавляя легирующие примеси свободных носителей заряда, электрические свойства графена можно улучшить, а проводимость увеличивается линейно с увеличением плотности носителей заряда. Например, бор в качестве легирующей примеси может вносить в лист графена $\sim 0,5$ носителя на один допант [506]. Пленки графена, легированного бором, содержат большое количество дефектов Стоун-Уэльса, создающие локальный электронный резонанс и вызывающие электронное рассеяние, но не приводящие к электронному легированию графеновой пленки.

При добавлении небольшого количества фуллерена C_{60} в эпоксидную смолу ДС-проводимость композитов значительно снижается и достигает минимума, составляющего 20 % от исходной, при 0.01–0.02 мас. %. Фуллерен, аккумулируя заряд на своей поверхности под действием постоянного напряжения, ограничивает подвижность носителей заряда внутри материала и таким образом подавляет накопление заряда на поверхности изолятора [507].

Как и на механических свойствах, синергизм проявляется в электропроводимости [494]. Авторы считают, что добавление УНТ существенно влияет на диспергирование НЧ графена и аг-

регатное их состояние в матрице. К тому же небольшое количество УНТ в композите графен/эпоксид увеличивает адгезию и совместимость бинарным наполнителем и эпоксидной матрицей.

Как показано L. Yüеидр. [492], при отношении графен:МСУНТ = 0,2:0,8 проводимость существенно увеличивается по сравнению с тем, что дает правило смешения (рис. 48б). Порог перколяции при этом соотношении также снижается (рис. 48а).

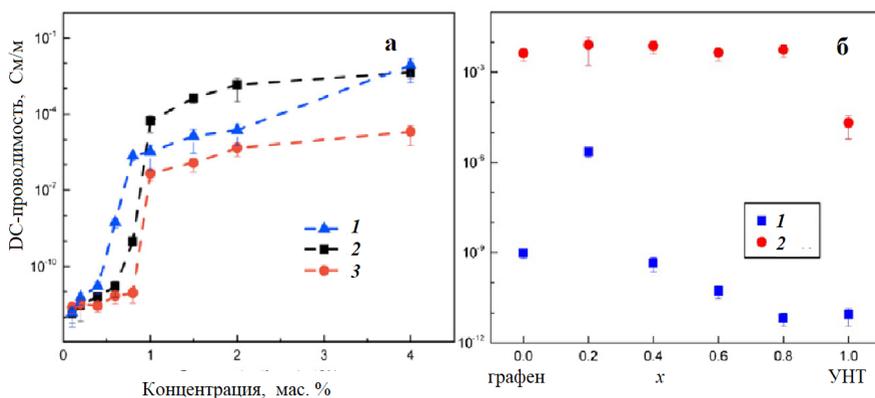


Рис. 48. (а) DC-электропроводность эпоксидных НК с наполнителями состава 0,8:0,2 УНТ к графену (1), УНТ (2) и графеном (3) в зависимости от концентрации наполнителя. (б) электропроводность композитных образцов с различным отношением $x = \text{графен}/(\text{графен} + \text{УНТ})$ при постоянных обихих концентрациях 0,8 (1) и 4,0 (2) мас.% [492]

По-видимому, такой состав наполнителя ведет к формированию оптимальной структуры проводящей сетки. Действительно, моделирование методом Монте-Карло порога перколяции НК с бинарными наполнителями, состоящих из одномерных и двумерных НЧ, проведенное в работе [508], указало на важную роль, которую играют состав и аспектные отношения обоих компонентов в образовании перемычек между ними.

3.2.2.2. Композиты с металлсодержащими наночастицами

Очевидно, что электрофизические свойства оксидных НК с металлсодержащими НЧ зависят от проводящей способности последних: проводник (Ag, Cu) или полупроводник (Al_2O_3 , ZnO). Если в первом случае наполнитель может придать композиту проводящие свойства, то во втором – только в большей или меньшей степени модифицировать диэлектрику.

П о л у п р о в о д н и к и

В. Tsonos с соавторами [509] методом диэлектрической релаксационной спектроскопии изучали оксидные НК с НЧ ZnO размером менее 100 нм. Данные по удельной проводимости приведены на рис. 49.

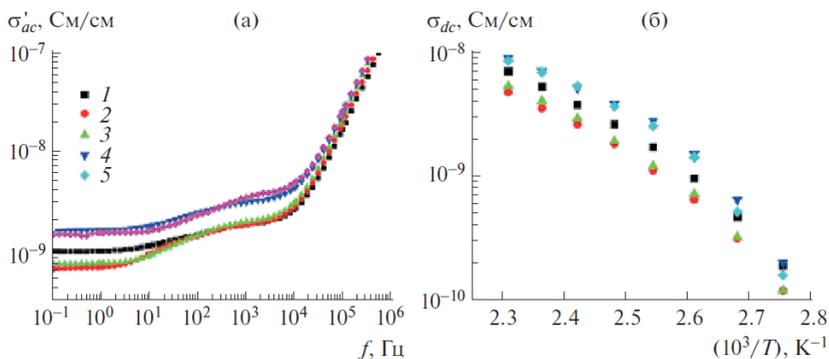


Рис. 49. Зависимости удельной проводимости оксидного НК с ZnO от частоты при 110°C (а) и σ_{dc} от температуры при частоте в 1 Гц (б).

Концентрация НЧ ZnO 0 (1), 3 (2), 7 (3), 10 (4) и 12 мас. % (5) [509]

Как следует из частотной зависимости (рис. 49а), все кривые при низких частотах демонстрируют наличие плато, что соответствует DC-проводимости σ_{dc} ; однако ее величина мала – 10^{-9} См/см. Это означает отсутствие сквозной проводимости, а компенсация приложенного поля происходит за счет ориентации диполей.

Поскольку кривые, относящиеся к матрице и композитам, радикально не различаются, ясно, что речь идет о диполях, принадлежащих полимерным цепям. НЧ, взаимодействуя с молекулярными фрагментами матрицы, облегчают (концентрация ZnO 10 и 12%) или затрудняют (3 и 7%) их ориентационную релаксацию. Данные рис. 496 подтверждают такой вывод.

Температурная зависимость ДС-проводимости описывается эмпирическим законом Фогеля–Фульчера–Таммана

$$\ln \sigma_{dc} \propto -\frac{B}{T - T_0} \quad (42)$$

(B и T_0 – эмпирические константы).

Обычно этим уравнением описывают динамику релаксации α -процесса полимеров. Константа T_0 , часто интерпретируемая как температура “статического замораживания” электрических диполей, или перехода в состояние дипольного стекла, на 30–60 К ниже T_g . Оба параметра, T_0 и B , связаны с так называемым силовым параметром D соотношением $D=B/T_0$. Параметр D обратно пропорционален величине хрупкости m , которая характеризует степень отклонения от аррениусовской зависимости

$$m = \left(\frac{\partial \lg \eta}{\partial (T_g / T)} \right)_{T=T_g}, \quad (43)$$

где η – вязкость.

Величина кинетического индекса хрупкости m зависит от меж- и внутримолекулярных взаимодействий в системе и является мерой связей, образующихся в процессе стеклования [510].

В табл. 17 приведены константы уравнения Фогеля–Фульчера–Таммана для изученных систем [509, 511]. Низкое значение D и соответственно большая величина m означает, что стеклование происходит в узком интервале температур вблизи T_g , что типично для полимеров.

Таким образом, тот факт, что параметр D практически “не чувствует” наличия НЧ в композите, подтверждает вывод об определяющем вкладе эпоксидной матрицы в электрофизические свойства эпоксидных НК.

В работе [512] методом широкополосной диэлектрической спектроскопии изучены электрофизические свойства эпоксидного композита с микрочастицами (менее 2 мкм) BaTiO_3 . Исследования показали, что мнимая часть M'' электрического модуля M^* , который определяется как обратная величина комплексной диэлектрической проницаемости по уравнению (39), зависит от содержания BaTiO_3 , причем максимум потерь монотонно уменьшается с концентрацией наполнителя.

$$M^* = \varepsilon^{*-1} = (\varepsilon' - i\varepsilon'')^{-1} = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} + i \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} = M' + iM'' \quad (44)$$

Таблица 17

Константы уравнения Фогеля–Фулчера–Таммана
для эпоксидных нанокompозитов с ZnO

Содержание ZnO , %	B , К	T_0 , К	D
0	714/754	268/263	2,7/2,9
2,9	600/700	279/268	2,2/2,6
4,8	-/675	-/271	-/2,5
6,5	699/611	274/274	2,6/2,3
9,1	712/608	274/278	2,6/2,2
10,7	612/550	276/281	2,2/2,0

Примечание. В числителе – по работе [509], в знаменателе – по работе [511].

Кривые $M''(f)$ проявляют пики, которые в порядке возрастания частоты могут быть отнесены к межфазной поляризации, известной также как максвелл-вагнеровский эффект, α -переходу (стеклование) и локальному β -переходу, который обычно свя-

зывают с перегруппировками полярных боковых групп полимерных цепей. На рис. 50 показаны температурная и концентрационная зависимости частот f_{\max} , относящихся к максимумам первых двух пиков.

Как видно, во всех системах α -переход описывается соотношением Фогеля–Фульчера–Таммана, тогда как межфазная поляризация подчиняется закону Аррениуса. Энергия активации процесса межфазной поляризации немного возрастает с увеличением содержания BaTiO_3 , но зависимость от концентрации наполнителя в обоих случаях весьма слабая. Заметим, что межфазная поляризация почти всегда присутствует в полимерах за счет различных добавок, пластификаторов и т.д. Параметр T_0 также увеличивается с содержанием наполнителя в соответствии с повышением температуры стеклования.

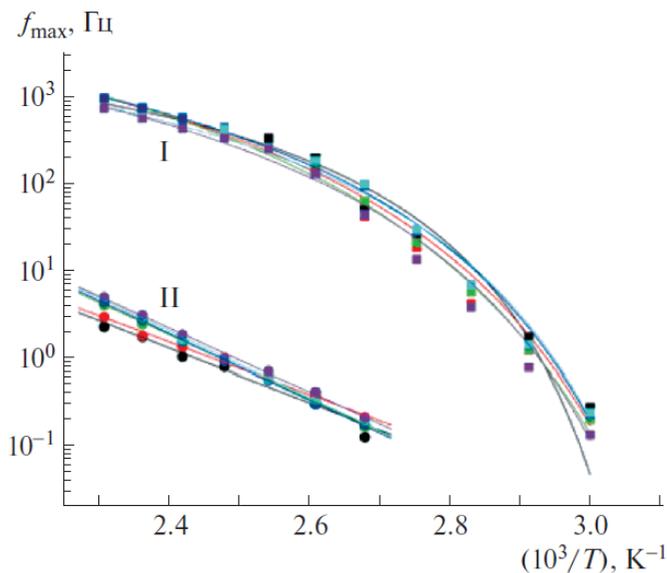


Рис. 50. Температурная и концентрационная зависимости f_{\max} , относящиеся к α -переходу (I) и эффекту межфазной поляризации (II). Концентрация BaTiO_3 варьируется от 0 до 13,6 об. % [512]

Таким образом, характер температурной и частотной зависимости M'' композитов подтверждает вывод об определяющем вкладе эпоксидной матрицы в электрофизические свойства эпоксидных НК. В работе S. Singha и M.T. Thomas [513] проведено сравнение эпоксидных НК с НЧ TiO_2 , Al_2O_3 и ZnO в качестве изоляторов. Наибольшую эффективность проявила TiO_2 , понизив DC-сопротивление матрицы с $7 \cdot 10^{17}$ до $\sim 2 \cdot 10^{17}$ Ом·см для композита с концентрацией 0,5 мас. %. Затем следует ZnO ($\sim 3 \cdot 10^{17}$, концентрация 0,5 мас. %) и, наконец, Al_2O_3 ($\sim 4 \cdot 10^{17}$, концентрация 5 мас. %). Влияние типа наполнителя на удельное DC-сопротивление НК не очень значительное. Вероятно, данное явление обусловлено введением частицами в композит избыточных свободных зарядов, наибольшим в случае TiO_2 .

Эти наполнители оказывают аналогичное влияние на AC-диэлектрическую прочность. Анализ вероятности пробоя проводили в терминах распределения Вейбула:

$$F(x) = 1 - \exp\left\{-\left(x/\lambda\right)^\beta\right\} \quad (45)$$

(параметры λ – масштаба и β – формы).

Наличие НЧ повышает вероятность пробоя, значительно снижая величину λ . Так, $\lambda=28,6$ кВ/мм при 0,5% ZnO , тогда как для матрицы $\lambda=52,3$. В случае Al_2O_3 параметр масштаба составляет 36–40 кВ/мм.

На рис. 51 приведены данные работы [514] по зависимости AC-диэлектрической прочности эпоксидных НК от концентрации и размера частиц ZnO . Если в области низких концентраций (менее 10%) размер НЧ практического значения не имеет, то при большом наполнении (более 10%) крупные частицы (~ 500 нм) снижают электрическую прочность много больше, чем мелкие (~ 65 нм).

Как показали Q. Wang и G. Chen [515], на AC-диэлектрическую прочность эпоксидных НК существенное влияние оказывает не только тип наполнителя, но и межфазный слой. Так, обработка НЧ SiO_2 силаном приводит к повышению λ от 140,1 (матрица) до 151,4 кВ/мм, тогда как для необработанных частиц $\lambda=130,5$ кВ/мм.

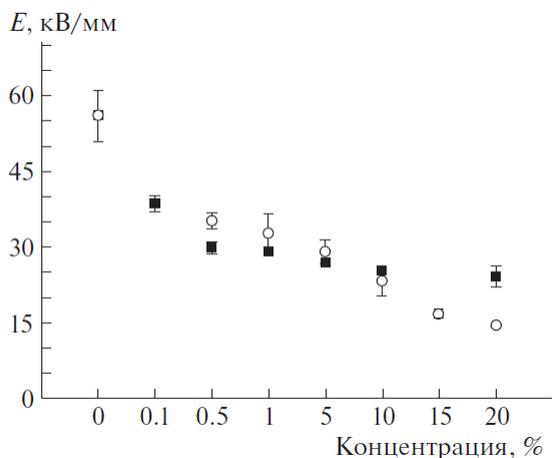


Рис. 51. Зависимость AC-диэлектрической прочности эпоксидного НК от концентрации частиц ZnO с размером 65 (темные точки) и 500 нм (светлые) [514]

Межфазный слой играет важную роль в определении свойств композитов. Однако при низкой концентрации НЧ его вклад бывает трудно уловить. Х. Huang с сотрудниками [516] с использованием широкополосной диэлектрической спектроскопии изучали высоконаполненные эпоксидные НК, содержащие 50 об. % НЧ BaTiO_3 с шестью видами поверхностной химии (рис. 52). Предполагалось, что в данном случае именно межфазные слои окажут решающее влияние на свойства композита.

В отличие от зависимости, например, приведенной на рис. 50, в данном случае выполняется закон Аррениуса. Это означает, что матрица себя не проявляет. Энергия активации E_a проводимости зависит от химической природы привитых к поверхности НЧ групп, т.е. от строения межфазного слоя. Наименьшей E_a обладают структуры, образованные при помощи амино- и эпоксигрупп, способных напрямую участвовать в формировании матричной сетки (прямые 3 и 4). По-видимому, это наиболее плотный слой. Подвижность полимерных цепей ограничена, и дипольный или

ориентационный вклад в поляризуемость будет минимальным. Самым подвижным молекулярным фрагментом, обеспечивающим высокую проводимость, обладает слой, полученный при участии сверхразветвленного ароматического полиамида. Ему же присуща наибольшая энергия активации (прямая 6).

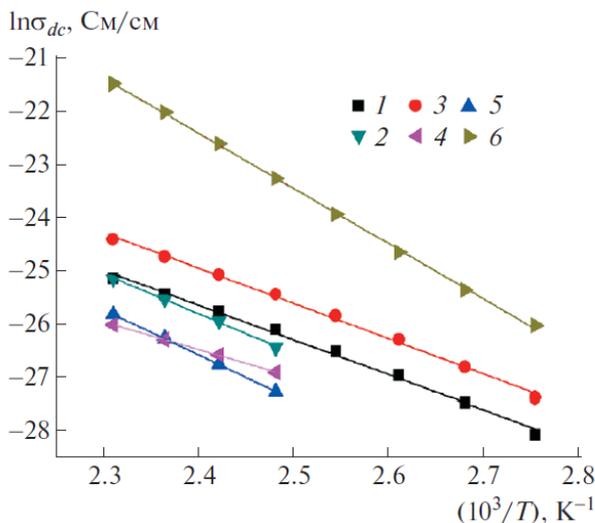


Рис. 52. Температурная зависимость DC-проводимости эпоксидного НК с НЧ BaTiO₃ без обработки (1) и с привитыми группами SH (2), OH (3), NH₂ (4), эпоксидной (5), а также сверхразветвленным ароматическим полиамидом (6) [516]

Пр о в о д н и к и

Среди проводящих металлических НЧ выделяются серебряные благодаря их отличной электропроводности. В работе [517] при получении эпоксидных НК использовали порошкообразный Ag с размером НЧ ~70 нм. Прямое измерение показало, что DC-проводимость описывается соотношением (14) при значениях $\varphi_c=1\%$ и $\beta=5$. Обычно $\varphi_c=15\%$, $\beta=2$ [518]. Такое расхождение авторы связывают с агрегацией НЧ в цепочечные структуры с боль-

шим аспектным отношением, вследствие чего порог перколяции снижается. Другим возможным объяснением служит укрупнение НЧ, а, как установлено в работе [518] (правда, на микрочастицах), это ведет к снижению величины φ_c .

Вместе с тем выполненные в работе [517] АС-измерения вступают в противоречие с приведенными выше результатами. На рис. 53 приведены данные по АС-проводимости. Как и в случае МСУНТ (рис. 45), при низких частотах и достаточно высоких концентрациях НЧ Аг кривые $\sigma_{ac}(f)$ перестают зависеть от частоты, знаменуя переход к σ_{dc} . Но, как видно, при концентрациях 2,2 и 3,3% нет даже намека на проявление такой тенденции. Четкий выход на плато относится к 8,3%. Следовательно, в данном случае $\varphi_c \cong 1\%$.

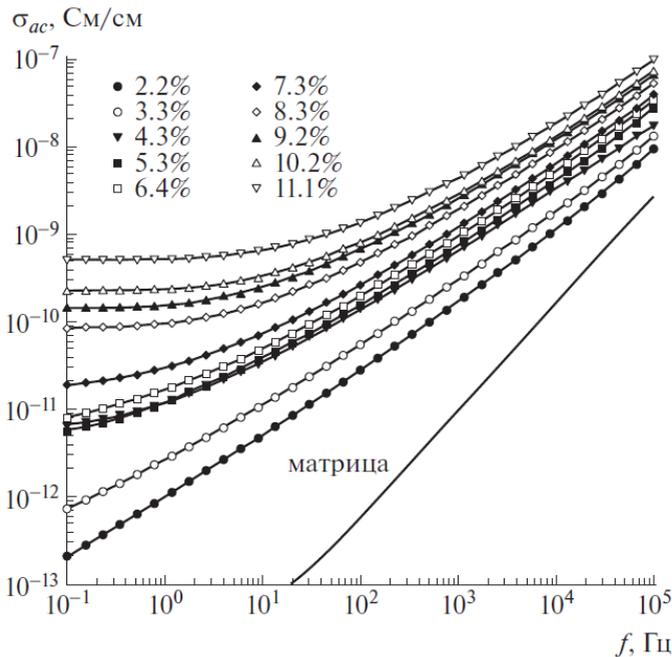


Рис. 53. Частотная и концентрационная зависимости АС-проводимости эпоксидного НК с НЧ серебра [517]

S. Nam с сотрудниками [519], используя в качестве наполнителя порошкообразный Ag размером 200 нм, нашли, что порог перколяции по измерению электрического сопротивления равен примерно 0,23. Любопытно, что добавление микрочастиц SiO₂ (1–5 мкм) в количестве 12 об. % сдвигает порог до ~0,18. Авторы, основываясь на данных электронной микроскопии, считают, что добавки делают надмолекулярную структуру матрицы более однородной. Дальнейшая работа [520] показала, что большое значение имеет размер частиц SiO₂. Когда добавляли 5 об. % НЧ диаметром 1000 нм, порог перколяции φ_c снижался от 0,23 до 0,14. НЧ меньшего диаметра (500, 80, 10 нм) в конечном счете уменьшали φ_c до 0.1.

В работе [358] были получены НЧ серебра размером 15–20 нм *in situ* путем восстановления AgSbF₆. Порог перколяции по АС-проводимости не был достигнут даже при 20 мас. % прекурсора; это соответствовало приблизительно 5 мас. % или ~0,5 об. % НЧ Ag, что вполне естественно.

При концентрациях наполнителя, не превышающих φ_c , измерения методом диэлектрической спектроскопии отражают релаксационные свойства матрицы и влияние на них НЧ. Так, в работе [359], продолжающей предыдущую, показано, что зависимость комплексной диэлектрической проницаемости ε^* от частоты ω описывается уравнением Гавриляка–Негами

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{[1 + (i\omega\tau)^\alpha]^\beta}, \quad (46)$$

где ε_∞ и ε_0 – диэлектрическая проницаемость при предельно высоких и низких частотах, τ – время релаксации, α и β – параметры, обобщающие различные типы релаксации: $\alpha=\beta=1$ – уравнение Дебая, $\alpha=0$, $\beta \neq 0$ – уравнение Коула–Дэвидсона, $\alpha \neq 0$, $\beta=0$ – уравнение Коула–Коула.

В присутствии НЧ Ag низкотемпературные пики на кривых $\varepsilon''(\omega)$, соответствующие β -релаксации, сдвигаются в сторону высоких частот, что, по всей вероятности, характеризует эффект

пластификации. С этим же связано снижение энергии активации от 61 (матрица) до 50 кДж/моль (4,1 мас. % Ag) в аррениусовской зависимости $\tau(T)$.

Пики на кривых мнимой части M'' электрического модуля M^* , относящиеся к межфазной поляризации, также сдвигаются в сторону высоких частот с повышением концентрации Ag, а величины энергии активации, вычисленные по температурной зависимости их частоты, растут до 159 кДж/моль, демонстрируя увеличение гетерогенности системы.

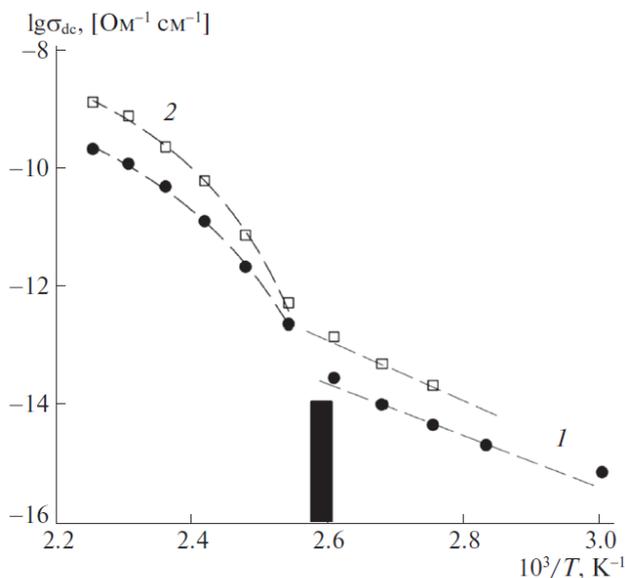


Рис. 54. Температурные зависимости сквозной проводимости пленок НК на основе ЭД-20 с различным содержанием AgМу: 1 – 0,032, 2 – 0,7 мас. %. Черным прямоугольником показан диапазон температур стеклования, полученных методом ДСК [521]

Г.Ф. Новиков и др. [521] методом широкополосной диэлектрической спектроскопии (10^{-2} – 10^5 Гц) изучали влияние НЧ серебра в области концентраций $\leq 0,8$ мас. % на сквозную проводимость

σ_{dc} эпоксидных НК (рис. 54). Установлено, что температурная зависимость σ_{dc} состоит из двух участков: выше температуры стеклования зависимость соответствует закону Фогеля-Фулчера-Таммана (T_0 не зависит от температуры), а ниже T_g – зависимость аррениусовская с энергией активации $E_a \approx 1,2$ эВ.

В области $T > T_g$ величина σ_{dc} возрастает с ростом концентрации НЧ. По-видимому, наблюдаемый “ломаный” вид температурной зависимости обусловлен изменением механизма проводимости после “замораживания” ионной подвижности при температурах ниже T_g .

3.2.3. Магнитные свойства

Очевидно, что магнитные свойства эпоксидных НК определяются НЧ, обладающими магнитным моментом. В частности, магнетит Fe_3O_4 характеризуется высоким значением намагниченности насыщения ($M_c \sim 92-100$ эме/г при комнатной температуре), что позволяет, включив его в полимерную матрицу, широко использовать в таких приложениях, как магнитно-резонансная томография, биомедицинские датчики, экранирование электромагнитных помех, гибкая электроника, магнито-оптические накопители и т.п.

Ввиду дефицита у Fe_3O_4 поверхностных функциональных групп, способных реагировать с эпоксидной матрицей, его НЧ легко агломерируют из-за сильного магнитного диполь-дипольного взаимодействия. В работе [522] были приготовлены магнитные эпоксидные НК, причем функционализацию НЧ Fe_3O_4 полианилином осуществляли путем инициированной на поверхности полимеризации.

Эксперименты показали, что в эпоксидных НК с 15 мас. % как функционизированных, так и нефункционизированных НЧ при комнатной температуре петля магнитного гистерезиса не наблюдается. Ее отсутствие на всех кривых намагничивания с почти нулевой коэрцитивностью указывает на суперпарамагнит-

ное поведение композита. По-видимому, это обусловлено тем, что размеры НЧ магнетита ниже критического значения (10–20 нм), так что каждая частица может быть одним магнитным доменом с большим постоянным магнитным моментом и вести себя как гигантский парамагнитный атом. Такая НЧ может быстро реагировать на приложенное магнитное поле с небольшой коэрцитивностью и незначительной остаточной намагниченностью.

Для всех образцов даже при сильном магнитном поле H не удалось достигнуть намагниченности насыщения M_c , и она была определена путем экстраполяции зависимости $M_c(H^{-1})$. Рассчитанные таким способом величины M_c для НЧ оказались существенно ниже, чем у объемных образцов Fe_3O_4 : величина намагниченности 15%-ного эпоксидного НК составила около 9,5 эме/г.

Якобсит $MnFe_2O_4$, НЧ которого служили для получения магнитных эпоксидных НК [523], обладает, как и магнетит, ферромагнитными свойствами. В табл. 18 приведены магнитные характеристики композита сравнительно с кристаллическим $MnFe_2O_4$: коэрцитивность H_c , намагниченность насыщения M_c и магнитный момент m .

Таблица 18

Магнитные свойства эпоксидных НК с $MnFe_2O_4$ [523]

Система	H_c , Э	M_c , эме/г	m , μ_B
Чистый $MnFe_2O_4$	14,9	31,68	1,244
5%-ный эпоксидный нанокompозит	44,7	1,84	1,373
10%-ный эпоксидный нанокompозит	43,9	4,21	1,354

Рост коэрцитивности и магнитных моментов у НК может быть связан с наличием водородных связей в эпоксидной матрице. Намагниченность композита определяется размерностью сетки водородных связей, скоординированное движение которых играет роль обменивающихся путей между магнитными центрами и вызывает их перемагничивание [524].

На величину M_c влияет дипольное взаимодействие НЧ, которое увеличивается с повышением концентрации наполнителя. Видимо, этим можно объяснить данные, представленные в табл. 18. Подтверждением указанной зависимости служат результаты исследований магнитных свойств эпоксидных НК с включениями НЧ феррита бария $BaFe_{12}O_{19}$ [525], приведенные на рис. 55.

Как видно, как намагниченность насыщения (прямая 1), так и остаточная намагниченность (прямая 2) с концентрацией $BaFe_{12}O_{19}$ линейно увеличиваются. Предельные значения этих параметров равны соответственно 14,0 и 4,1 эме/г. При этом коэрцитивность одна и та же для всех систем: $H_c = 1,3$ кЭ.

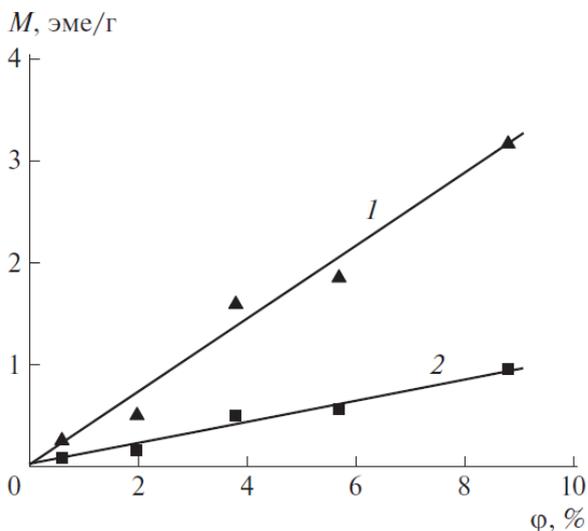


Рис. 55. Зависимость намагниченности насыщения (1) и остаточной намагниченности (2) от объемной доли наполнителя $BaFe_{12}O_{19}$ [525]

X. Zhang с сотрудниками [526] для придания магнитных свойств эпоксидных НК использовали графен с нанесенным продуктом термического разложения $Fe(CO)_5$ – смеси Fe и Fe_2O_3 .

Намагниченность насыщения композита составляла 0,04; 0,16 и 0,45 эме/г для 1,0; 3,0 и 5,0 мас. %, соответственно. M_c для чистого наполнителя равна 14,7 эме/г. Отсюда вычисленные значения M_c для тех же концентраций должны быть 0,15; 0,44 и 0,74 эме/г. Понижение M_c для НЧ может быть, по мнению авторов, связано с окислением железа во время процесса отверждения. Коэрцитивность обратно пропорциональна содержанию наполнителя: 67,2, 46,5 и 12,3 Э соответственно.

Чтобы защитить железо (и другие металлы переменной валентности) от дальнейшего окисления, используют НЧ со структурой ядро–оболочка, применяя в качестве оболочки благородные металлы, углерод, окислы железа [527]. Последний использовали в работе [528]: Fe (ядро)+FeO (оболочка) с размером частиц 15–25 нм и толщиной окисла 0,5 нм.

Как и в предыдущих случаях, намагниченность насыщения возрастает с увеличением концентрации НЧ. $M_c=17$ эме/г для эпоксидных НК с 20 мас. %, что составляет ~16% от блочного наполнителя. При диспергировании коэрцитивность возрастает от 62,33 до 20,13 Э, что связано с уменьшением межчастичного дипольного взаимодействия из-за увеличенного по сравнению с тесно контактирующими в блоке расстояния между однодоменными НЧ.

Замена оболочки НЧ с FeO на углеродную [529] ведет к снижению намагниченности насыщения и росту коэрцитивности, что также можно объяснить снижением межчастичного дипольного взаимодействия

3.2.4. Термические свойства

Теплопроводность тесно связана с электропроводностью. Так, в металлах коэффициент теплопроводности K прямо пропорционален электропроводности. Однако углеродные наполнители, обладающие чрезвычайно высокой теплопроводностью с низким удельным весом, не показывают ожидаемого улучшения те-

плопроводности в эпоксидных НК в основном из-за плохой дисперсности и проблем, связанных с природой межфазных слоев, в частности с термическим сопротивлением Капицы R_k . На рис. 56 приведены кривые концентрационной зависимости коэффициента теплопроводности K эпоксидных НК с рядом углеродных наполнителей [530]. Наилучшие результаты получены для хлопьев графена (кривая 1) – рост в ~ 10 раз при 10 мас. %. МСУНТ в той же концентрации (кривая 2) увеличивает теплопроводность матрицы приблизительно в 5 раз. Но электропроводность при этом растет на 5–7 порядков. Тем не менее, пропорциональность между этими величинами (K и σ_{ac}) сохраняется, если преодолен порог перколяции МСУНТ [531]. Такая же связь обнаруживается между K и σ_{ac} при более низких концентрациях графена, полученного путем расслоения и обработки ультразвуком графита [532]. В работе [412] найдено, что для теплопроводности характерен степенной закон (14), показатель степени которого ($1,8 \pm 0,2$) немного меньше значения для электрической перколяции.

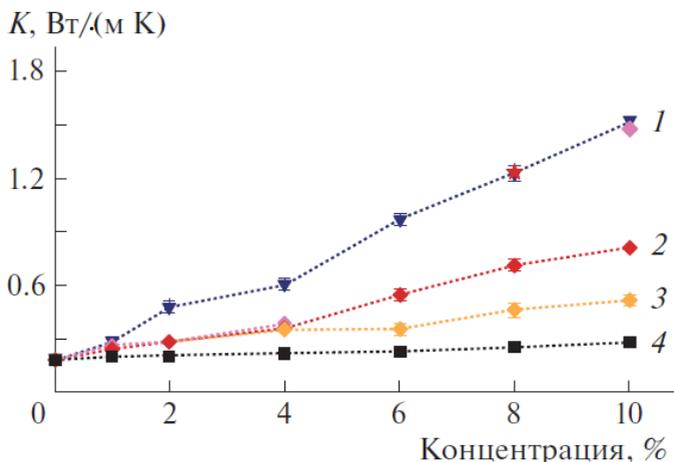


Рис. 56. Концентрационная зависимость теплопроводности K эпоксидного НК с наполнителями графеном (1), МСУНТ (2), окисью графена (3) и графитом (4) [530]

Важное значение межфазного слоя показали С.-С. Teng с со-трудниками [533], используя полиглицидилметакрилат с концевой пиреновой группой для невалентной функционализации графена. Теплопроводность эпоксидных НК, содержащих ~4 мас. % этих НЧ, составляла 1,91 Вт/м·К, на ~20% выше, чем при использовании нефункционализованного графена.

Тепловое сопротивление граничного слоя, известное как термическое сопротивление Капицы, $R_k \approx 8 \cdot 10^{-8}$ м²/К·Вт. Это значение относится не только к УНТ и прочим углеродным наполнителям эпоксидных матриц, но и к другим композиционным материалам и поликристаллам [534].

Даже небольшое повышение R_k ведет к значительному ухудшению теплопроводности композита, несмотря на высокие значения коэффициента теплопроводности и аспектного отношения НЧ. Как показало моделирование методом молекулярной динамики на примере НЧ SiC, учет вклада сопротивления Капицы и эффективного межфазного слоя в общую теплопроводность является общим и важным аналитическим соображением при анализе термальных свойств эпоксидных НК, в частности, эффекта зависимости от размера частиц [535].

Согласно работе [536], для НЧ с небольшим аспектным отношением при объемной доле $\varphi \geq \varphi_c$ перколяционная теория дает

$$\ln \left(\frac{\lambda}{\lambda_f} \right) = \left(\frac{1 - \varphi}{1 - \varphi_c} \right)^n \cdot \ln \left(\frac{\lambda_c}{\lambda_f} \right). \quad (47)$$

Здесь λ , λ_f и λ_c – теплопроводность композита, наполнителя и при пороговой концентрации φ_c . Показатель n зависит от размера и формы наполнителя, а также от характера его распределения в композите.

Поскольку заметный рост теплопроводности полимерных композитов возможен только выше порога перколяции, использование металлических НЧ с этой целью весьма проблематично. Действительно, для частиц с аспектным отношением порядка еди-

ницы $\varphi_c \cong 0,15$, т.е. весовая доля металлического наполнителя чрезвычайно высока. Примером может служить работа [537], в которой получили $K=27$ Вт/м·К при объемном содержании НЧ серебра 45%, что соответствует 86 мас. %.

В работе [457] продемонстрирован синергетический эффект бинарного наполнителя – мультиграфеновые пластины + МСУНТ – в улучшении не только механических свойств, но и теплопроводности эпоксидных НК. При содержании 1 мас. % и составе 0,1:0,9 последняя растет на 147%, тогда как при обратном соотношении – только на 47%.

Х. Huang и др. [538] нашли, что теплопроводность резко повышается в случае применения 10-50 об. % углеродного наполнителя, особенно вследствие синергетических эффектов. Например, композит с 20 об. % УНТ и столько же графена обладает теплопроводностью 6,31 Вт/м·К. Это намного выше, чем у НК с 50 об. % УНТ или графена по отдельности. Максимальная теплопроводность 7,30 Вт/м·К, что в 38 раз больше, чем у чистой эпоксидной смолы, была получена с бинарным наполнителем состава 25+25 об. %. Авторы связывают синергетический эффект с образованием эффективных мостиков между неориентированных НЧ графена за счет УНТ.

3.2.5. Трибологические свойства

Полимерные композиционные покрытия обладают множеством преимуществ, например, стойкостью к окислению, воздействию кислот и щелочей, обладают химической стабильностью и антифрикционными свойствами. Преимущество полимерных НК как материалов для узлов трения заключается в их повышенных прочностных характеристиках, связанных с особенностями взаимодействия полимер-наночастица: НЧ прочно удерживаются в матрице, и их разделение не меняет свойств поверхности. Эпоксидные полимеры занимают важное место среди материалов, используемых в качестве покрытий [539]. Повышение прочност-

ных характеристик полимерных материалов обычно приводит к снижению коэффициента трения (КОФ) и износа пар трения. Эти цели достигаются за счет использования углеродных нанонаполнителей, таких как УНТ, графен, фуллерен [540].

В исследовании [541] было обнаружено, что композиты на основе эпоксидной смолы с графеном (10 мас.%) и жидкими наполнителями *in situ* (базовое масло SN150 или перфторполиэфир при 10 мас.%) обеспечивают низкое трение и высокую износостойкость в виде тонких покрытий на стальном субстрате. В работе [542] этот композит был испытан в присутствии внешней смазки (базовое масло SN150). Самый низкий коэффициент трения был зарегистрирован как 0,04, а самый низкий удельный износ был определен как $9,8 \cdot 10^{-7}$ мм³/Н·м для композитов без какого-либо разрушения покрытия до 200000 циклов скольжения. Показано, что такие полимерные покрытия могут быть отличной пограничной пленкой как в сухих условиях, так и в виде смазки для различных подшипников.

Было обнаружено, что самосмазывающиеся свойства углеродного волокна в полимерных композитах улучшают износостойкость за счет снижения коэффициента трения [543]. Добавки УНТ улучшают трибологические свойства композита, т.е. сочетание углеродных волокон и УНТ дает сильный синергетический эффект [543, 544]. Действительно, как следует из данных [543], приведенных в табл. 19, коэффициент трения композита, содержащего короткие углеродные волокна (μ_0), уменьшается после добавления 0,1 мас. % УНТ ($\mu_{0,1}$).

Таблица 19

КОФ (μ) эпоксидных композиционных покрытий
от концентрации углеродных волокон [543]

Волокно (мас. %)	0	0	5	10	15	20
$\mu_{0,1}$	-	0,48	0,38	0,34	0,40	0,42
μ_0	0,58	-	0,50	0,45	0,51	0,51

Графен является перспективным материалом в связи с тем, что он может образовывать на контактной поверхности самосмазывающуюся пленку с низкими стабильным коэффициентом трения и износом, которая осаждается из полимерного НК в процессе трения [545, 546]. С увеличением содержания графена (до 4%) коэффициент трения и скорость износа композитного покрытия постепенно снижаются [545]. Окись графена более эффективна, чем графен [546].

D. Liu и др. провели сравнительное исследование трибологических свойств эпоксидных покрытий с фуллереном C_{60} и графеном в качестве наполнителей [547]. Для лучшей дисперсии и совместимости с матрицей оба наполнителя функционализировали 3-аминопропилтриэтоксисилом. КОФ покрытий на основе эпоксидных НК первоначально снижался и постепенно увеличивался после того, как содержание C_{60} и графена стало выше 0,5 мас. %. Но это было ниже, чем у эпоксидной смолы. Значительное снижение коэффициента трения нанокompозитных покрытий может быть связано с самосмазывающимися наполнителями в результате образования сплошной пленки между стальной поверхностью и шероховатым композитным покрытием. Добавление C_{60} привело к лучшим трибологическим свойствам и устойчивости к царапинам по сравнению с графеном. Эти результаты показывают, что свойства эпоксидных нанокompозитных покрытий могут сильно зависеть от формы наполнителя.

R.K. Upadhyay и A. Kumar [548] провели сравнительное исследование фуллерена C_{70} и МСУНТ в качестве добавок (1, 3, 5%) к эпоксидным покрытиям, улучшающих трибологические свойства. Они показали, что коэффициент трения подложек находится в диапазоне $0,17 \div 0,29$; $0,07 \div 0,27$, соответственно, скорость износа находится в диапазоне $10^{-3} \div 10^{-2}$ мм³/Н·м. Минимальное значение показателей относится к 3% первой добавки и 1% второй.

Наноалмаз (НА) обладает большим потенциалом для улучшения трибологических характеристик эпоксидных композитов. I. Neitzel и др. [549] сообщили об износе и сухом трении композитов эпоксид-НА, приготовленных из исходных и аминиро-

ванных НА, в диапазоне масштабов от макро до нано. Сравнение характеристик трения в макро-, микро- и наномасштабе показывает, что НА очень эффективен в улучшении износостойкости и коэффициентов трения полимерных матриц в различных масштабах. Хотя с обоими типами НА износостойкость и коэффициенты трения композитов эпоксид-НА были значительно улучшены, аминированные НА превзошли НА в исходном состоянии, что объясняется образованием прочной границы раздела между аминированными НА и эпоксидной матрицей.

Агломераты в композитах эпоксидная смола/НА, содержащие 25 об. % НА, изнашивают контртело из окиси алюминия, что указывает на очень высокую твердость и модуль Юнга этих агломератов, которые в конечном итоге могут заменить алмазы микронных размеров, используемых в настоящее время в промышленных абразивных материалах.

Использование гибридных НЧ оказалось очень эффективным способом контроля трибологических свойств покрытий на основе эпоксидных НК. Например, включение гибрида МСУНТ/ОГ с низким содержанием в эпоксидной матрице привело к значительному увеличению трибологических характеристик [550]. Как показано на рисунке 57, в отсутствие УНТ использование ОГ приводит к увеличению КОФ, хотя скорость износа значительно снижается. Однако в присутствии УНТ КОФ уменьшается тем сильнее, чем выше концентрация ОГ. Скорость износа также снижается при низких концентрациях ОГ, хотя по мере роста износ увеличивается. По мнению авторов [550] эти явления вызваны следующими причинами. Во-первых, дисперсность УНТ в эпоксидной матрице была значительно улучшена с использованием 0,1 % ОГ. Во-вторых, введение ОГ может увеличить адгезию НЧ эпоксидной смолы и температуру стеклования НК.

Y. Che и др. [551] синтезировали гибридные НЧ ZrO_2 -ОГ, включение которых в эпоксидную матрицу в количестве 0,1 мас. % понизило коэффициент трения на 28% и вдвое повысили износостойкость НК.

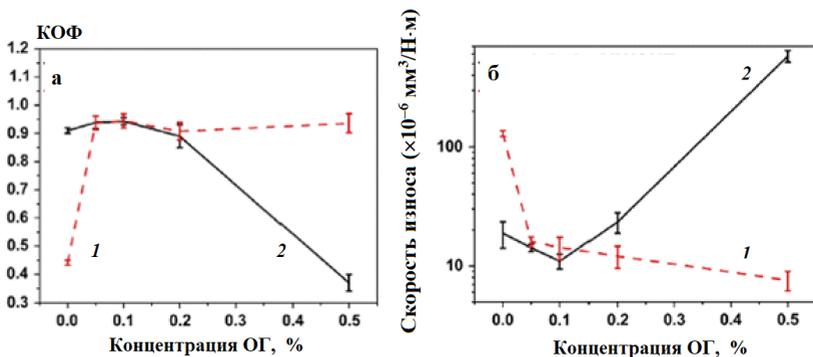


Рис. 57. Коэффициент трения (а) и удельная скорость износа (б) для ОГ/эпоксидных (1) и гибридных МСУНТ-ОГ/эпоксидных композитов с 0,5% МСУНТ (2) и различным содержанием ОГ, испытанные при давлении 1 МПа и 1 м/с [550]

В работе [552] в качестве наполнителя использовали НЧ тройного гибрида УНТ/ОГ/MoS₂. Показано, что эпоксидные НК обладают самым низким коэффициентом трения и скоростью износа по сравнению с другими композитными покрытиями, усиленными одним наполнителем или бинарными гибридами. Коэффициент трения и скорость износа составляли 0,042 и 3,44·10⁻⁵ мм³/Н·м соответственно, то есть снижены на 90% и 95% по сравнению с таковыми для чистого полимера. Это объяснялось равномерным диспергированием УНТ, ОГ и MoS₂ в тройном гибриде, а также несущей способностью УНТ и ОГ, самосмазывающим эффектом MoS₂ и образованием пленки на поверхностях трения.

Эффективными добавками к эпоксидам, улучшающие трибологические показатели, являются НЧ окисей металлов. Так, например, в работе [553] приведены результаты, показывающие, что НЧ окиси алюминия с концентрацией 0,4 мас. % снизили коэффициент трения на 32% и увеличили износостойкость НК при различных приложенных нормальных нагрузках и временах скольжения.

S. Srivastava и R.K. Tiwari [554] показали, что при использовании НК эпоксидная смола/диоксида титана, если количество НЧ не превышает 5 мас. %, удельная скорость износа уменьшается более, чем в 10 раз, степень износа снижается, а износостойкость растет. Однако дальнейшее увеличение загрузки наполнителя приводит к повышению скорости износа.

Механизм износа включает образование трещин, их рост, развитие от трещин до волн и образование обломков. Влияние дисперсных наполнителей на износостойкость НК с эпоксидной матрицей авторы [554] объясняют следующим образом:

1. Во время испытаний на износ ненаполненная эпоксидная смола стала хрупкой, и трещины образовались перпендикулярно направлению скольжения. Поэтому были созданы материальные волны и образовались обломки.

2. При включении однородных наноразмерных частиц диоксида титана в эпоксидную матрицу распространение трещин в эпоксидной матрице в определенной степени затруднялось частицами на поверхности или вблизи нее. Это привело к образованию более мелких волн материала и последующему образованию обломков. При загрузке НЧ диоксида титана до 5 мас. %, чем больше количество частиц, тем больше площадь контакта между ними и трущимися поверхностями и, следовательно, тем лучше износостойкость, обеспечиваемая НЧ диоксида титана.

3. Скорость износа снова увеличивается при содержании TiO_2 до 10 мас. %. Это объясняется тем, что при более низком содержании TiO_2 дисперсность частиц в эпоксидной матрице была достаточно хорошей. Однако когда содержание частиц достигает 10 мас. %, их агрегация становится очевидной. Это вызывает увеличение скорости износа.

Заключение

Как было показано, вне зависимости от того, вносят наполнитель в реакционную систему, или он образуется *in situ* в процессе формирования матрицы, ее структура изменяется в большей или меньшей степени по сравнению с ненаполненным отвержденным эпоксидным связующим. Кроме того, матрица влияет на характер распределения НЧ по объему, что особенно важно в случаях графена или ММТ, когда речь идет о расслоении. Матрица определяет размер и форму образующихся НЧ. Взаимодействие их с эпоксидной смолой формирует межфазные слои. Несомненно, все эти факторы сказываются на свойствах эпоксидных НК.

Области применения композитов определяются как физико-механическими характеристиками эпоксидной матрицы, ее прочностью, термомеханической стабильностью, адгезионной способностью, так и уникальными свойствами НЧ [555]. Например, золото, серебро, медь, TiO_2 , ZnO , фуллерены, УНТ обладают эффективными антибактериальными свойствами, поэтому содержащие их композиты могут быть использованы для микробиологического контроля и очистки воды, обеззараживания поверхностей, создания бактерицидных покрытий, защитных пленок и т.п. Серебро проявляет противовоспалительные свойства, имеет противовирусную и противогрибковую способность. Его использование в виде НЧ (по сравнению с ионной формой) снижает клеточную токсичность, но не антибактериальную эффективность [556, 557].

Диэлектрические и магнитные полимерные НК широко применяются в таких областях, как Фурье-спектроскопия, ЯМР, хранение информации, поглощение электромагнитного излучения и других. Эпоксидные нанокompозиты не являются исключением. Роль НЧ проявляется в увеличении электрической прочности и выносливости напряжения, подавлении пространственного заряда и повышении устойчивости разряда диэлектрика. Так, при использовании встроенных плоских конденсаторов включение

диэлектрической пленки между медными листами позволяет эффективно уменьшить количество монтажных устройств, что приводит не только к миниатюризации печатных плат и электропроводки, но и улучшает свойства устройств (например, способствует уменьшению электромагнитных помех и шумов переключения) [516, 523, 525].

Представленный обзор осветил далеко не все стороны процессов формирования, свойств и практического использования эпоксидных нанокompозитов, которые того заслуживают. Мы не вдавались в детали кинетики и механизмов химических реакций эпоксидных олигомеров, полагая, что эти вопросы достаточно освещены в литературе [558-560]. По-видимому, мало внимания уделено релаксационным свойствам. Проблемы термо- и теплоустойчивости вообще остались вне рассмотрения. Одна из причин заключается в неоднозначности результатов. Что касается применения эпоксидных нанокompозитов, то тому, на наш взгляд, следует посвятить отдельную статью.

В заключение необходимо заметить, что хотя в последние годы было опубликовано много работ, в которых рассмотрены различные проблемы эпоксидных НК, данные области науки и технологии так быстро развиваются, что через два-три года возникнет необходимость в новом обобщении.

Список литературы

1. *Иржак Т.Ф., Иржак В.И.* // Высокомолекул. соед. 2017. Т. 59. № 6. С. 485.
2. *Paluvai N.R., Mohanty S., Nayak S.K.* // Polym.-Plast. Technol. Eng. 2014. V. 53. № 16. P. 1723.
3. *Butler S.Z., Hollen S.M., Cao L., Cui Y., Gupta J.A., Gutiérrez H.R., Goldberger J.E.* // ACS Nano. 2013. V. 7. № 4. P. 2898.
4. *Tiwari S.K., Kumar V., Huczko A., Oraon R., Adhikari A.D., Nayak G.C.* // Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 2016. V. 41. № 4. P. 257.
5. *Rahman A., Ali I., Al Zahrani S. M., Eleithy R.H.* // Nano. 2011. V. 06. № 03. P. 185.
6. *Georgakilas V., Perman J.A., Tucek J., Zboril R.* // Chem. Rev. 2015. V. 115. № 11. P. 4744.
7. *Иржак В.И.* // Успехи химии. 2011. Т. 80. № 8. С. 821.
8. *Imtiaz S., Siddiq M., Kausar A., Muntha S.T., Ambreen J., Bibi I.* // Chin. J. Polym. Sci. 2017. V. 36. № 4. P. 445.
9. *Roy S., Petrova R.S., Mitra S.* // Nanotech. Rev. 2018. V. 7. № 6. P. 475.
10. *Fiedler B., Gojny F.H., Wichmann M.H.G., Nolte M.C.M., Schulte K.* Compos. Sci. Technol. 2006. V. 66. P. 3115.
11. *Njuguna J., Pielichowski K., Desai S.* Polym. Adv. Technol. 2008. V. 19. P. 947.
12. *Kumar A., Sharma K., Dixit A.R.* // J. Mater. Sci. 2019. V. 54. № 8. P. 5992.
13. *Galpaya D., Wang M., Liu M., Motta N., Waclawik E., Yan C.* // Graphene. 2012. V. 01. № 02. P. 30.
14. *Horst D.J., Duvoisin C.A., de Almeida Vieira R.* // Intern. J. Eng. Trends Technol. 2018. V. 61. № 3. P. 155.
15. *Kim J., Cha J., Jun G.H., Yoo S.C., Ryu S., Hong S.H.* // Particle Particle Syst. Charact. 2018. V. 35. № 6. ID 1700412.
16. *Пенькова А.В. Acquah S.F.A., Пиотровский Л.Б., Маркелов Д.А., Семисалова А.С., Kroto H.W.* // Успехи химии. 2017. Т. 86. № 6. С. 530.
17. *Караулова Е.Н., Багрий Е.И.* // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 11. С. 979.
18. *Mochalin V.N., Gogotsi Y.* // Diamond Relat. Mater. 2015. V. 58. P. 161.
19. *Haleem Y. A., Liu D., Chen W., Wang C., Hong C., He Z., Song L.* // Compos. B. V. 78. P. 480.

20. Javidparvar A.A., Ramezanzadeh B., Ghasemi E. // *Progr. Org. Coat.* 2016. V. 90. P. 10.
21. Kausar A. // *J. Macromol. Sci. A.* 2019. V. 56. P. 1.
22. Ma P.-C., Siddiqui N.A., Marom G., Kim J.-K. // *Composites, Part A.* 2010. V. 41. № 10. P. 1345.
23. Нестеренко А.М., Колесник Н.Ф., Ахматов Ю.С., Сухомлиин В.И., Пилюцкий О.В. // *Изв. АН СССР. Металлы.* 1982. № 3. С. 12.
24. Iijima S. // *Nature (London).* 1991. V. 354 (6348). P. 56.
25. Prasek J., Drbohlavova J., Chomoucka J., Hubalek J., Jasek O., Adam V., Kizek R. // *J. Mater. Chem.* 2011. V. 21. № 40. P. 15872.
26. Раков Э.Г. // *Успехи химии.* 2000. Т. 69. № 1. С. 41.
27. Меууарран М.И. // *Phys. D: Appl. Phys.* 2009. V. 42. P. 213001.
28. He Z., Maurice J.-L., Gohier A., Lee C.S., Pribat D., Cojocar C.S. // *Chem. Mater.* V. 23. № 24. P. 5379.
29. Baughman R.H., Zakhidov A.A., de Heer W.A. // *Science,* 2002. V. 297, № 5582. P. 787.
30. Ajayan P.M. // *Chem. Rev.* 1999. V. 99. P. 1787.
31. Xiao J.-R., Gillespie J.W. // *Jr. Polym. Eng. Sci.,* 2006. V. 46. P. 1051.
32. Celzard A., McRae E., Deleuze C., Dufort M., Furdin G., Maréché J. F. // *Phys. Rev. B.* 1996. V. 53. № 10. P. 6209.
33. Зеленский Э.С., Куперман А.М., Горбаткина Ю.А., Иванова-Мумжиева В.Г., Берлин А.А. // *Рос. хим. журн.* 2001. Т. 45. № 1. С. 56.
34. Дьячков П.Н. *Углеродные нанотрубки. Строение, свойства, применения.* М.: Бином. 2006.
35. Раков Э.Г. // *Успехи химии.* 2013. Т. 82. № 1. С. 27.
36. Hone J., Llaguno M.C., Biercuk M.J., Johnson A.T., Batlogg B., Benes Z., Fischer J.E. // *Appl. Phys. A.* 2002. V. 74. P. 339.
37. Tasis D., Tagmatarchis N., Bianco A., Prato M. // *Chem. Rev.* 2006. V. 106. P. 1105.
38. Panhuis M., Maiti A., Dalton A.B., van den Noort A., Coleman J.N., McCarthy B., Blau W.J. // *J. Phys. Chem. B.* 2003. V. 107. P. 478
39. Zhang J., Lee J.K., Wu Y., Murray R.W. // *Nano Lett.* 2003. V. 3. P. 403
40. Hirsch A. // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2002. V. 41. P. 1853.

41. Saeb M. R., Bakhshandeh E., Khonakdar H. A., Mäder E., Scheffler C., Heinrich G. // *The Scientific World J.* 2013. V.2013. ID 703708.
42. Grady B.P. // *Macromol. Rapid Commun.* 2010. V. 31. P. 247.
43. Schaefer D.W., Zhao J., Brown J.M., Anderson D.P., Tomlin D.W. // *Chem. Phys. Lett.* 2003. V. 375. P. 369.
44. Lin B., Sundararaj U., PoËtschke P. // *Macromol. Mater. Eng.* 2006. V. 291. P. 227.
45. Zhao Y.-L., Stoddart J.F. // *Acc. Chem. Res.* 2009. V. 42. P. 1161.
46. Jin Z.X., Pramoda K.P., Xu G.Q., Suat H.G.// *Mater. Res. Bull.* 2002. V. 37. P. 271.
47. Liu P. // *Eur. Polym. J.* 2005. V 41. P. 2693.
48. Bilalis P., Katsigiannopoulos D., Avgeropoulos A., Sakellariou G. // *RSC Adv.* 2014. V. 4. № 6. P. 2911.
49. Cotiuga I., Picchioni F., Agarwal U.S., Wouters D., Loos J., Lemstra P.J. // *Macromol. Rapid Commun.* 2006. V. 27. P. 1073.
50. Andrews R., Jacques D., Minot M., Rantell T. // *Macromol. Mater. Eng.* 2002. V. 287. P. 395.
51. Shaffer M.S.P., Windle A.H. // *Macromolecules.* 1999. V. 32. P. 6864.
52. Hu G., Zhao C., Zhang S., Yang M., Wang Z. // *Polymer.* 2006. V. 47. P. 480.
53. Du F., Scogna R. C., Zhou W., Brand S., Fischer J.E., Winey K. // *Macromolecules.* 2004. V. 37. № 24. P. 9048.
54. Pötschke P., Abdel-Goad M., Alig I., Dudkin S., Lellinger D // *Polymer.* 2004. V. 45. P. 8863.
55. Pötschke P., Fornes T.D., Paul D.R. // *Polymer.* 2002. V. 43. P. 3247.
56. Bangarusampath D.S., Ruckdäschel H., Altstädt V., Sandler J.K.W., Garray D., Shaffer M.S.P. // *Polymer.* 2009. V. 50. P. 5803.
57. Wu D., Wu L., Sun Y., Zhang M. // *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 2007. V. 45. P. 3137.
58. Ha M.L.P., Grady B.P., Lolli G., Resasco D.E., Ford W.T. // *Macromol. Chem. Phys.* 2007. V. 208, P. 446.
59. Zhou Z., Wang S., Lu L., Zhang Y., Zhang Y. // *Compos. Sci. Technol.*, 2007. V.67. P. 1861.
60. Liua C., Zhanga J., Hea J., Hub G. // *Polymer.* 2003. V. 44. P. 7529.
61. Chambon F., Winter H.H. // *Polym. Bull.* 1985. V. 13. P. 499.

62. Иржак В.И. // Успехи химии. 2005. Т. 74. С. 1025.
63. Kinloch I.A., Roberts S.A., Windle A.H. // Polymer. 2002. V. 43. P. 7483.
64. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1989.
65. Teng C.-C., Ma C.-C.M., Huang Y.-W., Yuen S.-M., Weng C.-C., Chen C.-H., Su S.-F. // Composites. Part A. 2008. V. 39. P. 1869.
66. Hobbie E.K., Fry D.J. // J. Chem. Phys. 2007. V. 126. P. 124907
67. Abbasi S., Carreau P.J., Derdouri A. // Polymer. 2010. V. 51. P. 922.
68. Hough L.A., Islam M.F., Janmey P.A., Yodh A.G. // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 93. P. 168102.
69. Du F., Fischer J.E., Winey K.I. // Phys. Rev. 2005. V. 72. № 12. ID 121404.
70. Deng H., Zhang R., Reynolds C.T., Bilotti E., Peijs T. // Macromol. Mater. Eng. 2009. V. 294. P. 749.
71. Davis V.A., Ericson L.M., Parra-Vasquez A.N.G., Fan H., Wang Y., Prieto V., Longoria J.A., Ramesh S., Saini R.K., Kittrell C., Billups W.E., Adams W.W., Hauge R.H., Smalley R.E., Pasquali M. // Macromolecules. 2004. V. 37. P. 154.
72. Somoza A., Sagui C., Roland C. // Phys. Rev. B. 2001. V. 63. 081403.
73. García-Gutiérrez M.C., Nogales A., Rueda D.R., Domingo C., García-Ramos J.V., Broza G., Roslaniec Z., Schulte K., Davies R.J., Ezquerro T.A. // Polymer. 2006 V. 47. P. 341.
74. Flory P.J. // Proc. R. Soc. Ser. A. 1956. V. 234. P. 60.
75. Flory P.J. // Proc. R. Soc. Ser. A. 1956. V. 234. P. 73.
76. Song W., Kinloch I.A., Windle A.H. // Science. 2003. V. 302. P. 1363.
77. Graphite, Graphene, and their Polymer Nanocomposites / Eds. by P. Mukhopadhyay, R.K. Gupta. Boca Raton, FL: CRC Press, 2013.
78. Yu A., Ramesh P., Itkis M. E., Bekyarova E., Haddon R. C. // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. № 21. P. 7565.
79. Li J., Kim J.-K. // Comp. Sci. Techn. 2007. V. 67. № 10. P. 2114.
80. Sagaljanov I., Vovchenko L., Matzui L., Lazarenko O. // Nanoscale Research Letters. 2017. V. 12. №1. P. 1.
81. Sun W., Wang L., Yang Z., Zhu T., Wu T., Dong C., Liu G. // Chem. Mater. 2018. V.30, №21. P.7473.
82. Horiuchi S., Gotou T., Fujiwara M., Asaka T., Yokosawa T., Matsui Y. // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 84. P. 2403.

83. Jang B.Z., Zhamu A. // Journal of Materials Science. V. 43 № 15. P. 5092.
84. Грайффер Е.Д., Макотченко В.Г., Назаров А.С., Ким С.Д., Федоров В.Е. // Успехи химии. 2011. Т. 80. № 8. С. 784.
85. Tiwari S.K., Mishra R.K., Ha S.K., Huczko A. // Chem. Nano. Mater. 2018. V. 4. № 7. P. 598.
86. Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V., Grigorieva I.V., Firsov A.A. // Science. 2004. V. 306. № 5696. P. 666.
87. Novoselov K.S., Jiang D., Booth T., Khotkevich V.V., Morozov S.M., Geim A.K. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. V. 102. № 30. P. 10451.
88. Meyer J.C., Geim A.K., Katsnelson M.I., Novoselov K.S., Booth T.J., Roth S. // Nature. 2007. V. 446. № 7131. P. 60.
89. Ritter K.A., Lyding J.W. // Nanotechnology. 2007. V. 19. ID 015704.
90. Green A.A., Hersam M.C. // J. Phys. Chem. Lett. 2010. V. 1. № 2. P. 544.
91. Larisika M., Huang J., Tok A., Knoll W., Nowak C. // Mater. Chem. Phys. 2012. V. 136. № 2-3. P. 304.
92. Yan, Z., Lin, J., Peng, Z., Sun, Z., Zhu, Y., Li, L., Tour, J. M. // ACS Nano. 2012. V. 6. № 10. P. 9110.
93. Lee Y., Bae S., Jang H., Jang S., Zhu S.-E., Sim S. H., Ahn J.-H. // Nano Lett. 2010. V. 10. № 2. P. 490.
94. Obratsov A.N. // Nature Nanotechnology. 2009. V. 4. №4. P. 212.
95. Park S., Ruoff R.S. // Nature Nanotechnology. 2009. V. 4. №4. P. 217.
96. Terrones M. // ACS Nano. 2010. V. 4. № 4. P. 1775.
97. Du W., Zhang Z., Su H., Lin H., Li Z. // Ind. Eng. Chem. Research, 2018. V. 57. № 21. P. 7146.
98. Ryu S. H., Sin J. H., Shanmugharaj A. M. // Eur. Polym. J. 2014. V. 52. № 3. P. 88.
99. Fazil S., Saeed S., Waseem M., Rehman W., Bangesh M., Liaqat K. // Polym. Compos. 2017. V. 39. № S3. P. E1635.
100. Abdullah S. I., Ansari M. N. M. // HBRC J. 2015. V. 11. № 2. P. 151.
101. Eda G., Chhowalla M. // Adv. Mater. 2010. V. 22. №22. P. 2392.
102. Dreyer D.R., Park S., Bielawski W., Ruoff R.S. // Chem. Soc. Rev. 2010. V. 39. №1. P. 228
103. Terrones M., Martin O., González M., Pozuelo J., Serrano B., Cabanelas J. C., Vega-Díaz S. M., Baselga J. // Adv. Mater. 2011. V. 23. № 44. P. 5302.

104. *Georgakilas V., Otyepka M., Bourlinos A.B., Chandra V., Kim N., Kemp K. C., Hobza P., Zboril R., Kim K.S.* // *Chem. Rev.* 2012. V. 112. № 11. P. 6156.
105. *Seong M., Kim D.S.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2015. V. 132. № 28. P. 42269.
106. *Zhang Y., Wang Y., Yu J., Chen L., Zhu J., Hu Z.* // *Polymer.* 2014. V. 55. № 19. P. 4990.
107. *Rubio N., Au H., Leese H.S., Hu S., Clancy A.J., Shaffer M. S. P.* // *Macromolecules.* 2017. V. 50. № 18. P. 7070.
108. *Zdyrko B., Luzinov I.* // *Macromol. Rapid. Commun.* 2011. V. 32. № 12. P. 859.
109. *Manikandan T., Siddharthan A., Muruganandhan R., Pugazhendhi Sugumaran C.* // *Mater. Res. Expr.* 2019. V. 6. № 9. P. 095302.
110. *Rubio N., Au H., Leese H.S., Hu S., Clancy A.J., Shaffer M.S.P.* // *Macromolecules.* 2017. V. 50. № 18. P. 7070.
111. *Faccio R., Denis P.A., Pardo H., Goyenola C.A., Mombrú A.W.* // *J. Phys. Condens. Matter.* 2009. V. 21. P. 285304.
112. *Abraham J., George S.C., Muller R., Kalarikkal N., Thomas S.* In: *Rheology and Processing of Polymer Nanocomposites* / Eds. by S. Thomas, R. Muller, J. Abraham. John Wiley & Sons. 2016. P. 1–28.
113. *Zondlo J.W.* In: *Graphite, Graphene, and their Polymer Nanocomposites* / Eds. by P. Mukhopadhyay, R.K. Gupta. Boca Raton, FL: CRC Press. 2013. P. 1-58.
114. *Goswami T., Nandan B., Alam S., Mathur G.* // *Polymer.* 2003. V. 44. № 11. P. 3209.
115. *Караулова Е.Н., Багрий Е.И.* // *Успехи химии.* 1999. Т. 68. № 11. С. 979.
116. *Долматов В.Ю.* // *Успехи химии.* 2007. Т. 76. № 4. С. 375.
117. *Krueger A.* // *J. Mater. Chem.* 2008. V. 18. № 13. P. 1485.
118. *Krueger A., Lang D.* // *Adv. Funct. Mater.* 2012. V. 22. № 5. P. 890.
119. *Волков К.В., Даниленко В.В., Елин В.И.* // *Журн. горен. взрыва.* 1990. № 3. С. 123.
120. *Mochalin V.N., Neitzel I., Etzold B.J.M., Peterson A., Palmese G., Gogotsi Y.* // *ACS Nano.* 2011. V. 5. № 9. P. 7494.
121. *Zuo J., Jiang T., Zhao X., Xiong X., Xiao S., and Zhu Z.* // *J. Nanomater.* 2015. V. 2015. ID 787862.
122. *Кокорина А.А., Прихожденко Е.С., Сухоруков Г.Б., Sapelkin A.V., Горячева И.Ю.* // *Успехи химии.* 2017. Т. 86. № 11. С. 1157.
123. *Kandasamy G.* // *J. Carbon Res.* 2019. V. 5. № 2. P. 24.

124. Соколов П.М., Звайгзне М.А., Кривенков В.А., Литвин А.П., Баранов А.В., Федоров А.В., Самохвалов П.С., Набиев И.Р. // Успехи химии. 2019. Т. 88. № 4. С. 370.
125. Alexandre M., Dubois P. // Mater. Sci. Engin.: Reports. 2000. V. 28. № 1-2. P. 1.
126. Pavlidou S., Papaspyrides C.D. // Prog. Polymer Sci. 2008. V. 33. № 12. P. 1119.
127. Kotal M., Bhowmick A.K. // Prog. Polymer Sci. 2015. V. 51. P. 127.
128. Azeez A.A., Rhee K.Y., Park S.J., Hui D. // Compos. B. 2013. V. 45. № 1. P. 308.
129. Bhattacharya M. // Materials. 2016. V. 9. № 4. P. 262.
130. Zabihi O., Ahmadi M., Nikafshar S., Chandrakumar Preyeswary K., Naebe M. // Compos. B. 2018. V. 135. № 1. P. 308.
131. Stefanescu E., Daranga C., Stefanescu C. // Materials. 2009. V. 2. № 4. P. 2095.
132. Paiva L.B., de Morales A.R., Valenzuela Diaz F.R. // Appl. Clay Sci. 2008. V. 42. № 1-2. P. 8.
133. Иржак В.И. Структура и свойства полимерных материалов. Санкт-Петербург: Лань. 2019.
134. Fu S.-Y., Sun Z., Huang P., Li Y., Hu N. // Nano Mater. Sci. 2019. V. 1. № 1. P. 2.
135. Kong D., Park C.E. // Chem. Mater. 2003. V. 15. № 2. P. 419.
136. Becker O., Simon G.P. // Adv. Polym. Sci. 2005. V. 179. P. 29.
137. Yang L., Phua S.L., Teo J.K.H., Toh C. L., Lau S. K., Ma J., Lu X. // ACS Appl. Mater. Interfac. 2011. V. 3. № 8. P. 3026.
138. Jlassi K., Chandran S., Poothanari M.A., Benna-Zayani M., Thomas S., Chehimi M.M. // Langmuir. 2016. V. 32. № 14. P. 3514.
139. Stefanescu E. A., Schexnailder P.J., Dundigalla A., Negulescu I.I., Schmidt G. // Polymer. 2006. V. 47. № 21. P. 7339.
140. Stefanescu E.A., Stefanescu C., Daly W.H., Schmidt G., Negulescu I.I. // Polymer. 2008. V. 49. № 17. P. 3785.
141. Prashantha K., Lacrampe M.-F., Krawczak P. // Adv. Mater. Manufact. Charact. 2013. V. 3. № 1. P. 11.
142. Yuan P., D. Tan, F. Annabi-Bergaya. // Appl. Clay Sci. 2015. V. 112–113. P. 75.
143. Sun P., Liu G., Lv D., Dong X., Wu J., Wang D. // J. Appl. Polym. Sci. 2016. V. 133. P. 43249.
144. Ruiz-Hitzky E., Van Meerbeek A. In Handbook of Clay Science / Eds. by F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly Amsterdam: Elsevier, 2006. P. 583.

145. Sun P., Liu G., Lv D., Dong X., Wub J., Wang D. // RSC Adv. 2015. V. 5. № 65. P. 52916.
146. Yuan P., Southon P.D., Liu Z., Green M.E.R., Hook J.M., Antill S.J., Kepert C.J. // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112 № 40. P. 15742.
147. Bhagabati P., Chaki T.K., Khastgir D. // Ind. Eng. Chem. Res. 2015. V. 54. № 26. P. 6698.
148. Рожина Э.В., Данилушкина А.А., Науменко Е.А., Львов Ю.М., Фахруллин Р.Ф. // Гены и клетки. 2014. Т. IX. № 3. С. 25.
149. Du M., Guo B., Jia J. // Polym. Int. 2010. V. 59. № 5. P. 574.
150. Lvov Y., Abdullayev E. // Prog. Polymer Sci. 2013. V. 38. № 10–11. P. 1690.
151. Li Y.-Q., Yang Y., Fu S.-Y. // Compos. Sci. Technol. 2007. V. 67. № 15-16. P. 3465.
152. Ramezanzadeh B., Attar M.M., Farzam M. // J. Therm. Anal. Calorim. 2010. V. 103. № 2. P. 731.
153. Kausar A. // Mater. Res. Innov. 2020. V. 24. № 4. P. 235.
154. Sun D., Sue H.-J., Miyatake N. // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. № 1. P. 16002.
155. Talluri B., Thomas T. // Colloid. Surfac. A. 2019. V. 575. P. 310.
156. Zhang S., Zhang L., Liu K., Liu M., Yin Y., Gao C. // Mater. Chem. Front. 2018. V. 2. № 7. P. 1328.
157. Talluri B., Prasad E., Thomas T. // J. Mol. Liquid. 2018. V. 265. P. 771.
158. Coleman J.N., Lotya M., O'Neill A., Bergin S.D., King P.J., Khan U., Nicolosi V. // Science. 2011. V. 331. № 6017. P. 568.
159. Eksik, O., Gao, J., Shojaee, S. A., Thomas, A., Chow, P., Bartolucci, S. F., Koratkar, N. // ACS Nano 2014. V. 8. № 5. P. 5282.
160. Cho, W., Choudhary, N., Han G. H., Park J., Akinwande D., & Lee Y. H. // Mater. Today. 2017. V. 20. № 3. P. 116.
161. Zhou X., Sun H., Bai X. // Front. Bioeng. Biotechnol. 2020. V. 8. P. 236.
162. Elías A.L., Perea-López N., Castro-Beltrán A., Berkdemir A., Lv R., Feng S., Terrones M. // ACS Nano. 2013. V. 7. № 6. P. 5235.
163. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Гл. 7. Л.: Наука. 1975.
164. Зельдович Я.Б. // Журн. эксперим. теорет. физики. 1942. Т. 12. № 11-12. С. 525.
165. Irzhak V.I. // Rev. J. Chem. 2016. V. 6. № 4. P. 370.
166. LaMer V.K., Dinegar R.H. // J. Am. Chem. Soc. 1950. V. 72. № 11. P. 4847.

- 167.** Polte J., Tuavev X., Wuithschick M., Fischer A., Thuenemann A.F., Rademann K., Kraehnert R., Emmerling F. // *ASC Nano*. 2012. V. 6. № 7. P. 5791.
- 168.** Yan S., Wu Z., Yu H., Gong Y., Tan Y., Du R., Chen W., Xing X., Mo G., Chen Z., Cai Q., Sun D. // *J. Phys. Chem. C*. 2014. V. 118. № 20. P. 11454.
- 169.** Park J., Joo J., Kwon S.G., Jang Y., Hyeon T. // *Angew. Chemie Int. Ed*. 2007. V. 46. № 25. P. 4630.
- 170.** Thanh N.T.K., Maclean N., Mahiddine S. // *Chem. Rev*. 2014. V. 114. № 15. P. 7610.
- 171.** Privman V. // *Ann. N.Y. Acad. Sci*. 2009. V. 1161. P. 508.
- 172.** Woehl T.J., Park C., Evans J.E., Arslan I., Ristenpart W.D., Browning N.D. // *Nano Lett*. 2014. V. 14. № 1. P. 373.
- 173.** Whitehead C.B., Özkaz S., Finke R.G. // *Chem. Mater*. 2019. V. 31. № 18. P. 7116.
- 174.** Finke R.G., Watzky M.A., Whitehead C.B. // *Chem. Mater*. 2020. V. 32. № 8. P. 3657.
- 175.** Turkevich J., Stevenson P.C., Hillier J. // *Faraday Discuss. Chem. Soc*. 1951. V. 11. P. 55.
- 176.** Finney E.E., Finke R.G. // *J. Colloid Interface Sci*. 2008. V. 317. № 2. P. 351.
- 177.** Watzky M.A., Finke R.G. // *Chem. Mater*. 1997. V. 9. № 12. P. 3083.
- 178.** Finney E.E., Finke R.G. // *Chem. Mater*. 2009. V. 21. № 19. P. 4692.
- 179.** Watzky M.A., Finney E.E., Finke R.G. // *J. Am. Chem. Soc*. 2008. V. 130. № 36. P. 11959.
- 180.** Perala S.R.K., Kumar S. // *Langmuir*. 2014. V. 30. № 42. P. 12703.
- 181.** Polte J., Ahner T.T., Delissen F., Sokolov S. // *J. Am. Chem. Soc*. 2010. V. 132. № 4. P. 1296.
- 182.** Bardají M., Uznanski P., Amiens C., Chaudret B., Laguna A. // *Chem. Commun*. 2002. № 6. P. 598.
- 183.** Nakamoto M., Kashiwagi Y., Yamamoto M. // *Inorg. Chim. Acta*. 2005. V. 358. № 14. P. 4229.
- 184.** Yamamoto M., Nakamoto M. // *J. Mater. Chem*. 2003. V. 13. № 9. P. 2064.
- 185.** Kashiwagi Y., Yamamoto M., Nakamoto M. // *J. Colloid Interface Sci*. 2006. V. 300. № 1. P. 169.
- 186.** Yamamoto M., Kashiwagi Y., Nakamoto M. // *Langmuir*. 2006. V. 22. № 20. P. 8581.

187. Соловьев М.Е., Иржак В.И. // Коллоид. журн. 2015. Т. 77. № 9. С. 377.
188. Губин С.П. // Успехи химии. 1985. Т. 54. № 4. С. 529.
189. Malik W.U., Jain A.K., Jhamb O.P. // J. Chem. Soc. A. 1971. P. 1514.
190. Кузуб Л.И., Богданова Л.М., Куркин Т.С., Торбов В.И., Гурьева Л.Л., Розенберг Б.А., Бузин П.В. // В сб. Структура и динамика молекуляр-ных систем. № 16, ч. 2. (Йошкар-Ола – Уфа– Казань – Москва. 2009). с. 134.
191. Соловьев М.Е., Иржак Т.Ф., Иржак В.И. // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 3. С. 1430.
192. Богданова Л.М., Кузуб Л.И., Спириин М.Г., Джардималиева Г.И., Ир-жак В.И. // Вест. КГТУ. 2015. Т. 18. № 16. С. 10.
193. Drews T.O., Katsoulakis M.A., Tsapatsis M. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. № 50. P. 23879.
194. Shields S.P., Richards V.N., Buhro W.E. // Chem.Mater. 2010. V. 22. № 10. P. 3212.
195. Коробов А.И. // Вест. Харьков. национал. ун-та. Химия. 2004. № 11. С. 115.
196. Giersig M., Pastoriza-Santos I., Liz-Marzán L.M. // J. Mater. Chem. 2004. V. 14. № 4. P. 607.
197. Pong B.-K., Elim H.I., Chong J.-X., Ji W., Trout B.L., Lee J.-Y. // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. № 17. P. 6281.
198. Matijevic E., Goia D. // Croat. Chem. Acta. 2007. V. 80. № 3-4. P. 485.
199. Woehl T.J., Evans J.E., Arslan I., Ristenpart W.D., Browning N.D. // ACS Nano. 2012. V. 6. № 10. P. 8599.
200. Evans J.E., Jungjohann K.L., Browning N.D., Arslan I. // Nano Lett. 2011. V. 11. № 11. P. 2809.
201. Gorshkov V., Zavalov A., Privman V. // Langmuir. 2009. V. 25. № 9. P. 7940.
202. Watt J., Young N., Haigh S., Kirkland A., Tilley R.D. // Adv.Mater. 2009. V. 21. № 22. P. 2288.
203. Polte J. // Cryst. Eng. Comm. 2015. V. 17. № 36. P. 6809.
204. Polte J., Tuaeв X., Wuithschick M., Fischer A., Thuenemann A.F., Rademann K., Kraehnert R., Emmerling F. // ASC Nano. 2012. V. 6. № 7. P. 5791.
205. Yu Y., Zhang Q., Yao Q., Xie J., Lee J.Y. // Acc. Chem. Res. 2014. V. 47. № 12. P. 3530.

206. Bilalbegovic G. // Comput. Mater. Sci. 2004. V. 31. № 1-2. P. 181.
207. Huang F, Zhang H., Banfield J.F. // Nano Lett. 2003. V. 3. № 3. P. 373.
208. Zhang J., Lin Z., Lan Y., Ren G., Chen D., Fluang F, Flong M. // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. № 39. P. 12981.
209. Zhang Y., Li L., Zheng J., Li Q., Zuo Y., Yang E., Li G. // J. Phys. Chem. C. 2015. V. 119. № 33. P. 19505.
210. Лифшиц И.М., Слезов В.В. // Журн. эксперим. теорет. физики. 1958. Т. 35. № 2. С. 479.
211. Wagner C.Z. // Z. Elektrochem. 1961. Bd. 65. № 7-8. S. 581.
212. Baldan A.J. // J. Mater. Sci. 2002. V. 37. № 8. P. 2171.
213. Wang K.G., Glicksman M.E., Rajan K. // Phys. Rev. E. 2004. V. 69. № 6. P. 061507.
214. Talapin D.V., Rogach A.L., Haase M., Weller H. // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. № 49. P. 12278.
215. Ягафаров Ш.Ш., Гаузин И.С. // Вестн. Челяб. гос. ун-та. Физика. 2012. Т. 30. № 14. С. 54.
216. Richards V.N., Rath N.P., Buhro W.E. // Chem. Mater. 2010. V. 22. № 11. P. 3556.
217. Richards V.N., Shields S.P., Buhro W.E. // Chem. Mater. 2011. V. 23. № 2. P. 137.
218. Layek A., Mishra G., Sharma A., Spasova M., Dhar S., Chowdhury A., Bandyopadhyaya R. // J. Phys. Chem. C. 2012. V. 116. № 46. P. 24757.
219. Zhao L., Ji X., Sun X., Li J., Yang W., Peng X. // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. № 38. P. 16645.
220. Segets D., Hartig M.A.J., Gradl J., Peukert W. // Chem. Eng. Sci. 2012. V. 70. № 1. P. 4.
221. Jia G., Banin U. // J. Am. Chem. Soc. 2014. V. 136. № 31. P. 11121.
222. Иржак В.И. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 8. С. 1359.
223. Lin X.M., Wang G.M., Sorensen C.M., Klabunde K.J. // J. Phys. Chem. B. 1999. V. 103. № 26. P. 5488.
224. Lin X.M., Sorensen C.M., Klabunde K.J. // J. Nanopart. Res. 2000. V. 2. № 2. P. 157.
225. Lin X.M., Jaeger H.M., Sorensen C.M., Klabunde K.J. // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. № 17. P. 3353

226. *Stoeva S.I., Klabunde K.J., Sorensen C.M., Dragieva I.* // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. № 10. P. 2305.
227. *Stoeva S.I., Smetana A.B., Sorensen C.M., Klabunde K.J.* // J. Colloid Interface Sci. 2007. V. 309. № 1. P. 94.
228. *Smetana A.B., Klabunde K.J., Sorensen C.M.* // J. Colloid Interface Sci. 2005. V. 284. № 2. P. 521.
229. *Naoe K., Petit C., Pileni M.P.* // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. № 44. P. 16249.
230. *Cingarapu S., Yang Z., Sorensen C.M., Klabunde K.J.* // Chem. Mater. 2009. V. 21. № 7. P. 1248.
231. *Kalidindi S.B., Jagirdar B.R.* // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. № 11. P. 4042.
232. *Smetana A.B., Klabunde K.J., Sorensen C.M., Ponce A.A., and Mwale B.* // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. № 5. P. 2155.
233. *Kalidindi S.B., Jagirdar B.R.* // Inorg. Chem. 2009. V. 48. № 10. P. 4524.
234. *Sanyal U., Datta R., Jagirdar B.R.* // RSC Adv. 2012. V. 2. № 1. P. 259
235. *Heroux D., Ponce A., Cingarapu S., Klabunde K.J.* // Adv. Funct. Mater. 2007. V. 17. № 17. P. 3562.
236. *Cingarapu S., Yang Z., Sorensen C.M., Klabunde K.J.* // Inorg. Chem. 2011. V. 50. № 11. P. 5000.
237. *Jose D., Jagirdar B.R.* // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. № 27. P. 10089.
238. *Arora N., Jagirdar B.R., Klabunde K.J.* // J. Al. Com. 2014. V. 610. P. 35.
239. *Yang Y., Gong X., Zeng H., Zhang L., Zhang X., Zou C., Huang S.* // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. № 1. P. 256.
240. *Bhaskar S.P., Jagirdar B.R.* // J. Chem. Sci. 2012. V. 124. № 6. P. 1175.
241. *Sidhaye D.S., Prasad B.L.V.* // New J. Chem. 2011. V. 35. № 4. P. 755.
242. *Lee D.-K., Park S.-I., Lee J.K., Hwang N.-M.* // Acta Mater. 2007. V. 55. № 15. P. 5281.
243. *Sahu P., Prasad B.L.V.* // Langmuir. 2014. V. 30. № 34. P. 10143.
244. *Xin H.L.L., Zheng H.M.* // Nano Lett. 2012. V. 12. № 3. P. 1470.
245. *Clark M.D., Kumar S.K., Owen J.S., Chan E.M.* // Nano Lett. 2011. V. 11. № 5. P. 1976.
246. *Prasad B.L.V., Stoeva S.I., Sorensen C.M., Klabunde K.J.* // Langmuir. 2002. V. 18. № 20. P. 7515.

247. Prasad B.L.V., Stoeva S.I., Sorensen C.M., Klabunde K.J. // Chem. Mater. 2003. V. 15. № 4. P. 935.
248. Stoeva S.I., Zaikovski V., Prasad B.L.V., Stoimenov P.K., Sorensen C.M., and Klabunde K.J. // Langmuir. 2005. V. 21. № 23. P. 10280.
249. Sahu P., Prasad B.L.V. // Chem. Phys. Lett. 2012. V. 525-526. P. 101.
250. Иржак Т.Ф., Иржак В.И. // Доклады РАН. 2019. Т. 486. № 5. С. 554.
251. Иржак Т.Ф., Иржак В.И. // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 7. С. 1073.
252. Henz B.J., Hawa T., Zachariah M.R. // Langmuir. 2008. V. 24. № 3. P. 773.
253. Ghorai P.K., Glotzer S.C. // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. № 43. P. 15857.
254. Рехвиашвили С.Ш., Кишტიкова Е.В., Розенберг Б.А. // Нано- микро-сист. техн. 2008. № 6. С. 4.
255. Рехвиашвили С.Ш., Кишტიкова Е.В., Розенберг Б.А. // Хим. Физика. 2009. Т. 28. № 12. С. 72.
256. Иржак В.И., Розенберг Б.А. // Коллоид. журн. 2009. Т. 71. № 2. С. 186.
257. Большагин Е.Ю., Ролдугин В.И. // Коллоид. журн. 2012. Т. 74. № 6. С. 680.
258. Gonzalez B.S., Lypez-Quintela M.A. Functional Nanometer-Sized Clusters of Transition Metals: Synthesis, Properties and Applications /Eds. by W. Chen, S. Chen. NY: RCS Smart Mater, 2014. P. 25.
259. Бричкин С.Б., Разумов В.Ф. // Успехи химии. 2016. Т.85. № 12. С. 1297.
260. Lu Y., Chen W. // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. № 19. P. 3594.
261. Castleman A.W. // J. Phys. Chem. Lett. 2011. V. 2. № 9. P. 1062.
262. Banin U., Ben-Shahar Y., Vinokurov K. // Chem. Mater. 2013. V. 26. № 1. P. 97.
263. Patra B.K., Guria A.K., Dutta A., Shit A., Pradhan N. // Chem. Mater. 2014. V. 26. № 24. P. 7194.
264. Wang J., Chen K., Gong M., Xu B., Yang Q. // Nano Lett. 2013. V. 13 № 9. P. 3996.
265. Wang J., Fan W., Yang J., Da Z., Yang X., Chen K., Yu H., Cheng X. // Chem. Mater. 2014. V. 26. № 19. P. 5647.
266. Akkerman Q.A., Genovese A., George C., Prato M., Moreels I., Casu A., Marras S., Curcio A., Scarpellini A., Pellegrino T., Manna L., Lesnyak V. // ACS Nano. 2015. V. 9. № 1. P. 521.
267. Salvalaglio M., Backofen R., Bergamaschini R., Montalenti F., Voigt A. // Cryst. Growth Design. 2015. V. 15. № 6. P. 2787.

268. *Schaetz A., Zeltner M., Stark W.J.* // ACS Catalysis. 2012. V. 2. № 6. P. 1267.
269. *Navalon S., Dhakshinamoorthy A., Alvaro M., Garcia H.* // Chem. Rev. 2014. V. 114. № 12. P. 6179.
270. *Chua C.K., Pumera M.* // Chem. Europ. J. 2015. V. 21. № 36. P. 12550.
271. *Liang Z., Gou J., Zhang C., Wang B., Kramer L.* // Mater. Sci. Eng. A. 2004. V. 365. № 1–2. P. 228.
272. *Britz A., Khlobystov A.N.* // Chem. Soc. Rev. 2006. V. 35. № 7. P. 637.
273. *Shen B., Zhai W., Tao M., Lu D., Zheng W.* // Compos. Sci. Technol. 2013. V. 77. P. 87.
274. *Xue B., Zhu J., Liu N., Li Y.* // Catal. Commun. 2015. V. 64. P. 105.
275. *Xie H., Liu B., Yuan Z., Shen J., Cheng R.* // J. Polym. Sci. A. 2004. V. 42. № 20. P. 3701.
276. *Tao K., Yang S., Grunlan J.C., Kim Y.S., Dang B., Deng Y., Thomas R.L., Wilson B.L., Wei X.* // J. Appl. Polym. Sci. 2006. V. 102. № 6. P. 5248.
277. *Esmizadeh E., Yousefi A., Naderi G.* // Iran. Polym. J. 2015. V. 24. № 1. P. 1.
278. *Visco A., Calabrese L., Milone C.* // J. Reinf. Plast. Compos. 2009. V. 28. № 8. P. 937.
279. *Susin S.B., Pistor V., Amico S.C., Coelho L.A.F., Pezzin S.H., Zattera A.J.* // J. Appl. Polym. Sci. 2014. V. 131. № 3. P. 39857.
280. *Rahaman A., Mohanty A.* // Polym. Compos. 2014. V. 35. № 29. P. 441.
281. *Cividanes L.S., Simonetti E.A., Moraes M.B., Fernandes F.W., Thim G.P.* // Polym. Eng. Sci. 2014. V. 54. № 11. P. 2461.
282. *Zhou T., Wang X., Wang T.* // Polym. Inter. 2009. V. 58. № 4. P. 445.
283. *Abdalla M., Dean D., Robinson P., Nyairo E.* // Polymer. 2008. V. 49. № 16. P. 3310.
284. *Valentini L., Puglia D., Carniato F., Boccaleri E., Marchese L., Kenny J.M.* // Compos. Sci. Technol. 2008. V. 68. № 3–4. P. 1008.
285. *Qiu J., Wang S.* // Mater. Chem. Phys. 2010. V. 121. № 1–2. P. 295.
286. *Choi W.J., Powell R.L., Kim D.S.* // Polym. Compos. 2009. V. 30. № 4. P. 415.
287. *Yang K., Gu M., Jin Y., Mu G., Pan X.* // Compos. A. 2008. V. 39. № 10. P. 1670.
288. *Cividanes L.S., Brunelli D.D., Antunes E.F., Corat E.J., Sakane K.K., Thim G.P.* // J. Appl. Polym. Sci. 2013. V. 127. № 1. P. 544.

289. Кондрашов С.В., Грачев В.П., Акатенков Р.В., Алексашин В.Н., Деев И.С., Аношкин И.В., Раков Е.Г., Иржак В.И. // *Высокомолекул. соед.* А. 2014. V. 56. № 3. P. 316.
290. Allaoui A., El Bounia N. // *eXPRESS Polym. Lett.* 2009. V. 3. № 9. P. 588.
291. Qiu S.L., Wang C.S., Wang Y.T., Liu C.G., Chen X.Y., Xie H.F., Huang Y.A. Cheng R.S. // *Express Polym. Lett.* 2011. V. 5. № 9. P. 809.
292. Ryu S.H., Sin J.H., Shanmugharaj A.M. // *Europ. Polym. J.* 2014. V. 52. P. 88.
293. Park J.K., Kim D.S. // *Polym. Eng. Sci.* 2014. V. 54. № 4. P. 969.
294. Park J.K., Kim D.S. // *Polym. Eng. Sci.* 2014. V. 54. № 5. P. 985.
295. Jeong Y.G., An J.-E. // *Polym. Intern.* 2014. V. 63. № 11. P. 1895.
296. Galpaya D.G.D., Fernando J.F.S., Rintoul L., Motta N., Waclawik E.R., Yan C., George G.A. // *Polymer.* 2015. V. 71. P.122.
297. Acocella M.R., Corcione C.E., Giuri A., Maggio M., Maffezzoli A., Guerra G. // *RSC Advances.* 2016. V. 6. № 28. P. 23858.
298. Mauro M., Acocella M.R., Corcione C.E., Maffezzoli A., Guerra G. // *Polymer.* 2014. V. 55. № 5612.
299. Li L., Zeng Z., Zou H., Liang M. // *Thermochim. Acta.* 2015. V. 614. P. 76.
300. Seyhan A.T., Sun Z., Deitzel J., Tanoglu M., Heider D. // *Mater. Chem. Phys.* 2009. V. 118. № 1. P. 234.
301. Cai Z.-Q., Movva S., Chiou N.-R., Guerra D., Hioe Y., Castro J.M., Lee L.J. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2010. V. 118. № 4. P. 2328.
302. Vertuccio L., Russo S., Raimondo M., Lafdi K., Guadagno L. // *RSC Advances.* 2015. V. 5. № 110. P. 90437.
303. Kausar A. // *Mater. Res. Innov.* 2020. V. 24. № 6. DOI: 10.1080/14328917.2020.1748794
304. Zhang B., Gao W., Hou Y., Zhang G. // *IEEE Trans. Dielec. Elect. Insul.* 2018. V. 25. № 5. P. 2011.
305. Wang X., Mao L., Luo M., Fang P., Dai Y., Liew K.M. // *Prog. Org. Coat.* 2010. V. 67. № 4. P. 398.
306. Zhai Y.-J., Wang Z.-C., Huang W., Huang J.-J., Wang Y.-Y., Zhao Y.-Q. // *Mater. Sci. Engin. A.* 2011. V. 528. № 24. P. 7295.
307. Luo X., Yu X., Ma Y., Naito K., Zhang Q. // *Thermochim. Acta.* 2018. V. 663. P. 1.

- 308.** *De B., Voit B., Karak N.* // ACS Appl. Mater. Interfac. 2013. V. 5. № 20. P. 10027.
- 309.** *De B., Kumar M., Mandal B.B., Karak N.* // RSC Adv. 2015. V. 5. № 91. P. 74692.
- 310.** *Shiravand F., Fraga I., Cortes P., Calventus Y., Hutchinson J.M.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2014. V. 118. № 2. P. 723.
- 311.** *Alzina C., Mija A., Vincent L., Sbirrazzuoli N.* // J. Phys. Chem. B. 2012. V. 116. № 19. P. 5786.
- 312.** *Ivankovic M., Brnardic I., Ivankovic H., Mencer H.J.* // J. Appl. Polym. Sci. 2006. V. 99. № 2. P. 550.
- 313.** *Alzina C., Sbirrazzuoli N., Mija A.* // J. Phys. Chem. B. 2010. V. 114. № 39. P. 12480.
- 314.** *Roman F., Calventus Y., Colomer P., Hutchinson J.M.* // Thermochim. Acta. 2012. V. 541. P. 76.
- 315.** *Li L., Zou H., Liang M., Chen Y.* // Thermochim. Acta. 2014. V. 597. P. 93.
- 316.** *Ferdosian F., Ebrahimi M., Jannesari A.* // Thermochim. Acta. 2013. V. 568. P. 67.
- 317.** *Shanmugaraj A.M., Ryu S.H.* // Thermochim. Acta. 2012. V. 546. P. 16.
- 318.** *Torre L., Frulloni E., Kenny J.M., Manfredi C., Camino G.* // J. Appl. Polym. Sci. 2003. V. 90. № 9. P. 2532.
- 319.** *Shiravand F., Hutchinson J.M., Calventus Y.* // Polym. Eng. Sci. 2014. V. 54. № 1. P. 51.
- 320.** *Montserrat S., Roman F., Hutchinson J.M., Campos L.* // J. Appl. Polym. Sci. 2008. V. 108. № 2. P. 923.
- 321.** *Cortes P., Fraga I., Calventus Y., Roman F., Hutchinson J.M., Ferrando F.* // Materials. 2014. V. 7. № 3. P. 1830.
- 322.** *Chin I.-J., Thurn-Albrecht T., Kim H.-C., Russell, T. P., Wang J.* // Polymer. 2001. V. 42. № 13. P. 5947.
- 323.** *Tolle T.B., Anderson D.P.* // Compos. Sci. Technol. 2002. V. 62. № 7-8. P. 1033.
- 324.** *Becker O., Cheng Y.-B., Varley R.J., Simon G.P.* // Macromolecules. 2003. V. 36. № 5. P. 1616.
- 325.** *Shiravand F., Hutchinson J.M., Calventus Y.* // Express Polym. Lett. 2015. V. 9. № 8. P. 695.

326. Jiankun L., Yucci K., Zongneng Q., Xiao-Su Y. // *J. Polym. Sci. B*. 2001. V. 39. № 1. P. 115.
327. Zhang H. // *Nanotechnol. Rev.* 2017. V. 6. № 6. P. 573.
328. Vahedi V., Pasbakhsh P., Chai S.-P. // *Mater. Design*. 2015. V. 68. P. 42.
329. Sanctuary R., Baller J., Zielinski B., Becker N., Krüger J.K., Philipp M., Ziehmer M. // *J. Phys. Condens. Matter*. 2008. V. 21. № 3. Article ID 035118.
330. Baller J., Thomassey M., Ziehmer, Sanctuary R. // *Thermochim. Acta*. 2011. V. 517. № 1–2. P. 34.
331. Karasinski E.N., Luz M.G.D., Lepiński C.M., Coelho L.A.F. // *Thermochim. Acta*. 2013. V. 569. P. 167.
332. Zabihi O., Mostafavi S.M., Ravari F., Khodabandeh A., Hooshafza A., Zare K., Shahizadeh M. // *Thermochim. Acta*. 2011. V. 521. № 1–2. P. 49.
333. Ghaffari M., Ehsani M., Vandalvand M., Avazverdi E., Askari A., Goudarzi A. // *Prog. Org. Coat*. 2015. V. 89. P. 277.
334. Zabihi O., Hooshafza A., Moztarzadeh F., Payravand H., Afshar A., Alizadeh R. // *Thermochim. Acta*. 2012. V. 527. P. 190.
335. Omrani A., Rostami A.A., Ravari F., Mashak A. // *Thermochim. Acta*. 2011. V. 517. № 1–2. P. 9.
336. Hong S.G., Tsai J.S. // *J. Therm. Anal. Calorim*. 2001. V. 63. № 1. P. 31.
337. Baller J., Becker N., Ziehmer M., Thomassey M., Zielinski B., Muller U., Sanctuary R. // *Polymer*. 2009. V. 50. № 14. P. 3211.
338. Rosso P., Ye L. // *Macromol. Rapid Commun*. 2007. V. 28. № 1. P. 121.
339. Ghaemy M., Amini Nasab S.M., Barghamadi M. // *J. Appl. Polym. Sci*. 2007. V. 104. № 6. P. 3855.
340. Alzina C., Sbirrazzuoli N., Mija A. // *J. Phys. Chem. C*. 2011. V. 115. № 46. P. 22789.
341. Ghiyasi S., Sari M. G., Shabaniyan M., Hajibeygi, M., Zarrintaj P., Rallini M., Saeb M. R. // *Prog. Org. Coat*. 2018. V. 120. P. 100.
342. Jouyandeh M., Shabaniyan M., Khaleghi M., Paran S. M. R., Ghiyasi S., Vahabi H., Saeb M. R. // *Prog. Org. Coat*. 2018. V. 125. P. 384.
343. Bardaji M., Uznanski P., Amiens C., Chaudret B., Laguna A. // *Chem. Commun*. 2002. № 6. P. 598.
344. Nakamoto M., Kashiwagi Y., Yamamoto M. // *Inorg. Chim. Acta*. 2005. V. 358. № 14. P. 4229.

345. Кузуб Л.И., Гурьева Л. Л, Ходос И. М., Бадамшина Э. Р. // *Высокомолек. соед.*, Б, 2020, Т. 62, № 3, С. 222.
346. Л.И. Кузуб, Л.Л. Гурьева, И.И. Ходос, А.А. Грищук, Я.И. Эстрин, Э.Р. Бадамшина // *Высокомолек. соед.* Б. 2017. Т. 59. № 5. С. 348.
347. Kuzub L.I., Gur'eva L.L., Grishchuk A.A., Estrina G.A., Estrin Ya.I., Badamshina E.R. // *Polymer Science B*. 2015. V. 57. № 6. P. 608.
348. Bardaji M., Uznanski P., Amiens C., Chaudret B., Laguna A. // *Chem. Commun.* 2002. № 6. P. 598.
349. Nakamoto M., Kashiwagi Y., Yamamoto M. // *Inorg. Chim. Acta*. 2005. V. 358. № 14. P. 4229.
350. Charan S., Singh N., Khanna P.K., Patil K.R. // *J. Nanosci. Nanotech.* 2006. V. 6. № 7. P. 2095.
351. Yamamoto M., Nakamoto M. // *J. Mater. Chem.* 2003. V. 13. № 9. P. 2064.
352. Kashiwagi Y., Yamamoto M., Nakamoto M. // *J. Colloid Interface Sci.* 2006. V. 300. № 1. P. 169.
353. Yamamoto M., Kashiwagi Y., Nakamoto M. // *Langmuir*. 2006. V. 22. № 20. P. 8581.
354. Khanna P.K., Kulkarni D., Beri R.K. // *J. Nanopart. Res.* 2008. V. 10. № 6. P. 1059.
355. Clary D.R., Mills G. // *J. Phys. Chem. C*. 2011. V. 115. № 30. P. 14656.
356. Clary D.R., Nabil M., Sedeh M.M., El-Hasadi Y., Mills G. // *J. Phys. Chem. C*. 2012. V. 116. № 16. P. 9243.
357. Sangermano M., Yagci Y., Rizza G. // *Macromolecules*. 2007. V. 40. № 25. P. 8827.
358. Vescovo L., Sangermano M., Scarazzin R., Kortaberria G., Mondragon J. // *Macromol. Chem. Phys.* 2010. V. 211. №17. P. 1933.
359. Kortaberria G., Arruti P., Modragon I., Vescovo L., Sangermano M. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2011. V. 120. № 4. P. 2361.
360. Yagci Y., Sahin O., Ozturk T., Marchi S., Grassini S., Sangermano M. // *React. Funct. Polym.* 2011. V. 71. № 7. P. 857.
361. Yagci Y., Sangermano M., Rizza G. // *Polymer*. 2008. V. 49. № 24. P. 5195.
362. Yagci Y., Sangermano M., Rizza G. // *Macromolecules*. 2008. V. 41. № 20. P. 7268.
363. Lu J., Moon K.S., Wong C.P. // *J. Mater. Chem.* 2008. V. 18. № 40. P. 4821.
364. Lu J., Moon K.S., Wong C.P. // *IEEE Proc. 56 Electronic Components and Technology Conference. San Diego, IEEE, Piscataway.* 2006. P. 184.

365. Gao H., Liu L., Luo Y., Jia D. // *Mater. Lett.* 2011. V. 65. № 23–24. P. 3529.
366. Bogdanova L., Kuzub L., Dzhavadjan E., Rabenok E., Novikov G., Pomogailo A. // *Macromol. Symp.* 2012. V. 317–318. P. 117.
367. Bogdanova L.M., Kuzub L.I., Dzhavadyan E.A., Torbov V.I., Dremova N.N., Pomogailo A.D. // *Polym. Sci. Ser. A.* 2014. V. 56. № 3. P. 304.
368. Л.М.Богданова, В.А.Шершнев, М.Г.Спирин, В.И.Иржак, С.Е.Закиев, Г.И. Джардималиева, // *Журн. физ. химии.* 2019. Т. 93. № 7. С. 1043.
369. Высоцкий В.В., Урюпина О.Я., Ролдугин В.И., Плачев Ю.А. // *Колл. журн.* 2009. Т. 71. № 2. С. 164.
370. Иржак В.И. // *Высокомогл. соед.* С. 2020. Т. 62. № 1. С. 55.
371. Winey K.I., Vaia R.A. // *MRS Bull.* 2007. V. 32. № 4. P. 314.
372. Hull D., Clyne T.W. *An introduction to composite materials.* 2-nd edition. Cambridge Solid State Science Series. Cambridge: University press. 1996.
373. Zare Y., Rhee K.Y. // *J. Mater. Sci.* 2020. V. 55. № 13. P. 5471.
374. Chen F., Clough A., Reinhard B.M., Grinstaff M.W., Jiang N., Koga T., Tsui O.K.C. // *Macromolecules.* 2013. V. 46. № 11. P. 4663.
375. Putz K.W., Palmeri M.J., Cohn R.B., Andrews R., Brinson L.C. // *Macromolecules.* 2008. V. 41. № 18. P. 6752.
376. Auad M.L., Mosiewicki M.A., Uzunpinar C., Williams R.J.J. // *Polym. Eng. Sci.* 2010. V. 50. № 1. P. 183.
377. Coleman J.N., Cadek M., Ryan K.P., Fonseca A., Nady J.B., Blau W.J., Ferreira M.S. // *Polymer.* 2004. V. 47. № 26. P. 8556.
378. Wang S., Liang R., Wang B., Zhang C. // *Polym. Compos.* 2009. V. 30. № 8. P. 1050.
379. Tsafack T., Alred J.M., Wise K.E., Jensen B., Siochi E., Yakobson B.I. // *Carbon.* 2016. V. 105. P. 600.
380. Barber A.H., Cohen S.R., Wagner H.D. // *Appl. Phys. Lett.* 2003. V. 82. № 23. P. 4140.
381. Sáenz Ezquerro C., Laspalas M., Chiminelli A., Valero C., Serrano F. // *Fibers.* 2018. V. 6. № 3. P. 54.
382. Chen J., Gao X., Xu D. // *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2019. V. 2019. ID 5268267.
383. Wernik J.M., Cornwell-Mott B.J., Meguid S.A. // *Intern. J. Solids Struct.* 2012. V. 49. № 13. P. 1852.

- 384.** *Cooper C.A., Cohen S.R., Barber A.H., Wagner H.D.* // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 81. P. 3873.
- 385.** *Yazdchi K., Salehi M.* // Compos. Part A. 2011. V. 42. № 10. P. 1301.
- 386.** *Li Y., Liu Y., Peng X., Yan C., Liu S., Hua N.* // Comput. Mater. Sci. 2011. V. 50. № 6. P. 1854.
- 387.** *Prashantha K., Lacrampe M.-F., Krawczak P.* // Adv. Mater. Manufact. Charact. 2013. V. 3. № 1. P. 11.
- 388.** *Deng S., Zhang J., Ye L.* // Compos. Sci. Technol. 2009. V. 69. № 14. P. 2497.
- 389.** *Ye Y., Chen H., Wu J., Ye L.* // Polymer. 2007. V. 48. № 21. P. 6426.
- 390.** *Cao L., Wang X., Meziani M.J., Lu F, Wang H, Luo PG, Lin Y, Harruff BA.* // J. Am. Chem. Soc. 2007. V. 129. №. 37. P. 11318.
- 391.** *Jimenez A., Sarsa A., Blazquez M., Pineda T.* // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. № 49. P. 21309.
- 392.** *Vijayan P.P., Puglia D., Kenny J.M., Thomas S.* // Soft Matter. 2013. V. 9. № 10. P. 2899.
- 393.** *Агарева Н.А., Александров А.П., Смирнова Л.А., Битюрин Н.М.* // Перспектив. матер. 2009. № 1. С. 5.
- 394.** *Jabeen S., Kausar A., Muhammad B., Gul S., Farooq M.* // Polym.-Plast. Technol. Eng. 2015. V. 54. № 13. P. 1379.
- 395.** *Haleem Y., Song P., Liu D., Wang C.D., Gan W., Saleem M.F., Song L.* // Mater. 2016. V. 9. № 7. P. 507.
- 396.** *Rafiee M., Yavari F., Rafiee J., Koratkar N.* // J. Nanopart. Res. 2011. V 13. № 2. P. 733.
- 397.** *Pikhurov D.V., Zuev V.V.* // Nanosystem. 2013. V. 4. № 6. P. 834.
- 398.** *Jiang Z., Zhang H., Zhang Z., Murayama H., Okamoto K.* // Compos. Part A. 2008. V. 39. № 11. P. 1762.
- 399.** *Tarasov A.E., Anokhin D.V., Propad Y.V., Bersenev E.A., Razorenov S.V., Garkushin G.V., Badamshina E.R.* // J. Compos. Mater. 2019. V. 53. № 26-27. P. 3797.
- 400.** *Gooding J.J., Ciampi S.* // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. № 10. P. 2704.
- 401.** *Kaushik A.P., Clancy P.* // J. Chem. Phys. 2012. V. 136. № 11. Article ID 114702.
- 402.** *Talluri B., Prasad E., Thomas T.* // Superlatt. Microstruc. 2018. V. 116. P. 122.

403. Balberg I., Anderson C.H., Alexander S., Wagner N. // *Phys. Rev. B*. 1984. V. 30. № 7. P. 3933.
404. Balberg I. // *Philosoph. Mag. B*. 1987. V. 56. № 6. P. 991.
405. Pukánszky B. // *Compos.* 1990. V. 21. № 3. P. 255.
406. Youngs I.J. // *J. Phys. D*, 2003. V. 36. № 6. P. 738.
407. Du F., Scogna R. C., Zhou W., Brand S., Fischer J.E., Winey K. // *Macromolecules*. 2004. V. 37. № 24. P. 9048.
408. Hobbie E.K., Fry D.J. // *J. Chem. Phys.* 2007. V. 126. Article ID 124907.
409. Kozlov G.V., Dolbin I.V. // *J. Appl. Mech. Techn. Phys.* 2018. V. 59. № 4. P. 765.
410. Козлов Г.В., Долбин И.В. // *Изв. ВУЗ. Физика*. 2018. Т. 61. № 5. С. 151.
411. Martin-Gallego M., Bernal M.M., Hernandez M., Verdejo R.; Lopez-Manchado M.A. // *Eur. Polym. J.* 2013. V. 49. № 6. P. 1347.
412. Shi B., Dong L., Li M., Liu B., Kim K., Xu X., Liu J. // *Appl. Phys. Lett.* 2018. V. 113. № 4. ID 041902.
413. Marsden A.J., Papageorgiou D.G., Vallés C., Liscio A., Palermo V., Bissett M.A., Young R.J., Kinloch I.A. // *2D Mater.* 2018. V. 5. № 3. ID 032003.
414. Wang S., Liang R., Wang B., Zhang C. // *Carbon*. 2009. V. 47. № 1. P. 53.
415. Тарасевич Ю.Ю. Перколяция: теория, приложения, алгоритмы: Учебное пособие. М.: Эдиториал УРСС. 2002
416. Эфрос А.Л. Физика и геометрия беспорядка. М.: Наука. 1982.
417. Spanos P., Elsbernd P., Ward B., Koenck T. // *Philos. Transact. Roy. Soc. A*. 2013. V. 371. № 1993. ID 20120494.
418. Rahaman M., Aldalbahi A., Govindasami P., Khanam N.P, Bhandari S., Feng P., Altalhi T. // *Polymers*. 2017. V. 9. № 10. P. 527.
419. Ni X., Hui C., Su N., Jiang W., Liu F. // *Nanotechnol.* 2018. V. 29. № 7. Article ID 075401.
420. Ni X., Hui C., Su N., Cutler R., Liu F. // *Nanotechnol.* 2019. V. 30. № 18. Article ID 185302.
421. Yan K.Y., Xue Q.Z., Zheng Q.B., Hao L.Z. // *Nanotechnol.* 2007. V. 18. № 25. Article ID 255705.
422. Wang Y., Yang C., Pei Q.-X., Zhang Y. // *ACS Appl. Mater. Interfac.* 2016. V. 8. № 12. P. 8272.
423. Deng H., Wu F., Chen L., Xu Z., Liu L., Yang C., Mai W., Cheng B. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2014. V. 131. № 23. P. 41164.

424. *Baxter S.C., Robinson C.T.* // *Compos. Sci. Technol.* 2011. V. 71. № 10. P. 1273.
425. *Onsager L.* // *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 1949. V. 51. № 4. P. 627.
426. *Ambrosetti G., Grimaldi C., Balberg I., Maeder T., Danani A., Ryser P.* // *Phys. Rev. B.* 2010. V. 81. № 15. Article ID 155434.
427. *Chen Y., Pan F., Guo Z., Liu B., Zhang J.* // *J. Mech. Phys. Solid.* 2015. V. 84. P. 395.
428. *Plummer C.J.G., Rodlert M., Bucaille J.-L., Grünbauer H.J.M., Månson J.-A.E.* // *Polymer.* 2005. V. 46. № 17. P. 6543.
429. *Li J., Kim J.-K.* // *Compos. Sci. Technol.* 2007. V. 67. № 10. P. 2114.
430. *Zhang B., Yu Y., Liu Y., Huang Z.-D., He Y., Kim J.-K.* // *Nanoscale.* 2013. V. 5. № 5. P. 2100.
431. *Li J., Ma P.C., Chow W.S., To C. K., Tang B. Z., Kim J.-K.* // *Adv. Funct. Mater.* 2007. V. 17. № 16. P. 3207.
432. *Y.J. Kim, T.S. Shin, H.D. Choi, J.H. Kwon, Y.C. Chung, H.G. Yoon.* // *Carbon.* 2005. V. 43. № 1. P. 23.
433. *A. Allaoui, S. Bai, H. M. Cheng, J.B. Bai.* // *Compos. Sci. Technol.* 2002. V. 62. № 15. P. 1993.
434. *J.B. Bai, A. Allaoui.* // *Compos.: Part A.* 2003. V. 34. № 8. P. 689.
435. *Shi D.L., Feng X.Q., Huang Y.Y., Hwang K.C., and Gao H.* // *J. Eng. Mater. Technol.* 2004. V. 126. № 3. P. 250.
436. *Иржак В.И.* // *Колл. журн.* 2021. Т. 83. № 1. С. 51.
437. *Combessis A., Bayon L., Flandin L.* // *Appl. Phys. Lett.* 2013. V. 102. № 1. ID 011907.
438. *Иржак В.И.* // *Журн. физ. химии.* 2020. Т. 94. № 8. С. 1228.
439. *Behnam A., Guo J., Ural A.* // *J. Appl. Phys.* 2007. V. 102. № 4. Article ID 044313.
440. *Kovacs J.Z., Velagala B.S., Schulte K., Bauhofer W.* // *Compos. Sci. Technol.* 2007. V. 67. № 5. P. 922.
441. *Bauhofer W., Kovacs J.Z.* // *Compos. Sci. Technol.* 2009. V. 69. № 10. P. 1486.
442. *Кристенсен Р.* Введение в механику композитов. М.: Мир, 1982.
443. *Miyagawa H., Drzal L.T.* // *Polymer.* 2004. V. 45. №18. P. 5163.
444. *Hsieh T.H., Kinloch A.J., Taylor A.C., Kinloch I.A.* // *J. Mater. Sci.* 2011. V. 46. № 23. P. 7525.
445. *Zhuang G.S., Sui G.X., Sun Z.S., Yang R.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2006. V. 102. № 4. P. 3664.

446. Montazeri A., Montazeri N. // *Mater. Design*. 2011. V. 32. № 4. P. 2301.
447. Singer G., Siedlaczek P., Sinn, G., Kirner P., Schuller R., Wan-Wendner R., Lichtenegger H. // *Molecules*. 2019. V. 24. № 3. P. 510.
448. Chen X., Wang J., Lin M., Zhong W., Feng T., Chen X., Chen J., Xue F. // *Mater. Sci. Eng. A*. 2008. V. 492. №1–2. P. 236
449. Yoonessi M., Lebrón-Colón M., Scheiman D., Meador M.A. // *ACS Appl. Mater. Interfac.* 2014. V. 6. № 19. P. 16621.
450. Gkikas G., Paipetis A.S. // *Meccanica*. 2014. V. 50. № 2. P. 461.
451. Ma P.C., Mo S.Y., Tang B.Z., Kim J.K. // *Carbon*. 2010. V. 48. № 6. P. 1824.
452. Ye Y., Chen H., Wu, J., Ye L. // *Polymer*. 2007. V. 48. № 21. P. 6426.
453. Deng S., Zhang J., Ye L., Wu J. // *Polymer*. 2008. V. 49. № 23. P. 5119.
454. Liu M., Jia Z., Jia D., Zhou C. // *Prog. Polym. Sci.* 2014. V. 39. № 8. P. 1498.
455. Hussein S.I. // *Nano Hybrids Compos.* 2018. V. 22. P. 23.
456. Sun X., Sun H., Li H., Peng H. // *Adv. Mater.* 2013. V. 25. № 37. P. 5153.
457. Yang S.-Y., Lin W.-N., Huang Y.-L., Tien H.-W., Wang J.-Y., Ma C.-C. M., Wang Y.-S. // *Carbon*. 2011. V. 49. № 3. P. 793.
458. Rafiee M.A., Rafiee J., Wang Z., Song H., Yu Z.-Z., Koratkar N. // *ASC Nano*. 2009. V. 3. № 12. P. 3884.
459. Wang X., Jin J., Song M. // *Carbon*. 2013. V. 65. P. 324.
460. Wang K., Chen L., Wu J., Toh M.L., He C., Yee A.F. // *Macromolecules*. 2005. V. 38. № 3. P. 788.
461. Cha J., Kim J., Ryu S., Hong S.H. // *Compos. B*. 2019. V. 162. P. 283.
462. Young R. J., Kinloch I.A., Gong L., Novoselov K.S. // *Compos. Sci. Technol.* 2012. V. 72. № 12. P. 1459.
463. Shokrieh M.M., Esmkhani M., Shahverdi H.R., Vahedi F. // *Sci. Adv. Mater.* 2013. V. 5. № 3. P. 260.
464. Krishnamoorthy K., Veerapandian M., Yun K., Kim S.-J. // *Carbon*. 2013. V. 53. P. 38.
465. Wan Y.-J., Gong L.-X., Tang L.-C., Wu L.-B., Jiang J.-X. // *Compos. A*. 2014. V. 64. P. 79.
466. Wan Y.-J., Tang L.-C., Gong L.-X., Yan D., Li Y.-B., Wu L.-B., Jiang J.-X., Lai G.-Q. // *Carbon*. 2014. V. 69. P. 467.
467. Ni Y., Chen L., Teng K., Shi J., Qian X., Xu Z., Tian X., Hu C., Ma M. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2015. V. 7. № 21. P. 11583.

468. Kusmono K., Wildan M.W., Mohd Ishak Z.A. // *Int. J. Polym. Sci.* 2013. V. 2013. ID 690675.
469. Wang M., Fan X., Thitsartarn W., He C. // *Polymer.* 2015. V. 58. P. 43.
470. Jia Q.M., Zheng M., Xu C.Z., Chen H.X. // *Polym. Adv. Technol.* 2006. V. 17. № 3. P. 168.
471. Chouhan D.K., Rath S.K., Kumar A., Alegaonkar P.S., Kumar S., Harikrishnan G., Patro T.U. // *J. Mater. Sci.* 2015. V. 50. № 22. P. 7458.
472. Zabihi O., Ahmadi M., Nikafshar S., Chandrakumar Preyeswary K., Naebe M. // *Compos. B.* 2018. V. 135. P. 1.
473. Melro L.S., Jensen L.R. // *J. Compos. Mater.* V. 54. № 5. P. 681.
474. Ullah M., Kausar A., Siddiq M., Subhan M., Abid Zia M. // *Polym.-Plast. Technol. Eng.* 2015. V. 54. № 8. P. 861.
475. Khan M., Tiehu L., Zhao T.K., Khurram A.A., Khan I., Ullah A., Iqbal S. // *J. Refrac. Metal. Hard Mater.* 2018. V. 73. P. 46
476. Neitzel I., Mochalin V., Knoke I., Palmese G.R., Gogotsi Y. // *Compos. Sci. Technol.* 2011. V. 71. № 5. P. 710.
477. Neitzel I., Mochalin V. N., Niu J., Cuadra J., Kotsos A., Palmese G.R., Gogotsi Y. // *Polymer.* 2012. V. 53. № 25. P. 5965.
478. Jiang Z., Zhang H., Zhang Z., Murayama H., Okamoto K. // *Compos. A.* 2008. V. 39. № 11. P. 1762.
479. Zuev V.V. // *Polym. Eng. Sci.* 2012. V. 52. № 12. P. 2518.
480. Pikhurov D.V., Zuev V.V. // *Chem. Phys. Lett.* 2014. V. 601. № 6. P. 13.
481. Jeyranpour F., Alahyarizadeh G., Minuchehr A. // *Polymer.* 2016. V. 88. P. 9.
482. Okonkwo A.O., Jagadale P., García Herrera J.E., Hadjiev V.G., Muñoz Saldaña J., Tagliaferro A., Robles Hernandez F.C. // *Polym. Test.* 2015. V. 47. P. 113.
483. Blackman B.R.K., Kinloch A.J., Sohn Lee J., Taylor A.C., Agarwal R., Schueneman G., Sprenger S. // *J. Mater. Sci.* 2007. V. 42. № 16. P. 7049.
484. Wetzel B., Rosso P., Hauptert F., Friedrich K. // *Engin. Fract. Mechan.* 2006. V. 73. № 16. P. 2375.
485. Javidparvar A.A., Ramezanzadeh B., Ghasemi E. // *Progr. Org. Coat.* 2016. V. 90. P. 10.
486. Sun T., Fan H., Wang Z., Liu X., Wu Z. // *Mater. Design.* 2015. V. 87. P. 10.
487. Zou W., Du Z., Li H., Zhang C. // *Polymer.* 2011. V. 52. № 9. P. 1938.

488. *Ganguly S., Das P., Banerjee S., Das N.C.* // *Funct. Compos. Struct.* 2019. V. 1. № 2. ID 022001.
489. *Gobi N., Vijayakumar D., Keles O., Erogbogbo F.* // *ACS Omega.* 2017. V. 2. № 8. P. 4356.
490. *Karimi B., Ramezanzadeh B.* // *J. Coll. Interf. Sci.* 2017. V. 493. P. 62.
491. *Богданова Л.М., Кузуб Л.И., Джавадян Э.А., Торбов В.И., Дрёмова Н.Н., Помогайло А.Д.* // *Высокомол. соед.* 2014. Т. 56. № 3. С. 289.
492. *Yue L., Pircheragh, G., Monemian S. A., Manas-Zloczower I.* // *Carbon.* 2014. V. 78. P. 268.
493. *Szeluga, U., Kumaneck, B., Trzebicka, B.* // *Compos. A.* 2015. V. 73. P. 204.
494. *Moosa A.A., Ramazani A.S.A., Ibrahim M.N.* // *Am. J. Mater. Sci.* 2016. V. 6. № 6. P. 157.
495. *Han S., Meng Q., Pan X., Liu T., Zhang S., Wang Y., Araby S. J.* *Appl. Polym. Sci.* 2019. V. 136. Article ID 48056.
496. *Li W., Dichiaro A., Bai J.* // *Compos. Sci. Technol.* 2013. V. 74. P. 221.
497. *Subhani T., Latif M., Ahmad I., Rakha S.A., Ali N., Khurram A.A.* // *Mater. Design.* 2015. V. 87. P. 436.
498. *Singh V., Joung D., Zhai L., Das S., Khondaker S.I., Seal S.* // *Prog. Mater. Sci.* 2011. V. 56. № 8. P. 1178.
499. *Han S., Meng Q., Araby S., Liu T., Demiral M.* // *Compos. A.* 2019. V. 120. P. 116.
500. *Vavouliotis A., Fiamegou E., Karapappas P., Psarras G.C., Kostopoulos V.* // *Polym. Compos.* 2010. V. 31. № 11. P. 1874.
501. *Thakre P.R., Bisrat Y., Lagoudas D.C.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2010. V. 116. № 1. P. 191.
502. *Gojny F.H., Wichmann M.H.G., Fiedler B., Kinloch I.A., Bauhofer W., Windle A.H., Schulte K.* // *Polymer.* 2006. V. 47. № 6. P. 2036.
503. *Yuen S.M., Ma C.M., Wu H.H., Kuan H.C., Chen W.J., Liao S.H., Hsu C.W., Wu H.L.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2007. V. 103. № 2. P. 1272.
504. *Trihotri M., Dwivedi U.K., Malik M.M., Khan F.H., Qureshi M.S.* // *J. Adv. Dielect.* 2016. V. 06. № 03. ID 1650024.
505. *Castro Neto A.H., Guinea F., Peres N.M.R., Novoselov K.S., Geim A.K.* // *Rev. Mod. Phys.* 2009. V. 81. № 1. P. 109.

506. Zhao L., Levendorf M., Goncher S., Schiros T., Pálová L., Zabet-Khosousi A., Pasupathy A.N. // *Nano Lett.* 2013. V. 13. № 10. P. 4659.
507. Zhang B., Gao W., Hou Y., Zhang G. // *IEEE Trans. Dielect. Electr. Insul.* 2018. V. 25. № 5. P. 2011.
508. Sagalianov I., Vovchenko L., Matzui L., Lazarenko O. // *Nanosc. Res. Lett.* 2017. V. 12. № 1. P. 140.
509. Tsonos B., Kanapitsas A., Psarras G.C., Speliotis Th. // *Sci. Adv. Mater.* 2015. V. 7. № 3. P. 588.
510. Martinez-Garcia J.C., Rzoska S.J., Drozd-Rzoska A., Starzonek S., Mauro J.C. // *Sci. Rep.* 2015. V. 5. P. 8314.
511. Mathioudakis G.N., Patsidis A.C., Psarras G.C. // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2014. V. 116. № 1. P. 27.
512. Patsidis A., Psarras G.C. // *eXPRESS Polym. Lett.* 2008. V. 2. № 10. P. 718.
513. Singha S., Thomas M.J. // *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* 2008. V. 15. № 1. P. 12.
514. Singha S., Thomas M.J. // *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* 2009. V. 16. № 2. P. 531.
515. Wang Q., Chen G. // *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* 2014. V. 21. № 4. P. 1809.
516. Huang X., Xie L., Yang K., Wu C., Jiang P., Li S., Wu S., Tatsumi K., Tanaka T. // *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* 2014. V. 21. № 2. P. 467.
517. Gonon P., Boudefel A. // *J. Appl. Phys.* 2006. V. 99. № 2. ID 024308.
518. Chiteme C., McLachlan D.S. // *Phys. Rev. B.* 2003. V. 67. № 2. ID 024206.
519. Nam S., Cho H.W., Kim T., Kim D., Sung B.J., Lim S., Kim H. // *Appl. Phys. Lett.* 2011. V. 99. № 4. ID 043104.
520. Cho H.W., Nam S., Lim S., Kim D., Kim H., Sung B.J. // *J. Appl. Phys.* 2014. V. 115. № 15. ID 154307.
521. Новиков Г.Ф., Рабенко Е.В., Богданова Л.М., Иржак В.И. // *Журн. физ. химии.* 2017. Т. 91. № 10. С. 1760.
522. Gu H., Tadakamalla S., Huang Y., Colorado H.A., Luo Z., Haldolaarachchige N., Young D.P., Wei S., Guo Z. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2012. V. 4. № 10. P. 5613.
523. Huang J., Cao Y., Zhang X., Li Y., Guo J., Wei S., Peng X., Shen T.D., Guo Z. // *AIP Advanc.* 2015. V. 5. № 9. ID 097183.

524. O'Neal K.R., Brinzari T.V., Wright J.B., Ma C., Giri S., Schlueter J.A., Wang Q., Jena P., Liu Z., Musfeldt J.L. // *Sci. Rep.* 2014. V. 4. P. 6054.
525. Kanapitsas A., Tsonos C., Psarras G.C., Kripotou S. // *eXPRESS Polym. Lett.* 2016. V. 10. № 3. P. 227.
526. Zhang X., Alloul O., He Q., Zhu J., Verde M.J., Li Y., Wei S., Guo Z. // *Polymer.* 2013. V. 54. № 14. P. 3594.
527. Wei S., Wang Q., Zhu J., Sun L., Lin H., Guo Z. // *Nanoscale.* 2011. V. 3. № 11. P. 4474.
528. Zhu J., Wei S., Ryu J., Sun L., Luo Z., Guo Z. // *ACS Appl. Mat. Interfaces.* 2010. V. 2. № 7. P. 2100.
529. Zhang X., Alloul O., Zhu J., He Q., Luo Z., Colorado H.A., Haldolaarachchige N., Young D.P., Shen T., Wei S. // *RSC Advances.* 2013. V. 3. № 24. P. 9453.
530. Song S.H., Park K.H., Kim B.H., Choi Y.W., Jun G.H., Lee D.J., Kong B.-S., Paik K.-W., Jeo S. // *Adv. Mater.* 2013. V. 25. № 5. P. 732.
531. Bonnet P., Sireude D., Garnier B., Chauvet O. // *Appl. Phys. Lett.* 2007. V. 91. № 20. ID 201910.
532. Esposito Corcione C., Freuli F., Maffezzoli A. // *Polym. Eng. Sci.* 2013. V. 53. № 5. P. 531.
533. Teng C.-C., Ma C.-C.M., Lu C.-H., Yang S.-Y., Lee S.-H., Hsiao M.-C., Yen M.-Y., Chiou K.-C., Lee T.-M. // *Carbon.* 2011. V. 49. № 15. P. 5107.
534. Nan C.-W., Liu G., Lin Y., Li M. // *Appl. Phys. Lett.* 2004. V. 85. № 16. P. 3549.
535. Yu S., Yang S., Cho M. // *J. Appl. Phys.* 2011. V. 110. №12. ID 124302.
536. Zhang G., Xia Y., Wang H., Tao Y., Tao G., Tu S., Wu H. // *J. Compos. Mater.* 2010. V. 44. № 8. P. 963.
537. Pashayi K., Fard H.R., Lai F., Iruvanti S., Plawsky J., Borca-Tasciuc T. // *J. Appl. Phys.* 2012. V. 111. № 10. ID 104310.
538. Huang X., Zhi C., Jiang P. // *J. Phys. Chem. C.* 2012. V. 116. № 44. P. 23812.
539. Liu D., Zhao W., Liu S., Cen Q., Xue Q. // *Surf. Topogr. Metrol. Propert.* 2017. V. 5. № 2. ID 024003.
540. Zhai W., Srikanth N., Kong L.B., Zhou K. // *Carbon.* 2017. V. 119. P. 150.
541. Kumar V., Sinha S.K., Agarwal A.K. // *Tribol. Internat.* 2017. V. 105. P. 27.

542. Kumar V., Sinha S.K., Agarwal A.K. // Tribol. Mater. Surf. Interfac. 2018. V. 12. № 3 P. 144.
543. Gbadeyan O.J., Kanny K. // Turup Pandurangan. M. J. Tribol. 2017. V. 140. № 2. Article ID 022002.
544. Shivamurthy B., Murthy K., Anandhan S. // Adv. Tribol. 2018. V. 2018. Article ID 1508145.
545. Zhang Y., Zhang D., Wei X., Zhong S., Wang J. // Coat. 2018. V. 8. № 3. P. 91.
546. Wu F., Zhao W., Chen H., Zeng Z., Wu X., Xue Q. // Surf. Interface Anal. 2016. V. 49. № 2. P. 85.
547. Liu D., Zhao W., Liu S., Cen Q., Xue Q. // Surf. Coat. Technol. 2016. V. 286. P. 354.
548. Upadhyay R.K., Kumar A. // Tribol. Intern. 2018. V. 120. P. 455.
549. Neitzel I., Mochalin V., Bares J.A., Carpick R.W., Erdemir A., Gogotsi Y. // Tribol. Lett. 2012. V. 47. № 2. P. 195.
550. Shen X.-J., Pei X.-Q., Liu Y., Fu S.-Y. // Compos. B. 2014. V. 57. P. 120.
551. Che Y., Sun Z., Zhan R., Wang S., Zhou S., & Huang J. // Ceram. Intern. 2018. V. 44. № 15. P. 18067.
552. Chen B., Li X., Jia Y., Xu L., Liang H., Li X., Yan F. // Compos. A. 2018. V. 115. P. 157.
553. Fouly A., Alkalla M. // Tribol. Intern. 2020. V. 152. ID 106550.
554. Srivastava S., Tiwari R.K. // Intern. J. Polym. Mater. 2012. V. 61. № 13. P. 999.
555. Г.И. Джардималиева, К.А. Кыдралиева, А.В. Метелица, И.Е. Уфлянд. Наноматериалы. Свойства и сферы применения. СПб.: Лань, 2020.
556. Sambhy V., MacBride M.M., Peterson B.R., Sen A. // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. № 30. P. 9798.
557. Santhosh S.M., Kandasamy N. // Coatings. 2015. V. 5. № 2. P. 95.
558. Rozenberg B.A. // Adv. Polymer Sci. 1986. V. 75. P. 113.
559. Okabe T., Takehara T., Inose K., Hirano N., Nishikawa M., Uehara T. // Polymer. 2013. V. 54. № 17. P. 4660.
560. Fu Y., Michopoulos J., Song J.-H. // Comput. Mater. Sci. 2015. V. 107. P. 24.