

В.И. Иржак



**ЭПОКСИДНЫЕ ПОЛИМЕРЫ  
И КОМПОЗИТЫ  
С ЭПОКСИДНОЙ МАТРИЦЕЙ**



**В.И. Иржак**

**ЭПОКСИДНЫЕ ПОЛИМЕРЫ  
И КОМПОЗИТЫ  
С ЭПОКСИДНОЙ МАТРИЦЕЙ**

**Монография**

**Москва  
2022**

УДК 691.175  
ББК Г712

В.И. Иржак

Рецензенты:

Зам. директора по науке ИПХФ РАН  
профессор Бадамшина Э.Р.

Зам. главного редактора журнала «Высокомолекулярные соединения»  
профессор Кудрявцев Я.В.

## ЭПОКСИДНЫЕ ПОЛИМЕРЫ И КОМПОЗИТЫ С ЭПОКСИДНОЙ МАТРИЦЕЙ

**Иржак В.И.**

Эпоксидные полимеры и композиты с эпоксидной матрицей. – М.: РАН,  
2022. – с. 288, илл. 135.

ISBN 978-5-907366-90-9

Монография «Эпоксидные полимеры и композиты с эпоксидной матрицей» состоит из трёх частей. В первой изложены представления о типах, структуре и свойствах эпоксидных олигомеров, методах и кинетике синтеза, структуре и свойствах эпоксидных полимеров. Во второй части рассмотрены волокнистые композиты с эпоксидной матрицей: армирующие стеклянные, углеродные и полимерные волокна, технология формования и свойства композитов. В третьей части обсуждаются вопросы образования, структуры и свойств наночастиц, проблема их влияния на кинетику формирования, структуру и свойства эпоксидных нанокompозитов. Книга предназначена для научно-педагогических и производственных работников, работающих в области физикохимии и технологии полимеров и полимерных композиционных материалов, а также для студентов старших курсов, магистрантов и аспирантов соответствующих специальностей.

УДК 691.175  
ББК Г712

ISBN 978-5-907366-90-9

© В.И. Иржак, 2022  
© ФИЦ ПХФ и МХ РАН, 2022

## Оглавление

Предисловие научного редактора . . . . .	6
Предисловие . . . . .	7
Список сокращённых названий реагентов . . . . .	10
Введение . . . . .	11
Список литературы . . . . .	13
Часть I. Эпоксидные полимеры . . . . .	15
Глава 1. Эпоксидные смолы . . . . .	15
1.1. Типы эпоксидных смол . . . . .	15
1.2. Физикохимические особенности строения и свойств эпоксидных олигомеров. . . . .	20
1.2.1. Ассоциатная структура . . . . .	20
1.2.2. Реологические и релаксационные свойства . . . . .	22
1.3. Агенты отверждения эпоксидных смол . . . . .	25
Глава 2. Кинетика и механизмы процессов отверждения . . . . .	28
2.1. Аминное отверждение . . . . .	28
2.1.1. Эффект замещения . . . . .	30
2.1.2. Глубокая стадия . . . . .	33
2.1.3. Неизотермическое отверждение. . . . .	35
2.2. Ангидридное отверждение . . . . .	39
2.3. Ионная полимеризация . . . . .	43
2.3.1. Межцепной обмен в полимерах . . . . .	47
2.4. Гель-точка. . . . .	47
2.4.1. Поликонденсация. . . . .	47
2.4.2. Полимеризация . . . . .	54
Глава 3. Структура и свойства эпоксидных полимеров . . . . .	58
3.1. Механические свойства . . . . .	58
3.2. Релаксационные свойства . . . . .	64
Заключение. . . . .	79
Список литературы . . . . .	80
Часть II. Волокнистые композиты с эпоксидной матрицей. . . . .	87
Глава 1. Волокна как наполнители. . . . .	87
1.1. Стекланные волокна . . . . .	87
1.1.1. Общая характеристика стекловолокон . . . . .	87
1.1.2. Прочность стекловолокон. . . . .	89
1.1.3. Химическая структура стекловолокон. . . . .	91
1.2. Углеродные волокна . . . . .	93
1.2.1. Общая характеристика углеродных волокон. . . . .	93
1.2.2. Структура углеродных волокон . . . . .	93
1.2.3. Свойства углеродных волокон . . . . .	95
1.3. Полимерные волокна . . . . .	96
1.3.1. Арамидные волокна. . . . .	97
1.3.1.1. Получение арамидных волокон. . . . .	97
1.3.1.2. Структура и свойства арамидных волокон . . . . .	100
1.3.2. Полиэтиленовые волокна . . . . .	103

1.3.2.1. Формование полиэтиленовых волокон. . . . .	103
1.3.2.2. Свойства полиэтиленовых волокон . . . . .	104
Глава 2. Синтез волокнистых композитов. . . . .	108
2.1. Организация волокон в композите . . . . .	108
2.2. Кинетические особенности процесса отверждения . . . . .	111
2.3. Процессы релаксации физической структуры композитов . . . . .	116
2.3.1. Диффузионный механизм релаксации свободного объёма . . . . .	117
2.3.2. Формирование пор в матрице. . . . .	120
Глава 3. Структура и свойства волокнистых композитов . . . . .	123
3.1. Межфазный слой . . . . .	123
3.1.1. Методы характеристики межфазного слоя . . . . .	124
3.1.2. Модификация межфазного слоя. . . . .	128
3.1.2.1. Покрытие. . . . .	128
3.1.2.2. Покрытие с использованием наночастиц. . . . .	130
3.1.2.3. Прививка . . . . .	131
3.2. Механические свойства . . . . .	132
3.2.1. Эффект межфазного слоя . . . . .	132
3.2.2. Роль ориентации волокон . . . . .	133
3.2.3. Роль матрицы . . . . .	136
3.2.3.1. Формирование межфазной структуры при отверждении матрицы . . . . .	136
3.2.3.2. Влияние межфазной структуры на механические свойства отвержденной матрицы. . . . .	139
3.2.3.3. Применение наночастиц . . . . .	141
3.2.4. Самовосстановление композитов. . . . .	144
3.3. Термические свойства . . . . .	145
3.4. Трибологические свойства. . . . .	147
Заключение. . . . .	148
Список литературы . . . . .	150
Часть III. Эпоксидные нанокompозиты . . . . .	157
Глава 1. Нанонаполнители . . . . .	157
1.1. Углеродные наполнители . . . . .	157
1.1.1. Нанотрубки. . . . .	158
1.1.1.1. Общая характеристика УНТ . . . . .	158
1.1.1.2. Поэтранный распределение УНТ. . . . .	161
1.1.2. Нановолокна. . . . .	164
1.1.3. Графит и графен. . . . .	165
1.1.4. Фуллерены, наноалмазы и квантовые точки. . . . .	169
1.2. Минеральные наполнители . . . . .	171
1.2.1. Монтмориллонит . . . . .	171
1.2.2. Галлуазитные нанотрубки. . . . .	174
1.3. Металлсодержащие наполнители . . . . .	175
1.3.1. Окислы и соли металлов. . . . .	175
1.3.2. Синтез металлических наночастиц . . . . .	177
1.3.2.1. Зарождение металлических наночастиц Критический зародыш . . . . .	177
1.3.2.2. Вторичные реакции металлических наночастиц. . . . .	184

---

1.3.2.2.1. Коалесценция . . . . .	184
1.3.2.2.2. Оствальдовское созревание . . . . .	187
1.3.2.2.3. Дижестивное созревание . . . . .	189
1.3.2.2.4. Влияние адсорбатов на механизм формирования металлических наночастиц . . . . .	195
Глава 2. Синтез нанокompозитов . . . . .	198
2.1. Влияние углеродных наполнителей на процесс синтеза . . . . .	198
2.1.1. Углеродные нанотрубки . . . . .	198
2.1.2. Графен и графит . . . . .	201
2.1.3. Фуллерены, наноалмазы, квантовые точки . . . . .	203
2.2. Минеральные наполнители . . . . .	205
2.3. Окислы металлов и кремния . . . . .	208
2.4. Металлсодержащие наночастицы, синтезируемые <i>in situ</i> . . . . .	209
Глава 3. Структура и свойства нанокompозитов . . . . .	212
3.1. Структура нанокompозитов . . . . .	212
3.1.1. Межфазный слой . . . . .	212
3.1.1.1. Одномерные наночастицы . . . . .	214
3.1.1.2. Двумерные наночастицы . . . . .	217
3.1.1.3. Нуль- и трёхмерные наночастицы . . . . .	218
3.1.2. Порог перколяции . . . . .	220
3.1.2.1. Теория исключённого объёма . . . . .	221
3.1.2.2. Аналитическая теория . . . . .	223
3.2. Свойства нанокompозитов . . . . .	227
3.2.1. Механические свойства . . . . .	227
3.2.1.1. Одномерные наночастицы . . . . .	228
3.2.1.2. Двумерные наночастицы . . . . .	233
3.2.1.3. Нуль- и трёхмерные наночастицы . . . . .	239
3.2.1.4. Композиты с наполнителями двух типов: синергетический эффект . . . . .	245
3.2.2. Электрофизические свойства . . . . .	246
3.2.2.1. Композиты с углеродными наночастицами . . . . .	246
3.2.2.2. Композиты с металлсодержащими наночастицами . . . . .	250
3.2.3. Магнитные свойства . . . . .	257
3.2.4. Термические свойства . . . . .	259
3.2.5. Трибологические свойства . . . . .	261
Заключение . . . . .	264
Список литературы . . . . .	265
Заключение . . . . .	283
Список литературы . . . . .	285

## Предисловие научного редактора

Эпоксидные смолы нашли широкое применение в промышленности и в различных областях деятельности человека. Автор монографии много сделал в исследовании кинетики отверждения, структуры и свойств эпоксидных соединений и продуктов их отверждения и является известным специалистом в этой области. Поэтому представляется естественным его новое обращение к эпоксидной тематике.

Структура монографии, состоящей из трёх частей, даёт читателю возможность сопоставлять различные процессы и материалы между собой, делать соответствующие выводы и непосредственно оценивать предложенные механизмы. Это отличает её от большинства опубликованных книг и обзоров сходной тематики.

Особенность монографии состоит в том, что в ней с единых позиций рассмотрены эпоксидные полимеры и эпоксидные матрицы. В то же время подчёркнуты различия в их формировании и свойствах, обусловленные наличием наполнителей. Характер последних, волокна или наночастицы, проявляется через межфазное взаимодействие, а также в том, что отверждение связующего в волокнистых композитах происходит в стеснённых условиях.

Книга, безусловно, будет полезна студентам, исследователям и инженерам, имеющим дело с эпоксидными полимерами, клеями, покрытиями, связующими и композитами на их основе.

Академик А.А. Берлин

---

## Предисловие

Эта книга является в определённом смысле подведением итогов более чем полувековой работы автора *«в той области, где успех не успех, где то-скуют неделями, коль теряется нить, где труды от безделия нелегко отличить»* (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. Естественно, стеклопластики как таковые не остались без внимания. Позднее к рассмотрению были подключены угле- и органопластики. Примерно с середины девяностых годов прошлого века пристальное внимание стали привлекать полимерные нанокомпозиты, применение которых обязано их уникальным свойствам, обусловленным огромной удельной поверхностью и высокой поверхностной энергией наночастиц. Эпоксидные нанокомпозиты 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. С тех пор работы данной тематики получили бурное развитие. Предлагаемая книга претендует на освещение вопросов, связанных с эпоксидными как полимерами, так и композитами разного типа, включая современное состояние соответствующих областей науки.

Многие результаты, изложенные в книге, были получены и неоднократно обсуждались в соавторстве. Автор не может не сказать слова благодарности всем тем, кто ему содействовал во всех трудах.

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

Большинство работ, отражённых 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.





Н.С. Ениколопов  
(1924–1993)

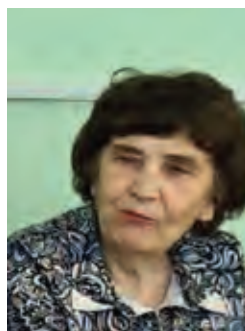


Б.А. Розенберг  
(1936–2008)



Г.В. Королёв  
(1930–2006)

Сотрудничество с Г.В. Королёвым не только приносило полезные плоды, но благодаря его человеческим и интеллектуальным качествам доставляло истинное удовольствие. Многолетняя совместная работа с Л.И. Кузуб и Л.М. Богдановой привела к получению важных, иногда неожиданных результатов. Нельзя не указать на вклад А.И. Ефремовой, Г.Ф. Новикова, Н.И. Перегудова, Т.И. Пономарёвой, В.Г. Ростиашвили, Ю.Н. Смирнова и некоторых других сотрудников ИПХФ, а также Р.Я. и Т.Р. Дебердеевых, В.М. Ланцова, С.М. Межиковского, М.Е. Соловьёва, М.Л. Тая, Н.И. Шута. Автор благодарен Е.С. Жаворонок за предоставленную возможность использовать материалы её докторской диссертации.



Л.И. Кузуб



Л.М. Богданова

Особую роль играет Т.Ф. Иржак. Она является соавтором многих статей, вошедших в ткань книги. Не будь её помощи в плане организации работы над книгой во всех её аспектах, невозможно было бы даже подумать о её написании. Большое спасибо Г.И. Джардималиевой за разностороннее содействие в работе. Помощь сотрудников НИЦ ИПХФ в поиске литературы позволило автору быть в курсе современных тенденций в науке о полимерах и полимерных композитах.



Т.Ф. Иржак

Книга состоит из введения, трёх частей, включающих 9 глав, и заключения. Во введении обоснован выбор эпоксидных материалов. В первой части представлены кинетика и механизм процессов синтеза эпоксидных полимеров, их структура и свойства, предва-

ряемые описанием эпоксидных мономеров и олигомеров (1 глава). Во второй части обсуждены вопросы, связанные с волокнистыми композитами, и в третьей – эпоксидными нанокompозитами. Обе эти части организованы одинаково: в 1-й главе описываются наполнители, 2-я глава посвящена синтезу композитов, 3-я – их структуре и свойствам. Наконец, в заключении приведены обоснование подхода к изложению материала и краткая трактовка перспектив применения эпоксидных материалов.

Структура книги подобна ранее опубликованной: В.И. Иржак, «Эпоксидные полимеры и нанокompозиты», Черноголовка: РИО ИПХФ РАН, 2021; I и III части в значительной степени повторяют её содержание, хотя включают существенные правки и дополнения. В этом смысле её можно рассматривать как препринт предлагаемой монографии.

Книга 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.

Список сокращённых названий реагентов

АПМС	3-аминопропилтриметоксисилан
АПЭС	3-аминопропилтриэтоксисилан
БГЭ	бутилглицидиловый эфир
ГМДА	гексаметилендиамин
ДАДМ	диаминодифенилметан
ДАДС	диаминодифенилсульфон
ДГГ	диглицидиловый эфир гидрохинона
ДГП	диглицидиловый эфир пирокатехина
ДГР	диглицидиловый эфир резорцина
ДГЭБА	диглицидиловый эфир бисфенола А (дифенилолпропана)
ДГЭБФ	диглицидиловый эфир бисфенола Ф (дифенилолметана)
ДМБА	диметилбензиламин
ДХДМ	3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметан
ДЭГЭГ	диглицидиловый эфир диэтиленгликоля
ДЭА	диэтанолламин
ДЭТА	диэтилентриамин
ГМДА	1,6-гексаметилендиамин
изоМТГФА	изометилтетрагидрофталевый ангидрид
МФДА	<i>m</i> -фенилендиамин
ПФДА	<i>n</i> -фенилендиамин
ТГФА	тетрагидрофталевый ангидрид
ТГАФ	триглицидил- <i>n</i> -аминофенол
ТГЭ	<i>n</i> -толилглицидиловый эфир
ТЭА	триэтиламин
ТЭТА	триэтилентетрамин
ФГЭ	фенилглицидиловый эфир
ЭХД	тетраглицидиловый эфир 4,4'-диамино-3,3'-дихлордифенилметана
ЭХГ	эпихлоргидрин

## 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 [1–5].

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 [6–8]. Немаловажное значение имеют такие особенности процессов синтеза, как отсутствие летучих продуктов и низкая величина усадки. Эпоксидные полимеры имеют высокие значения статической и ударной прочности, твёрдости и износостойкости. Они характеризуются значительной температуро- и теплостойкостью. Многие твёрдые поверхности образуют с эпоксидными полимерами прочные адгезионные связи [9], что определяет использование их в качестве компаундов, клеев, лакокрасочных материалов и покрытий.

Особое место занимают композиционные материалы [9–12], в том числе волокнистые [9, 13, 14], главным образом высоконаполненные армированные пластики, несущим элементом которых являются высокомодульные и высокопрочные волокна [15–17].

Композиционные материалы состоят из двух или более компонентов с границей раздела между ними – межфазным слоем. Большинство композитов состоит из матрицы и включённых в неё армирующих элементов, обеспечивающих необходимые механические характеристики материала (прочность, жёсткость и т. д.). Матрица предназначена для реализации свойств армирующих компонентов в конструкционном материале. Она обеспечивает целостность материала, передачу и распределение внутренних напряжений. Кроме того, матрица защищает арматуру от механических повреждений и агрессивной химической среды. Указанным задачам в полной мере отвечают эпоксидные полимеры.

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) на основе эпоксидных связующих и волокнистых наполнителей характеризуются повышенными прочностными свойствами и весовым преимуществом перед другими конструкционными материалами (рис. 1).

Благодаря этому ПКМ находят широкое применение в аэрокосмической промышленности и в других отраслях, где необходимы высокая прочность, коррозионная стойкость и малый вес. Разработчики композитов при выборе связующего отдают предпочтение именно эпоксидным матрицам благодаря их превосходной адгезионной и усталостной прочности, высокому модулю упругости, большим возможностям модификации композиций с целью регулирования и оптимизации эксплуатационных и технологических характеристик, минимальной ползучести и усадке, а также относительной простоте переработки в конечное изделие. ПКМ применяют при создании скоростных поездов, морских и речных судов. Так, в январе 20-го года был спущен на воду антимагнитный тральщик, корпус которого целиком композитный.



Рис. 1. Сравнение композиционных материалов со сталью и алюминием [12].

Аэрокосмическая промышленность является одним из основных заказчиков и потребителей композиционных материалов. Их применение, в частности, углепластиков, в конструкциях летательных аппаратов позволяет уменьшить их массу, увеличить количество полезного груза, скорость и длительность полёта. Относительная доля композиционных материалов от массы таких конструкций как космические аппараты, стратегические ракеты с твердотопливными двигателями, крупногабаритные твердотопливные ракетные двигатели, стратегические ракеты с жидкостными двигателями, боевые самолёты и вертолёты, транспортные и пассажирские самолёты составляет 85÷90 %. ПКМ применяют также для изготовления теплоизолирующих покрытий шатлов («Буран»), космических зондов. ПКМ используют в целлюлозно-бумажной и полупроводниковой промышленности, рафинировании металлов, энергетике, переработке отходов, нефтехимической, фармацевтической и других отраслях промышленности.

Примерно с середины девяностых годов прошлого века полимерные нанокомпозиты (НК) стали привлекать пристальное внимание, свидетельством чему служат опубликованные монографии [18–23], в том числе на русском языке [19–22], и большое число обзоров литературы, например, [24–38]. 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 последних 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 0), каталитические, электрофизические, трибологические и медико-биологические свойства, что открывает широкие возможности для их использования. Очевидно, что эпоксидные НК в той же степени призваны реализовать уникальные функциональные свойства НЧ [28–38].

---

## Список литературы

1. *Пакен А.М.* Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы. Л.: Госхимиздат, 1962.
2. *Ли Х., Невилл К.* Справочное руководство по эпоксидным смолам. М.: Энергия, 1973.
3. *Чернин И.З., Смехов Ф.М., Жердев Ю.В.* Эпоксидные смолы и композиции. М.: Химия, 1982.
4. *Хозин В.Г.* Усиление эпоксидных полимеров. Казань: Дом печати, 2004.
5. *Mohan P.* // Polym.-Plast. Technol. Eng. 2013. V. 52. No 2. P. 107.
6. *Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопан Н.С.* Сетчатые полимеры. Синтез, структура, свойства. М.: Наука, 1979.
7. *Rozenberg B.A.* // Adv. Polymer Sci. 1986. V. 75. P. 113.
8. *Okabe T., Takehara T., Inose K., Hirano N., Nishikawa M., Uehara T.* // Polymer. 2013. V. 54. № 17. ID 466042.
9. *Горбаткина Ю.А.* Адгезионная прочность в системах полимер – волокно. Москва: Химия, 1987.
10. *Баженов С.Л., Берлин А.А., Кульков А.А., Ошмян В.Г.* Полимерные композиционные материалы. Прочность и технология. Долгопрудный: Интеллект, 2010.
11. *Composite Materials. Processing, Applications, Characteristics.* Ed. K.K. Kar. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2017.
12. *Рогов В.А., Шкарупа М.И., Велис А.К.* // Вестник РУДН, серия Инженерные исследования, 2012, № 2. С. 41.
13. *Перепелкин К.Е.* Армирующие волокна и волокнистые полимерные композиции. М.: Научные основы и технологии, 2009.
14. *Михайлин Ю.А.* Волокнистые полимерные композиционные материалы в технике. Санкт-Петербург: Науч. основы и технологии, 2013.
15. *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.
16. *Uflyand I.E., Irzhak T.F., Irzhak V.I.* // Mater. Manufact. Proces. 2022. V. 37. № 7. P. 723.
17. *Uflyand I.E., Irzhak V.I.* // J. Polym. Res. 2021. V. 28. № 11. Article: 440.
18. *Nanotechnology in Aerospace and Structural Mechanics.* Ed. N. Ramdani. Chicago: IGI Global, 2019.
19. *Помогайло А.Д., Джардималиева Г.И.* Металлополимерные гибридные нанокомпозиты. М.: Наука, 2015.
20. *Полимерные нанокомпозиты / Под ред. Ю.У. Май, Ж.Ж. Ю. М.: Техносфера, 2011. [Polymer Nanocomposites. Ed. by Y.-W. Mai, Z.-Z. Yu. Woodhead: Cambridge, 2006.]*
21. *Гусев А.И.* Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2007.
22. *Суздаев И.П.* Нанотехнология. Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: Ком Книга, 2006.
23. *Optimization of Polymer Nanocomposite Properties /Ed. by V. Mittal. Weinheim: Wiley-Vch Verlag, 2010.*
24. *Sarkar B., Alexandridis P.* // Prog. Polym. Sci. 2015. V. 40. P. 33.
25. *Rao P., Gruenberg P., Geckeler K.E.* // Prog. Polym. Sci. 2015. V. 40. P. 138.
26. *Fu S.-Y., Sun Z., Huang P., Li Y.-Q., Hu N.* // Nano Mater. Sci. 2019. V. 1. No 1. P. 2.
27. *Young R.J., Kinloch I.A., Gong L., Novoselov K.S.* // Compos. Sci. Technol. 2012. V. 72. No 12. P. 1459.

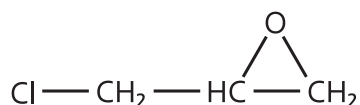
28. Бадаמיшина Э.Р., Гафурова М.П. Эстрин Я.И. // Успехи химии. 2010. Т. 79. № 11. С. 1027.
29. Иржак В.И. // Усп. химии. 2011. Т. 80. № 8. С. 821.
30. Badamshina E.R., Gafurova M.P. // J. Mater. Chem. 2012. V. 22. № 19. P. 9427.
31. Каблов Е.Н., Кондрашов С. В., Юрков Г.Ю. // Росс. нанотехнол. 2013. Т. 8. № 3–4. С. 28.
32. Badamshina E.R., Gafurova M.P., Estrin Ya.I. // J. Mater. Chem. A. 2013. V. 1. № 1. P. 6509.
33. Azeez A.A., Rhee K.Y., Park S.J., Hui D. // Compos. B. 2013. V. 45. No 1. P. 308.
34. Atif R., Shyha I., Inam F. // Polymers. 2016. V. 8. No 8. P. 281.
35. Иржак Т.Ф., Иржак В.И. // Высокомол. соед. А. 2017. Т. 59. № 6. С. 485.
36. Irzhak V.I., Dzhardimalieva G.I., Uflyand I.E. // J. Polym. Res. 2019. V. 26. Article 220.
37. Иржак В.И., Уфлянд И.Е. // Журн. прикл. химии. 2022. Т.95. № 2. С. 138
38. Irzhak V.I. // Rev. Adv. Chem. 2022. V. 12. № 1. P. 22.

# Часть I. Эпоксидные полимеры

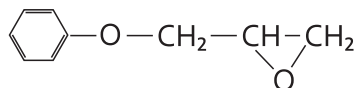
## Глава 1. Эпоксидные смолы

### 1.1. Типы 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.



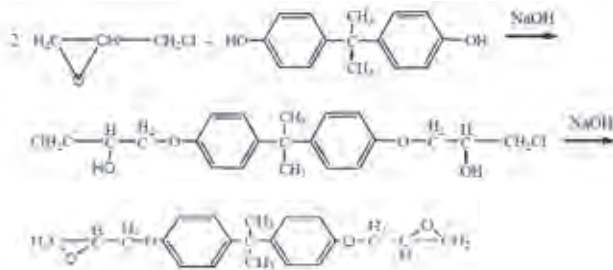
В принципе, любую молекулу, содержащую эпоксидную группу, можно рассматривать как мономер, но их полимеризация практического смысла не имеет. Пожалуй, единственным исключением является продукт конденсации ЭХГ с фенолом, фенолглицидиловый эфир (ФГЭ), который способен полимеризоваться по анионному и катионному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



ФГЭ благодаря 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 понижении давления (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] приведём процесс получения диглицидного эфира бисфенола А (ДГЭБА), который схематически записывается как:





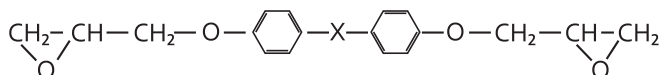
## Эпоксидные полимеры и композиты с эпоксидной матрицей

ЭХГ – бифункциональная молекула, причём реакционная способность эпоксидной группы даже выше, чем хлора. Поэтому в условиях реакции первая взаимодействует с гидроксилом бисфенола, конкурируя с Cl, в результате чего образуются более крупные молекулы. Средняя молекулярная масса превышает расчётную 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/см<sup>3</sup>, эпоксидное число<sup>1</sup> 25.3 (расчёт на молекулярную массу 340).

Характеристика аналогичных соединений приведена в табл. 1. Как видно, расчётное значение эпоксидного числа во всех случаях превышает измеренное. Следовательно, средняя молекулярная масса соединений как результат побочных реакций выше расчётной.

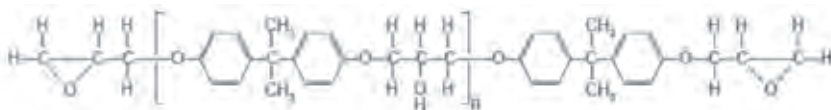
Таблица 1. Физико-химическая характеристика ряда диглицидиловых эфиров бисфенолов [6]:



X	M	T <sub>пл</sub> , °C	d, г/см <sup>3</sup>	Эпоксидное число*
CH <sub>3</sub>	312	64–66	1,16	26,8/27,55
O	314	80–82	1,20	26,8/27,38
S	330	45–46	1,21	25,7/26,1
SO <sub>2</sub>	362	165–167	1,20	23,4/23,75
–	298	150–151	1,11	28,2/28,88
C=O	326	134–136	1,18	25,6/26,38
–N=N–	326	165–167	1,12	25,4/26,4

\* В числителе – найдено, в знаменателе – вычислено

Согласно [2] вещества, имеющие две и более эпоксидные группы, пригодные к реакциям отверждения, суть эпоксидные смолы, иными словами олигомеры. Их химическую структуру выражают формулы типа:



где *n* варьирует в очень широких пределах, от 0.11, как в [7], до десятков, типичных олигомеров.

<sup>1</sup> Массовая доля эпоксидных групп (%).

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	$T_g, ^\circ\text{C}$	$M_n$	$M_w$	$M_w/M_n$	$n$
Epikote 828	-16	366	388	1.06	0.1
Epikote 834	0	479	590	1.23	0.5
Epikote 1001	30	898	1396	1.55	2.0
Epikote 1002	39	1147	1891	1.6	2.8
Epikote 1044	54	1538	2640	1.72	4.2

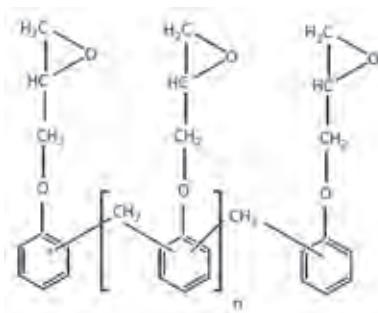
Низковязкие и вязкие смолы обычно используют для получения пропиточных и заливочных компаундов, клеев, покрытий, связующих для композитов; высоковязкие – для эмалей, лаков, шпатлёвок, клеев; твёрдые – для порошковых красок, пресспорошков и в растворённом виде для лакокрасочных материалов [8].

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 твёрдые смолы	ЭД-14, ЭД-10, Э-85 (Россия)
800–1000	10,0–8,0	4,6–5,1	Твёрдые 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	Твёрдые смолы $T_{пл}=55–70^\circ\text{C}$	Э-41 (Россия)
1400–1800	6,0–4,0	6,0–6,5	Твёрдые смолы $T_{пл}=70–85^\circ\text{C}$	Э-44 (Россия)
1800–3500	4,0–2,0	6,5–6,8	Твёрдые смолы $T_{пл}=85–100^\circ\text{C}$	Э-49, Э-30, Э-49П, Э-05 (Россия)

## Эпоксидные полимеры и композиты с эпоксидной матрицей

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



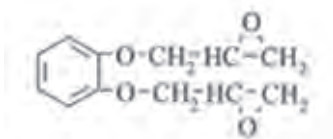
К этому же классу полифункциональных олигомеров относятся полиглицидиловые эфиры *o*-крезолформальдегидной смолы.

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

Таблица 4. Свойства промышленных ЭНС [8]

Содержание эпоксигрупп мас. %, 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	$T_{пл}=85–100°C$	Низкоплавкое твёрдое вещество $n=5$ . Образец: ERR-0100 фирмы «Юнион карбайд»

Следует особо отметить диглицидиловый эфир резорцина (ДГР).



ДГР относится к 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 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*

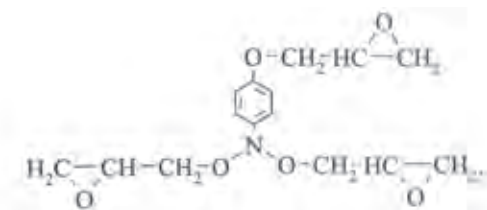
\*При хранении кристаллизуется. Температура плавления 42-43°C.

Заметим, что теоретическое значение эпоксидного числа 38.7, то есть и в этом случае средняя молекулярная масса олигомеров больше расчётной, равной 222. Даже после тщательной очистки (перекристаллизацией) эта цифра остаётся недостижимой (табл. 6 [12]).

Таблица 6. Свойства очищенных мономеров [12].

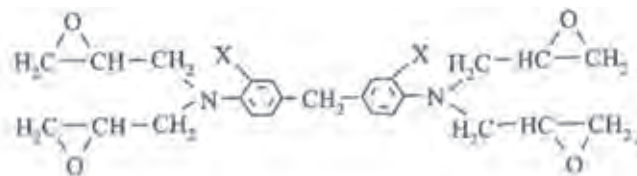
Диглицидиловые эфиры	Эпоксидное число	Температура плавления, °C
гидрохинона (ДГГ)	37.0	117-119
резорцина (ДГР)	37.7	40-42
пирокатехина (ДГП)	36.2	38-40

Азотсодержащие эпоксины получают по реакции ЭХГ с аминами. Так, например, взаимодействие с *n*-аминофенолом даёт 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 (ДХДМ) с ЭХГ, имеющий в своей молекулярной структуре атомы Cl, обладает способностью к самозатуханию.



В табл. 7 приведены некоторые популярные эпоксидные смолы.

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	п-аминофенол	-	28	184
ХТ-711	ДХДМ	-	25	$\eta=14$ Па·с при 50
ЭА	анилин	-	31.2	$\eta=0.35$ Па·с при 25
ЭН-6	наволачная смола	-	18	40

## 1.2. Физикохимические особенности строения и свойств эпоксидных олигомеров

### 1.2.1. Ассоциатная структура

Для жидких реакционных систем, даже внешне гомогенных, характерным является определённый тип надмолекулярной организации: агрегаты разного вида – молекулярные ассоциаты, кластеры нематического\* 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, 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 счёт сильных диполь-дипольных взаимодействий, водородных или комплементарно-групповых связей, ван-дер-ваальсовых сил между молекулами. Взаимодействие между сложными молекулами осуществляется за счёт всех групп с учётом их молекулярного и топологического строения, а также возможной конформации.

Эпоксидные олигомеры (ЭО) не являются исключением [15]. Методами статического светорассеяния [16, 17], ЯМР с импульсным градиентом маг-

---

\* 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.

нитного 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:  $\sim 34$  нм для ДГЭБА [17],  $5\div 20$  нм для ЭД-20 и  $5\div 50$  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 – твёрдые аморфные стёкла, температура стеклования которых слабо возрастает от 50 до 75°C при увеличении молекулярной массы от  $1.5 \times 10^3$  до  $1 \times 10^4$ . По данным ГПХ содержание ДГЭБА в этих олигомерах не превышает  $1\div 5$  %, в связи с чем выделение его в отдельную кристаллическую фазу представляется маловероятным. Однако длительная изотермическая выдержка при  $100\div 130^\circ\text{C}$  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  $n > 1$ , распределённых в среде ДГЭБА; в работе [21] предложена сложная структура ассоциатов, причём 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 счёт водородных связей между эпоксидными и вторичными -ОН группами, а также 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 путём 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 эф-

фактивный 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 ( $M_n = 376 \div 3020$ ) 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 скоростях сдвига свыше  $1620 \text{ с}^{-1}$  [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 X. Wang и др. [32]: аномалия вязкости чистого ДГЭБА в диапазоне скоростей сдвига  $10^{-2} \div 10^2 \text{ с}^{-1}$ .

В ряде работ показана зависимость реологических аномалий от температуры. Например, Е.И. Васильченко и др. [33] обнаружили, что вязкость ЭД-20 при температурах до  $50^\circ\text{C}$  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 ДГЭБА при температурах до  $30^\circ\text{C}$  и ЭД-7 до  $120^\circ\text{C}$ .

Неоднократные попытки описать температурную зависимость вязкости уравнением Аррениуса кончаются неудачей. Согласно А. Ghijssels и др. [28] уравнение применимо при  $T > T_g + 200 \text{ K}$ ; в этих условиях энергия активации вязкого течения  $E_\eta$  находится в пределах  $20 \div 200 \text{ кДж/моль}$ . В области же температур  $T_g < T < T_g + 100 \text{ K}$  зависимость вязкости в координатах уравнения Аррениуса обычно нелинейна, а кажущаяся энергия активации  $E_\eta$  изменяется с температурой и может быть условно рассчитана только в узком температурном интервале. Так, для олигомера Epikote 1004 ( $M_n = 1495$ )  $E_\eta$  изменяется от  $400 \text{ кДж/моль}$  при  $60 \div 70^\circ\text{C}$  до  $100 \text{ кДж/моль}$  при  $125 \div 175^\circ\text{C}$ , а для Epikote 1009 ( $M_n = 3020$ ) – от  $230 \text{ кДж/моль}$  при  $100 \div 130^\circ\text{C}$  до  $109 \text{ кДж/моль}$  при  $160 \div 190^\circ\text{C}$  [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-Фульчера-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 объёма, 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]. Кривые температурной зависимости вязкости ЭО ЭД-16, ЭД-8 и ДГЭБА спрямляются в координатах уравнения ФФТ при  $T_0 = 230, 250$  и  $175$  К, соответственно [38].

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

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

$$\lg \eta = -k_1 \lg \sigma = k_2 \lg \tau,$$

где  $\eta$ ,  $\sigma$  и  $\tau$  – вязкость, электропроводность и время релаксации. Показатели степени  $k_i$  зависят от молекулярной массы ( $M$ ) ЭО.

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

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**



## Эпоксидные полимеры и композиты с эпоксидной матрицей

ЭО	$M_n$	$M_w/M_n$	$T_g, ^\circ\text{C}$	$C_1$	$C_2$
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  $T_0/T_g \cong 0.88$  и  $B/T_0 = 1.57 \pm 0.15$ , то есть практически не зависят от молекулярной массы ( $M$ ).

Таблица 9. Константы уравнения ФФТ для ряда диановых ЭО [28].

ЭО	$M_n$	$T_g, \text{K}$	$A \cdot 10^3, \text{Па} \cdot \text{с}$	$B, \text{K}$	$T_0, \text{K}$
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

В диановых олигомерах помимо  $\alpha$ -релаксационного перехода (стеклования) [33, 44, 45] зарегистрирован  $T_{II}$ -переход для жидких смол, а для твёрдого ЭД-24 наблюдался расположенный между  $T_g$  и  $T_{II}$  пик плавления смолы –  $T_m$ . При этом  $T_{II}/T_g \cong 1.2$  [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].

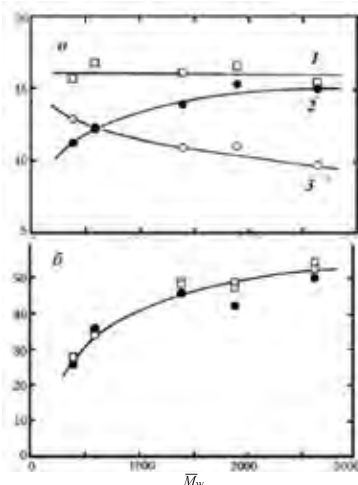


Рис. 1. Зависимость констант уравнения ВЛФ  $C_1$  (а) и  $C_2$  (б) от молекулярной массы ЭО, полученные по диэлектрике (1), вязкости (2) и электропроводности (3). Данные [39].

Для ЭО характерна низкотемпературная  $\beta$ -релаксация [45-47]. Одна группа исследователей (например, [46, 47]) приписывает  $\beta$ -релаксации движение дифенилпропановой единицы, другие (например, [48-50]) – движение гидроксиэфирных групп, в то время как позднее исследователи [51–54] указывают, что процессы  $\beta$ -релаксации связаны с совместным движением дифенилолпропановых и гидроксиэфирных фрагментов, *транс-гош* изомеризацией метиленовых групп и вращением фениленовых фрагментов, то есть что  $\beta$ -пик представляет собой совокупность движений обоих этих блоков. Согласно этой интерпретации, низкотемпературная сторона  $\beta$ -пика (от  $-110$  до  $-80^\circ\text{C}$ ) возникает из-за  $\pi$ -переворотов фениленовых групп в дифенилпропане, а высокотемпературная сторона обусловлена движением гидроксиэфирных групп (от  $-70$  до  $-55^\circ\text{C}$ ). J.-F. Shi и сопр. [54] показали, что эти движения различаются по скорости примерно на порядок величины, причём процесс  $\pi$ -переворота является более быстрым. Оба имеют аналогичные распределения времён релаксации, заданные растянутой экспоненциальной функцией:

$$\phi(t) = \exp[-(t/\tau_p)^a] \quad (3)$$

Показатель  $a$ , равный  $0.6 \div 0.7$ , контролирует ширину распределения, а характерное время  $\tau_p$  – масштаб времени с кажущейся энергией активации для  $\pi$ -переворота  $50$  кДж/моль, а для *транс-гош*-изомеризации  $57$  кДж/моль.

Эти два движения, по-видимому, не исчерпывают всех процессов, вносящих вклад в  $\beta$ -пик [54].

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

Как утверждали R. Casalini и др. [44], в системах ДГЭБА  $\beta$ -релаксация отнесена к молекулярной группе, включающей гидроксил, которая в EPON828 даёт незначительный вклад, присутствуя только в одной из десяти молекул. Они полагают, что существуют два процесса: структурная релаксация, или  $\alpha$ , и вторичный процесс, который в этой статье называют  $\gamma$ -релаксацией. Первый процесс описывается уравнением ФФТ с параметрами:  $A = (1.2 \pm 0.3) \times 10^{12}$  с,  $B = (3.1 \pm 0.1) \times T_0$ ,  $T_0 = 234.2 \pm 0.6$  К. Второй подчиняется закону Аррениуса:  $A = (7.0 \pm 2.7) \times 10^{14}$  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 жёстких, обладающих высокой прочностью, не теряющих своих прочностных показателей

## Эпоксидные полимеры и композиты с эпоксидной матрицей

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.

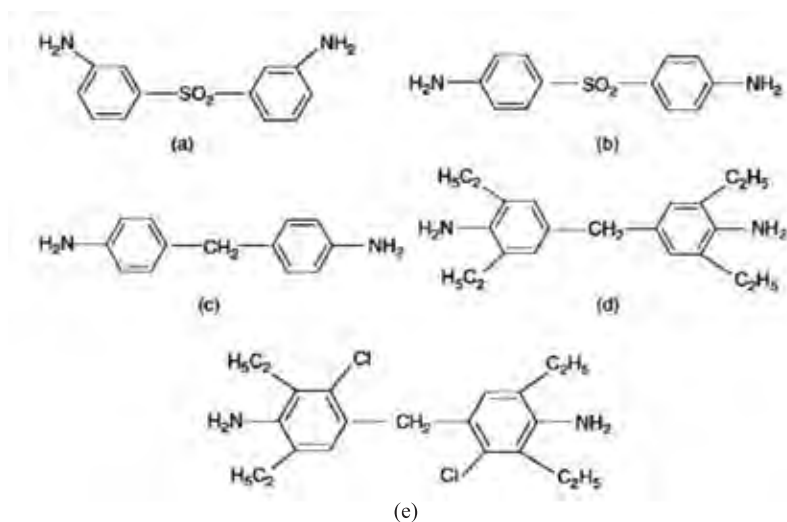


Рис. 2. Структура аминных отвердителей. (а) 3,3'-Диаминодифенилсульфон, (б) 4,4'-диаминодифенилсульфон, (с) 4,4'-метилендианилин, (д) 4,4'-метиленбис(2,6-диэтиланилин), и (е) 4,4'-метиленбис(3-хлор-2,6-диэтиланилин).

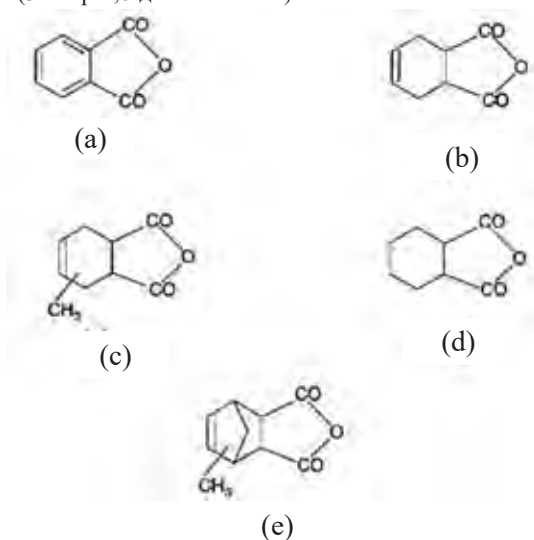


Рис. 3. Структура ангидридных отвердителей. (а) фталевый ангидрид, (б) тетрагидрофталевый ангидрид, (с) метилтетрагидрофталевый ангидрид, (д) гексагидрофталевый ангидрид, (е) метил-5-норборнен-2,3-дикарбоксильный ангидрид

Таблица 10. Катализаторы отверждения и отвердители эпоксидных смол

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

## Глава 2. Кинетика и механизмы 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 [58, 59].

Сформировавшаяся надмолекулярная структура ЭО 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 следующие основные реакции [59, 60]:

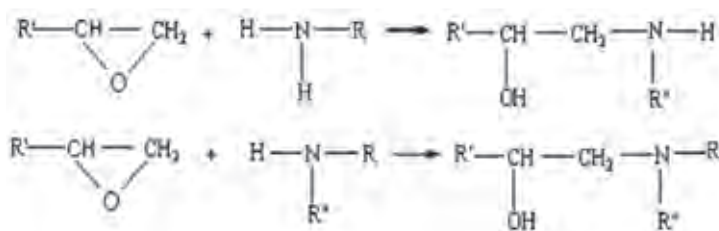


Схема 1. Схема реакции эпоксиды с первичным амином

Реакция эпоксидной группы с амином не носит ионный характер, поэтому не реагирует на полярность среды. Реакционная способность эпоксидного цикла определяется донорно-акцепторным взаимодействием. Протонно- 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, причём эффект ингибирования растёт с конверсией. Эти явления напрямую определяют механизм реакции.

Доноры протонов играют активирующую роль, увеличивая положительный заряд на  $\alpha$ -углеродном атоме и тем самым делая его более чувствительным к нуклеофильной атаке (рис. 4, I). В отсутствие таковых в качестве слабого электрофильного агента выступает аминогруппа (рис. 4, II, III), причём последний, циклический, вариант предпочтительнее [60]. Образующиеся при раскрытии эпоксидного кольца гидроксилы катализируют реакцию, так что в отсутствие изначально доноров протонов проявляется её автокаталитический характер.

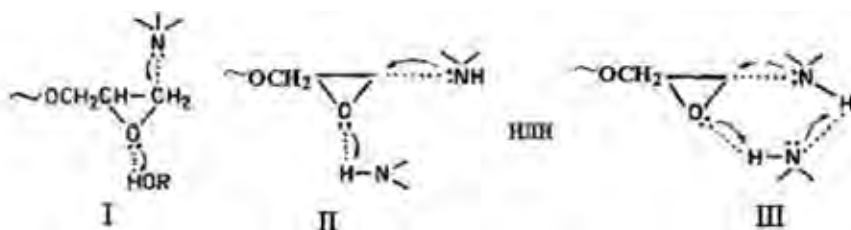


Рис. 4. Схема донорно-акцепторного взаимодействия

Исходное наличие протонов уменьшает, а при большой концентрации и вовсе снимает период индукции. Электронодоноры выступают конкурентами эпоксидного кислорода в реакциях образования комплексов с протонами системы. Отсюда их ингибирующее действие. Дополнительный 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:  $\lg(da/dt) \propto t$ , рис. 5б.

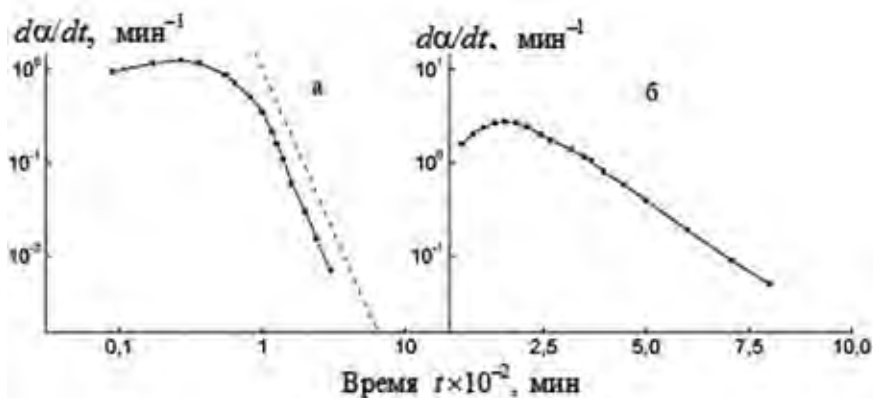


Рис. 5. Кинетические кривые реакции ДГЭБА с анилином в отсутствие (а) и в присутствии 29 мас. % ПЭГ-2000 (б).  $T = 115^\circ\text{C}$ . Пунктирная прямая  $t^{-3.5}$ . Построено по данным S. Swier и др. [61].

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, различную 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	$k_1 \cdot 10^4$	$k_2 \cdot 10^4$	$k_2/k_1$
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.	<i>и</i> -БГЭ+ <i>n</i> -бутиламин	Бутанол, 323 К	2.85	1.0	0.36
10.	ТГЭ+4,4'-диаминодифенилметан	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-гексаметилендиамин	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	-	-	1

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

Знание структурных параметров отверждённой 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.

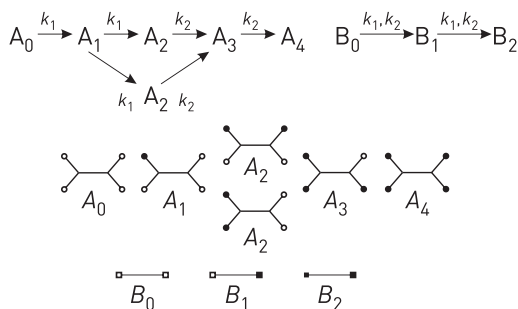


Схема 2. Кинетическая схема отверждения диэпоксида с диамином для мономерных звеньев с различным числом прореагировавших (зачернённые) аминных (А) и эпоксидных (В) групп [61].

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

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

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 гексаметилендиамин (ГМДА) при 50°C. Соотношение реагентов,  $a_0/b_0$ , варьировали от 0.5 до 2. Оказалось, что накопление в ходе реакции третичного амина,  $a_t$ , (рис. 6а) описывается расчётными кривыми в предположении, что  $\beta = k_2/k_1$  лежит между 0.5 и 0.75.

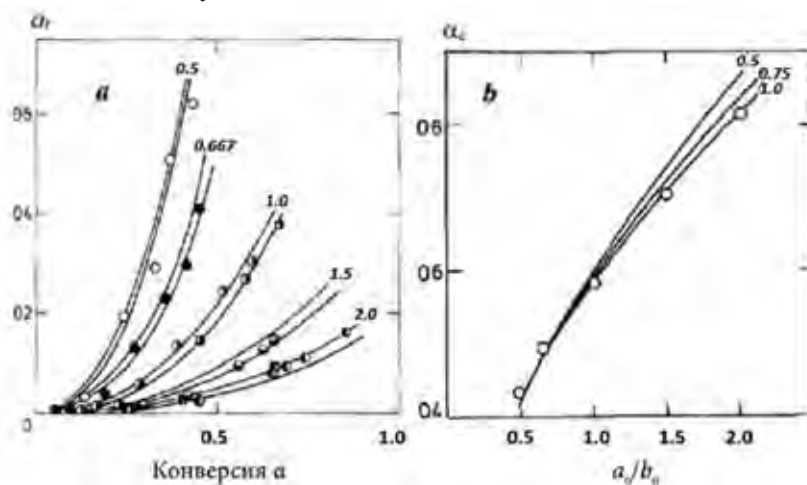


Рис. 6. а. Зависимость доли третичных аминогрупп  $a_t$  от конверсии  $\alpha$  по эпоксидным группам в реакции ДГЭБА с ГМДА при 50°C. Кривые соответствуют рассчитанным зависимостям для  $\beta = 0.75$  (верхние) и  $\beta = 0.50$  (нижние). Числа на кривых обозначают начальное соотношение амино- и эпоксидных функциональных групп,  $a_0/b_0$ .

б. Зависимость критической конверсии от  $a_0/b_0$ . Сплошные линии – расчётные кривые для заданного значения  $\beta$  (числа у кривых). Данные [62].



Кривая зависимости критической конверсии  $\alpha_c$  (гель-точки) от  $a_0/b_0$  (рис. 6.b) совпадает с расчётной для  $\beta = 1$ . Между тем, как явствует из табл. 11, № 16,  $\beta = 0.33$ . Следовательно, можно заключить, что в эпоксидных системах эффект замещения не сказывается на кинетике реакции отверждения. Анализ кинетики реакций ДГЭБА с ГМДА и 4,4'-ДАДМ при избытке диаминов привёл авторов работы [63] к выводу, что  $\beta$  равно  $0.6 \div 0.7$  в первом случае и  $0.35 \div 0.45$  во втором, то есть значения, отличные от приведённых в табл. 11.

В работах [64, 65] проанализирована система (4) без эффекта замещения, но с учётом автокатализа:  $k = k_u + k_c C_{ОН}$ . Полученные кинетические константы для различных соотношений ДГЭБА/ДАДС 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].

Таблица 12. Кинетические константы реакции ДГЭБА + ДАДС [64].

T (°C)	Расчет			Эксперимент		
	1/2	2/2	3/2	1/2	2/2	3/2
$k_u, \text{г/экв}\cdot\text{с}$						
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

Возникающие в ходе реакции ОН-группы, как выше сказано, образуют комплексы не только с эпоксигруппами, но и с любыми электронодонорными 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.

### 2.1.2. Поздняя стадия

Позднюю стадию реакции отверждения наряду с вышеуказанным характеризуют ещё 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).

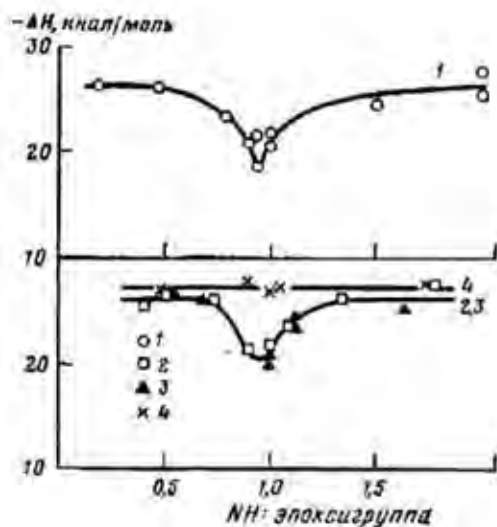


Рис. 7. Зависимость предельной глубины превращения (энтальпии реакции  $\Delta H$ ) от соотношения NH/эпоксигруппа. 1 – ДГЭБА+МФДА, 80°C; 2, 3 – ДГР+МФДА (2 – блок, 60°C; 3 – циклогексанон, 90°C); 4 – ФГЭ+МФДА, 90°C. Данные [68].

Как видно, при образовании сетчатого полимера в условиях стехиометрического соотношения реагентов (кривые 1÷3) предельной конверсии достичь не удаётся, тогда как отсутствие сетки (прямая 4) обеспечивает полную конверсию. Этот предел объясняется тем, что при достаточно большой глубине превращения непрореагировавшие реактивные группы окажутся удалёнными друг от друга и даже при полном отсутствии каких-либо диффузионных помех не смогут встретиться, чтобы прореагировать (рис. 8). Следует отметить, что топологический предел не может быть преодолён простым ростом температуры.

Модель сетчатого полимера на поздней стадии превращения заключается в следующем [69]. В рассматриваемом объёме 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. В такой модели ожидается, что эффективная бимолекулярная константа скорости будет функцией расстояния  $R$  между точками крепления и  $L$ .



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

Если цепь имеет форму гауссова клубка, то эффективная константа скорости  $k(R)$  определится как:

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

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 упрощённую 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 реакцию формирования сетчатых полимеров, является стеклование. Опыт показывает, что температура стеклования,  $T_g$ , растёт с увеличением степени сшиваания, следовательно, с глубиной реакции  $\alpha$ . Стеклование переводит процесс отверждения из кинетической в диффузионно лимитируемую область и, в конце концов, останавливает его. Повышением температуры можно реакцию реанимировать (рис. 9).

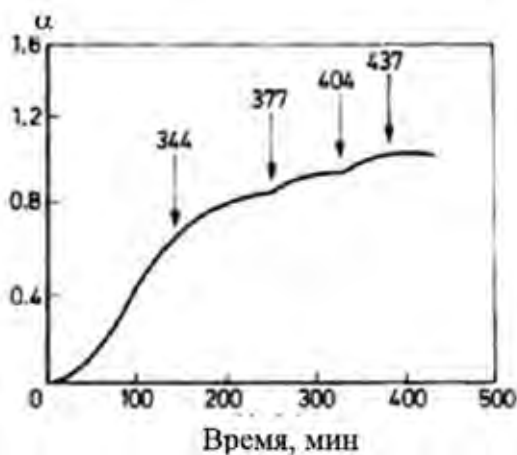


Рис. 9. Кинетика отверждения диглицидилового эфира резорцина с 2,6-диаминопиридином при ступенчатом контроле температуры. На рисунке показаны температуры проведения этапов реакции в градусах К. Данные [71].

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), причём предпочтение отдают ДСК [58, 74-76].

Вышеизложенные соображения показывают всю сложность проблемы механизма реакции отверждения и даже, в какой-то мере, безнадежность попыток строгого описания её 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  $\alpha$  (рис. 10), так что  $\alpha = Q/Q_{\max}$ . Для реакций эпоксидных групп с аминами  $Q_{\max} \cong 110$  кДж/мол [60].

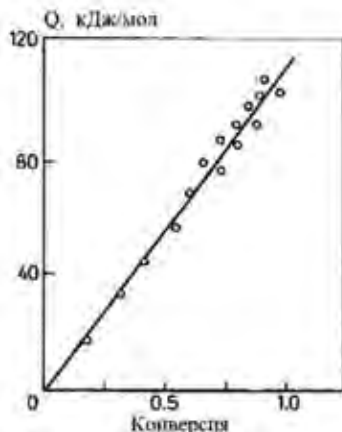


Рис. 10. Зависимость тепловыделения от конверсии в реакции ФГЭ с анилином. Данные [82].

Модель автокаталитической кинетики Камала была разработана для реакций эпоксидных групп с аминами [83]. Общее выражение для конверсии  $\alpha$  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.

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

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.

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

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

Здесь  $\alpha_f$  – предельная конверсия,  $b$  – эмпирический параметр.

Когда  $\alpha$  меньше некоторого критического значения  $\alpha_c$ , то  $f(\alpha) \cong 1$ , реакцию контролирует кинетика, эффект диффузии незначителен. Когда  $\alpha \geq \alpha_c$ ,  $f(\alpha)$  начинает уменьшаться и приближается к нулю, реакция останавливается, достигнув предельной конверсии  $\alpha_f$ .

Рис. 11 иллюстрирует уравнение (7). 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.

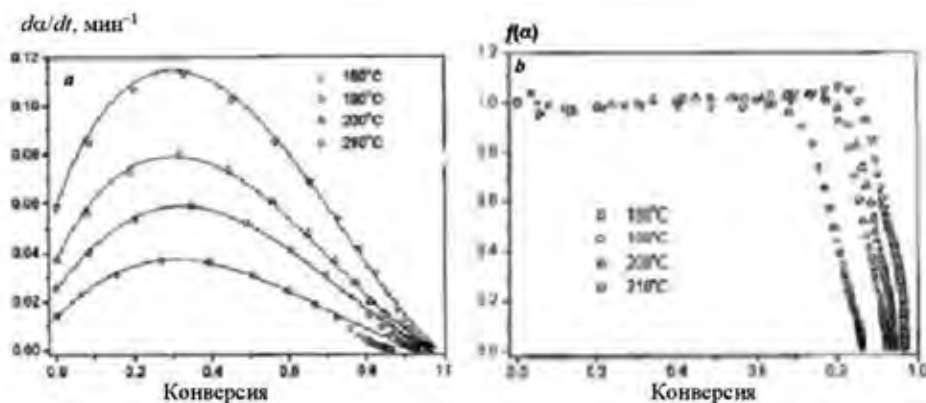


Рис. 11. (а) Кинетические кривые отверждения тетраглицидил-4,4'-ДАДМ с 4,4'-ДАДС, (b)  $f(\alpha)$ . Точки – эксперимент, линии – расчёт по уравнению (7), параметры которого приведены в таблице 13. Данные [86].

Таблица 13. Параметры уравнения (7) [86].

$T^{\circ}\text{C}$	$k_1$	$k_2$	$m$	$n$	$\alpha_c$	$\alpha_f$	$b$
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

Поскольку уравнение Камала не имеет строгого физического обоснования, возникает вопрос о его однозначности. Изучение кинетики реакции ДГЭ-БА с МФДА и ДАДМ методами изотермического и неизотермического ДСК, выполненное V.L. Zvetkov и др. [79], показало, что однозначность отсутствует. Как свидетельствуют данные рис. 12, результаты изотермического отверждения могут описываться с высокой точностью разными значениями  $m$  и  $n$ . В равной степени это относится к неизотермическому процессу.

Для неизотермических условий температура изменяется со временем при постоянной скорости нагрева,  $\beta = dT/dt$ . Изоконверсионный кинетический анализ показал, что скорость реакции при постоянной конверсии зависит только от температуры. Другими словами, если  $E_{\alpha}$  эффективная энергия активации при данной конверсии, её определяют путём изменения скорости сканирования.

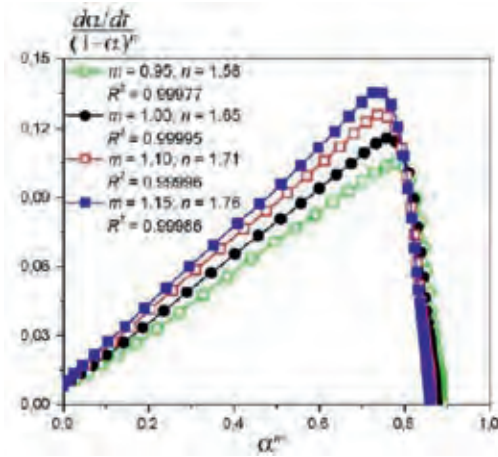


Рис. 12. Графики уравнения (6а) при разных значениях параметров  $m$  и  $n$  для реакции ДГЭБА с МФДА.  $T = 374.5$  К. Данные [79].

Анализ зависимости  $E_\alpha$  от  $\alpha$  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).

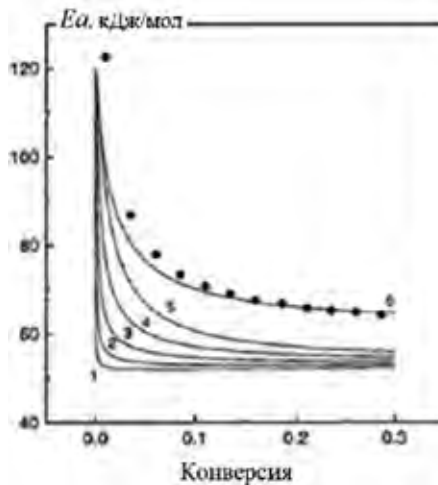


Рис. 13. Зависимость энергии активации от конверсии, рассчитанные по уравнению (6) для значений  $m$ : (1) 0.7, (2) 0.9, (3) 1.1, (4) 1.3 и (5) 1.5, (•) – эксперимент. Кривая 6 –  $E_2 = 53$  кДж/мол,  $m = 1.3$ . Данные [87].

Расчёт 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  $E_\alpha = E_1$  при  $\alpha \rightarrow 0$ . Как видно, расчёт удаётся согласовать с экспериментом, подобрав значения  $E_2$  и  $m$ . Таким образом, можно считать, что уравнение (6) адекватно описывает экспериментальные данные. Именно этот подход используется при изучении влияния различных добавок на кинетику образования эпоксидных материалов.

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 расчётов энергии активации при различных значениях конверсии. При этом график зависимости  $\ln(\beta/T_m^2)$  от  $1/T$  при фиксированной  $\alpha$ , полученный из термограмм ДСК с использованием различных скоростей нагрева  $\beta$ , должен представлять собой прямую линию, наклон которой позволяет определить кажущуюся энергию активации. Экспериментально определённые 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 счёт 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 даёт диэфир. Конкурирующая реакция вторичного спирта с эпоксидной группой производит  $\beta$ -гидроксиэфир.

Основные катализаторы способствуют этерификации. Так, третичный амин с эпоксидной группой образует цвиттер-ион (схема 3, С), который содержит четвертичный атом азота и алкоксидный анион. Анион реагирует с ангидридом с получением четвертичной соли (D), анион которой реагирует сначала с эпоксидом (E), а затем с ангидридом. В результате образуется сложный диэфир, а карбоксильный анион регенерируется для повторного инициирования цикла [93].



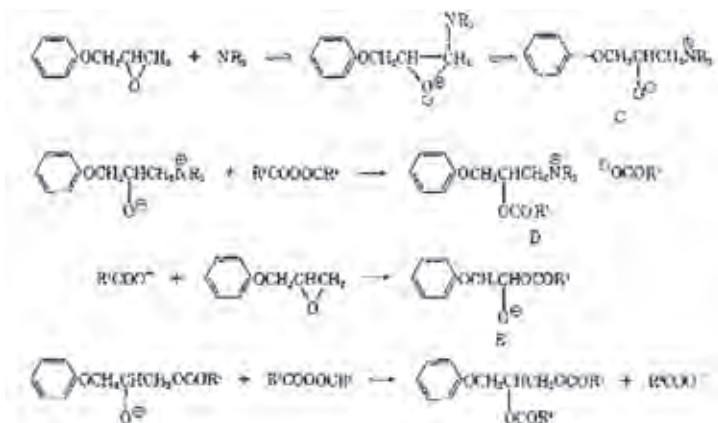


Схема 3. Схема сополимеризации ФГЭ с ангидридом [93].

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, приведённой в статье [91], от первого до четвёртого.

А.Н. Мауги и др. [94] методом изотермического ДСК изучали реакцию ДГЭБА с метилТГФА (1:1) при инициировании бензилметиламином. На рисунке 14 показан график, соответствующий кинетике первого порядка, при этом наблюдается период индукции тем больший, чем ниже температура.

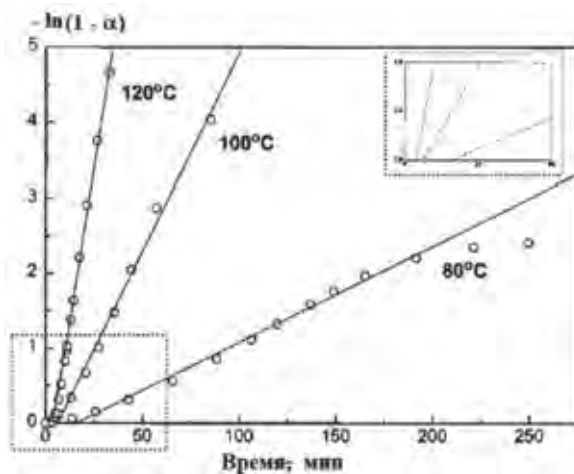


Рис. 14. Зависимость глубины превращения эпоксидных групп при реакции ДГЭБА с МТГФА. В правом верхнем углу показан индукционный период. Данные [94].

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, причём активный центр локализован

только на последнем, а вступает в реакцию с первым. Кинетику полимеризации объясняет предложенная схема: медленное иницирование и «живущий» рост цепи. Однако полученная величина точки геля,  $\alpha_c$ , оказалась слишком высокой. Поскольку согласно критерию Флори для гелеобразования, гласящему, что гель-точке соответствует одно звено сшивки на цепь [95], большому числу сшивок 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.

Х. Fernàndez-Francos и др. [96] проанализировали кинетику отверждения и формирование 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 путём случайной комбинации первичных цепей.

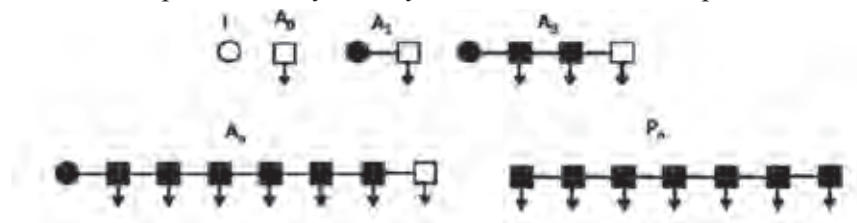


Схема 4. Схема, изображающая первичные цепи [96].

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 4.  $W$  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 своё время А.А. Берлин [95]: первая стадия – образование линейного полимера ( $\beta$ -полимер), на второй – разветвленные цепи, на третьей, после гель-точки – собственно полимерная сетка. Однако разделить первую и вторую стадии удаётся только в тех случаях, когда константа скорости реакции присоединения цепей существенно меньше константы роста цепи. При её большем значении 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 гель-точки формирование разветвленного полимера, после – сетчатого.

Выполненный в работе Г.В. Королёва и др. [97] анализ гелеобразования в процессах живой трёхмерной полимеризации, базирующийся на этой концепции, даёт для аналогичного случая формулу:  $\alpha_c \cong \frac{k_x X_0}{2k_p \Phi_{22}}$ ,

где  $\Phi_{22}$  – второй момент распределения по функциональности, а передача цепи осуществляется на агенте X. Детальное рассмотрение проблемы гель-точки см. ниже, раздел 2.4.

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, МТГФА и ускоритель N,N-ДМБА) изучали влияние температуры на параметры уравнения (6) методом изотермического ДСК. На рис. 15 показаны  $m(T)$  и  $n(T)$ . Как видно,  $n \cong 1$  в соответствии с кинетикой первого порядка, а  $m \cong 0.5$ , что соответствует корневому закону инициирования.

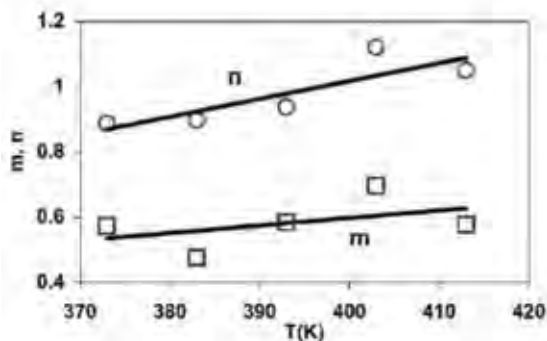


Рис. 15. Зависимость показателей степени  $m$  и  $n$  от температуры. Данные [98].

Температурная зависимость констант подчиняется закону Аррениуса:

$$k_1 = 2.365 \times 10^9 \exp\{-81.61/RT\}, k_2 = 2.073 \times 10^7 \exp\{-63.50/RT\}.$$

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

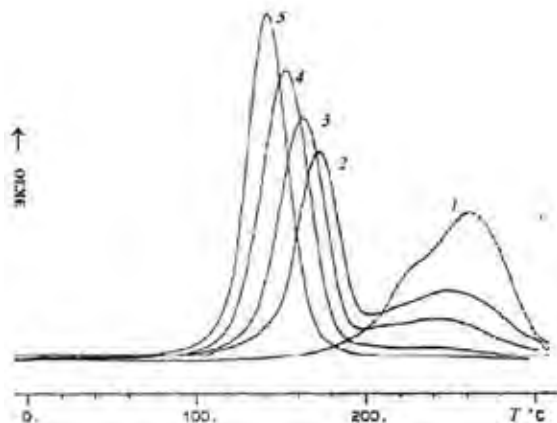


Рис. 16. Кривые ДСК ангидридного отверждения эпоксидной смолы при содержании ускорителя 0 (1), 0.125 (2), 0.25 (3), 0.5 (4) и 1.1 (5) мас.%. Скорость нагрева 10 К/мин. Данные [99].

Кривые описываются уравнением (6) при  $k_1 = 0$  и показателями степени  $m$  и  $n$ , величина которых зависит от концентрации катализатора (рис. 17).

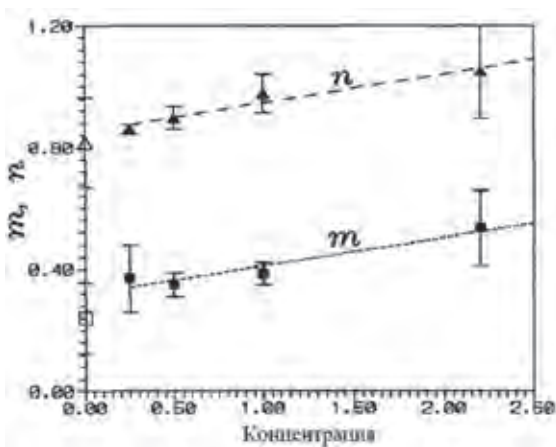


Рис. 17. Зависимость параметров уравнения (6) от концентрации ускорителя. На графике удвоенная величина мас.%. Данные [99].

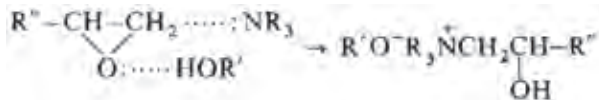
Е. Duemichen и др. [100] использовали методы ИК-спектроскопии и ДСК, в последнем случае как изотермический, так и неизотермический варианты, для изучения кинетики отверждения ДГЭБА метилтетрагидрофтальевым ангидридом в присутствии 1 мас.% 1-метилимидазола. Параметры уравнения (6)  $m = 1$ ,  $n = 1.44$  по данным ДСК и 1.61 по данным ИК ( $T = 80^\circ\text{C}$ ).

Константы формулы Аррениуса для  $k_1$  по ИК  $\log k_0 = 7.26$ ,  $E_a = 75.1 \pm 14.6$  кДж/моль, по ДСК  $\log k_0 = 7.71$ ,  $E_a = 77.7 \pm 2.6$  кДж/моль.

### 2.3. Ионная полимеризация

Вследствие структуры трёхчленного цикла кислород-углеродные связи эпоксидов сильно поляризованы и, как ожидается, способны разрываться под действием ионных агентов. В процессах ионной полимеризации важную роль играют третичные амины [60], хотя сами по себе в отсутствие протонодоноров они не являются инициаторами (рис. 18).

Наиболее вероятным механизмом представляется образование цвиттер-ионов, которые в свою очередь диссоциируют до свободных ионов или ионных пар:



Таким образом, в присутствии спиртов или других доноров протонов полимеризация эпоксидной смолы под действием третичных аминов протекает по анионному механизму, причём в качестве активного центра служит четвертичный аммониевый алкоколят.

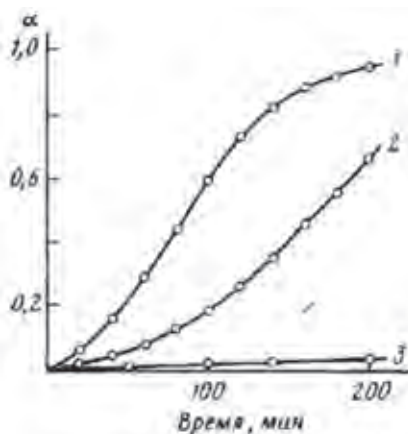


Рис. 18. Кинетические кривые полимеризации ФГЭ (6.67 мол/л) под действием диметиламина (0.66 мол/л) при 343 К. 1 – хроматографически чистый невысушенный ФГЭ, 2 – высушенный с гидридом кальция и дозированный в сухом аргоне, 3 – очищенные и осушенные реагенты, дозированные в вакууме в осушенный реакционный сосуд. Данные [101].

Реакционные способности анионов и ионных пар различаются на порядок: константы роста цепи в системе ФГЭ + ДМБА + изопропиловый спирт при 70°C равны соответственно 5.6 и 0.7 л·мол<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> [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 живой характер [103].

В отличие от аминных имидазольные инициаторы являются цвиттер-ионами, как показано на схеме 5 [104].

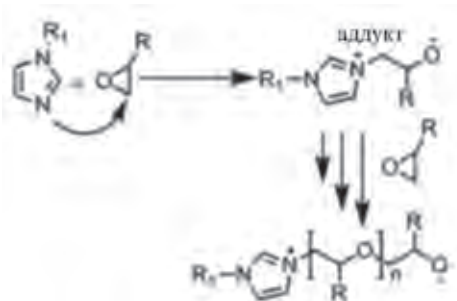


Схема 5. Схема иницирования анионной полимеризации имидазолом. Данные [104].

На рис. 19 представлена кинетика полимеризации ДГЭБА под действием 2-этил-4-метилимидазола в широком диапазоне температур [100]. 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.

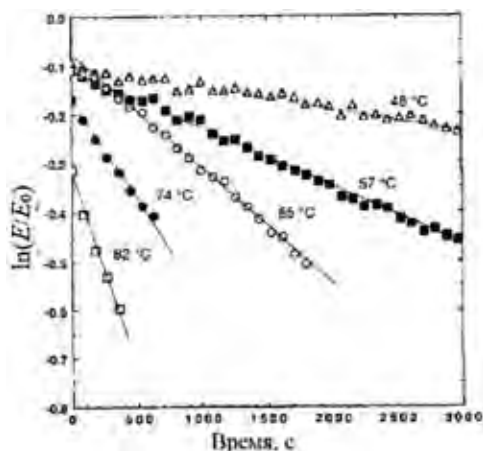


Рис. 19. Кинетика полимеризации ДГЭБА под действием 2-этил-4-метилимидазола.  $E$  – концентрация эпоксидных групп. Данные [105].

Когда диэтаноламин (ДЭА) используется в качестве отверждающего агента эпоксидной смолы ДГЭБА, за быстрой реакцией образования аддукта эпоксидов с вторичным амином ДЭА следует медленная реакция анионной полимеризации за счёт гидроксила [106]. При низкой температуре реакция протекает с ярко выраженным периодом индукции, аналогично поликонденсации эпоксидов с амином (рис. 20). При высокой температуре (выше  $100^{\circ}\text{C}$ ) автокаталитический характер реакции исчезает. Установлено, что скорость конверсии эпоксидов невозможно представить в виде функции только температуры и степени конверсии.

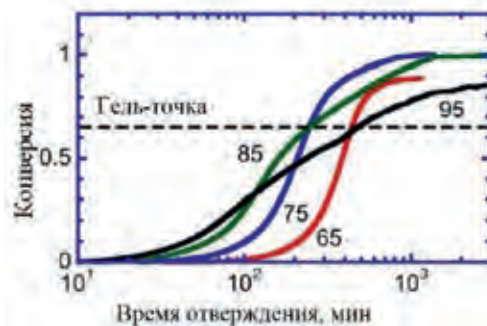


Рис. 20. Кинетические кривые отверждения ДГЭБА ДЭА. Цифры на рисунке – температура в  $^{\circ}\text{C}$ . Данные [106].

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,  $\text{NPh}_3$  и  $\text{Ph}_4\text{B}^-$ .

Катионная полимеризация эпоксидных смол обычно инициируется комплексами трифторида бора или органическими солями, в том числе диарилио-

## Эпоксидные полимеры и композиты с эпоксидной матрицей

донием, триарилсульфонием или фосфониевыми солями [104].  $\text{BF}_3$  обычно стабилизируется за счёт комплексообразования с основаниями Льюиса, например, эфира, спирта или амина, как показано на схеме 6. Из-за более высокой стабильности обычно предпочтительны комплексы  $\text{BF}_3$ -амин. Рост цепи происходит через активный центр оксония (схема 6). Система DER 332/ $\text{BF}_3$  проявляет 1-й порядок реакции:  $k = 2.0 \times 10^{11} \exp\{-98/RT\}$  мин<sup>-1</sup> [108]. Добавление гидроксильной группы ведёт к снижению энергии активации. Группа -ОН также может выступать в качестве агента переноса цепи. Возможен также такой механизм роста цепи, при котором протонированные эпоксиды реагируют с гидроксильными концевыми группами цепей. В этом режиме каждый акт раскрытия цикла сопровождается переносом протона на новую эпоксидную группу, которая, в свою очередь, может быть раскрыта концевым гидроксилем цепи [109].

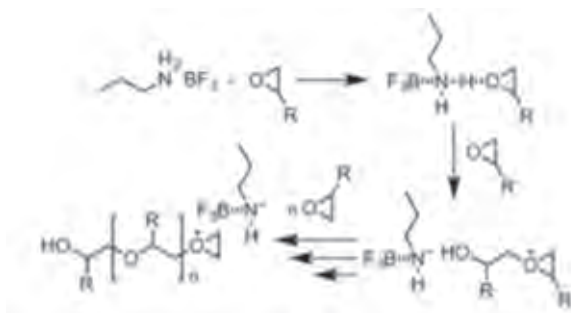


Схема 6. Катионная полимеризация эпоксидов под действием  $\text{BF}_3$  [99].

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



Возможный механизм может быть представлен следующим образом [110]. На первом этапе ультрафиолетовое облучение приводит к распаду соли диарилдиодония на радикальный и катионный фрагменты. Фотогенерированная суперкислота, например  $\text{HBF}_4$ ,  $\text{HPF}_6$ ,  $\text{HAsF}_6$ ,  $\text{HSbF}_6$ , 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 диарилдиодония [111]. Под воздействием силана происходит высвобождение суперкислоты Бренстеда, которая инициирует катионную полимеризацию эпоксидов.

### 2.3.1. Межцепной обмен в полимерах

В 1962 г. Н.С. Ениколопов указал на возможность протекания межцепного обмена в процессах полимеризации по механизму, позднее получившему название передачи цепи через полимер с разрывом (ПЦР) и оформленному как открытие [112, 113]. Химическая сущность реакции ПЦР заключается в обменном взаимодействии двух макромолекул, одна из которых содержит активный центр, а вторая может быть неактивной, протекающей по механизму гемолитического или гетеролитического замещения.

По указанному механизму протекает происходящий при поликонденсации межцепной обмен, а также так называемые деструктивные реакции полимерной цепи с исходными реагентами или близкими к ним по природе. Эти процессы были изучены В.В. Коршаком с сотр. [114], а способность к межцепному обмену даже была приписана лишь поликонденсации, причём этот факт расценивался как одно из фундаментальных её отличий от полимеризации. На самом деле подобный обмен может протекать как в процессе поликонденсации, так и полимеризации, а также со сформированными полимерными молекулами, независимо от способа их образования, характерен для любых гетероцепных полимеров и определяется лишь строением макромолекулы и типом активного центра. Так, изучение процессов полимеризации и сополимеризации триоксапа привело к выводу [112] о наличии в системе межцепного обмена аналогичного типа, идущего по механизму переацеталирования.

Эпоксидные олигомеры в большинстве случаев имеют структуру простого эфира, то есть из них по любому способу образуются гетероцепные полимеры. Следовательно, в принципе имеется возможность осуществления реакции межцепного обмена, хотя эфирный кислород для этого не самый благоприятный объект. Существенной особенностью полимерных систем, в которых имеет место реакция межцепного обмена, является то, что каждая мёртвая полимерная цепь может стать живой путём взаимодействия с соответствующим возбудителем. Именно такой подход впервые использовали L. Leibler и др. [115] для получения сетчатых полимеров, стеклообразных при комнатной температуре, но с возможностью перестройки топологической структуры, так называемых витримерах. Этот метод позволяет разработать метод утилизации эпоксидных матриц, повторно их перерабатывать, ремонтировать, сваривать между собой и т. д.

## 2.4. Гель-точка

### 2.4.1. Поликонденсация

Величина критической конверсии,  $\alpha_c$ , 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 формирующейся системы даёт возможность сформулировать условия получения сетчатого полимера с требуемыми физико-



механическими характеристиками. Поэтому её определение представляется заслуживающей внимания задачей.

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

ПФ суммы (или разности) двух последовательностей  $\{a_n\}$  и  $\{b_n\}$  равна сумме (или разности) соответствующих ПФ  $A(s) = \sum_{n=0}^{\infty} s^n a_n$  и  $B(s) = \sum_{n=0}^{\infty} s^n b_n$ . Свёрткой называется сумма вида  $c_n = \sum_{j=0}^{n-1} a_{n-j} b_j$ . 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 её моменты и, соответственно, моменты распределения  $R_n$ :

$$\Phi(s)|_{s=1} = \sum_{n=0}^{\infty} R_n \quad \text{нулевой момент}$$

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

$$\frac{\partial^2 \Phi(s)}{\partial s^2} \Big|_{s=1} = \sum_{n=0}^{\infty} n(n-1) R_n = \sum_{n=0}^{\infty} n^2 R_n - \sum_{n=0}^{\infty} n R_n \quad \text{разность между вторым и первым моментами и т. д.}$$

Использование этих свойств позволяет решать кинетические задачи науки о полимере.

При рассмотрении вопроса о геле-точке ключевым является представление о функциональности исходных реагентов. Под функциональностью олигомера следует понимать число связей, которое в принципе он может образовать в цепи полимера. Поскольку олигомерам обычно присуща неоднородность по размерам и функциональности, для характеристики последней С.Г. Энтелис ввёл представление о распределении по типам функциональности, РТФ [116]. Количественно эту величину выражают через средние значения,  $f_n$  и  $f_w$ , причём именно последняя, средневесовая функциональность, как показал ещё П. Флори [117], играет ключевую роль в определении величины критической конверсии и параметров структуры сетчатых полимеров.

Простейшим и эффективным подходом к расчёту геле-точки является вероятностный в варианте теории ветвящихся процессов [95]. Структуру макромолекулы представляют в виде ветвящегося дерева (рис. 21), причём за корень может быть принято любое звено или целый фрагмент. Чтобы связать структуру макромолекулы с процессом её 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.

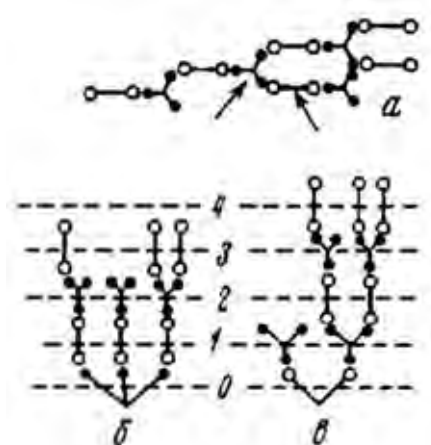


Рис. 21. Разветвлённая макромолекула в виде ветвящегося процесса. Цифрами обозначены номера поколений. *a* – молекула, полученная в результате поликонденсации трифункционального мономера с бифункциональным; *б*, *в* – её изображение в виде ветвящегося процесса, в качестве корня дерева выбраны звенья,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

Кинетические параметры процесса, глубина превращения по функциональным группам и их концентрация определяют величину вероятностей перехода. Для анализа вероятностей используют язык производящих функций. 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.

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, причём вероятность того, что каждая из функциональных групп прореагировала, т. е. произвела новое звено, равна величине конверсии,  $\alpha$ . 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

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

Условие гелеобразования определяется из решения уравнения (13)

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

ПФ  $u(q)$  характеризует ММР полимера. Производным этой функции соответствуют моменты ММР, отнесённые к общей концентрации звеньев в системе. Так,  $u(1)$  есть 1-й момент ММР, первая производная по  $q$  при  $q=1$  – 2-й момент и т. д. Критическим будет то значение конверсии  $\alpha$ , при котором производная обращается в бесконечность.

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

При  $q=1$   $u(1)=1$  и

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

Отсюда следует условие

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

Заметим, что величину конверсии получаем путём 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:

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

$\alpha_{cA}$ ,  $\alpha_{cB}$  – критическая конверсия соответствующих групп, средневесовая функциональность  $f_w = \sum_i in_i$ , функциональная доля  $n_i = \frac{i \cdot m_i}{\sum_i i \cdot m_i}$ ,  $m_i$  – мольная концентрация олигомера, содержащего  $i$  функциональных групп.

Функциональность олигомера  $F = \sum_i in_i$ ,  $\alpha = (F_0 - F)/F_0$ .

Поскольку  $F_{A0} - F_A = F_{B0} - F_B$ ,  $\alpha_A = \frac{F_{B0}}{F_{A0}} \alpha_B$ . Следовательно,

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

При эквивалентном соотношении четырёхфункционального амина и двухфункционального эпоксиды  $\alpha_{cB} = 1/\sqrt{3} \cong 0.577$ .

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, в общем случае различны (табл. 11). Возможность решения проблемы эффекта замещения за счёт сочетания вероятностного и кинетического расчётов даёт развитый в работах [118-122] метод решения задач поликонденсации, исходящий из представления о блоках связей.

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 [118], что их можно разбить на замкнутые группы, каждая из которых относится к сравнительно небольшому блоку. 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 путём с использованием вероятностных расчё-

тов. 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 если реакционная способность этих аминов различна, мы сталкиваемся с 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. путём решения соответствующих кинетических уравнений. Число присоединённых 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, узел функциональности 1,  $A_1$ ;

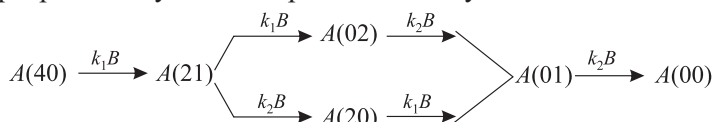
$A(20)$  – функциональность 2,  $A_2$ ;

$A(02)$  – функциональность 2,  $A_2$ ;

$A(01)$  – трёхфункциональный узел,  $A_3$ ;

$A(00)$  – четырёхфункциональный узел,  $A_4$ .

Превращение узлов изображается следующей схемой:



Через  $B$  обозначены эпоксидные группы.

Система уравнений для всех аминогрупп записывается следующим образом:

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

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  $\beta = k_1/k_2$  имеют подобный вид: максимальное 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. Обращает на себя внимание тот факт, что  $n_{a1}$  во всем интервале глубины превращения снижается, начиная с единицы. И это несмотря на то, что молярная концентрация монофункционального узла  $a_1$  сначала растёт 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.

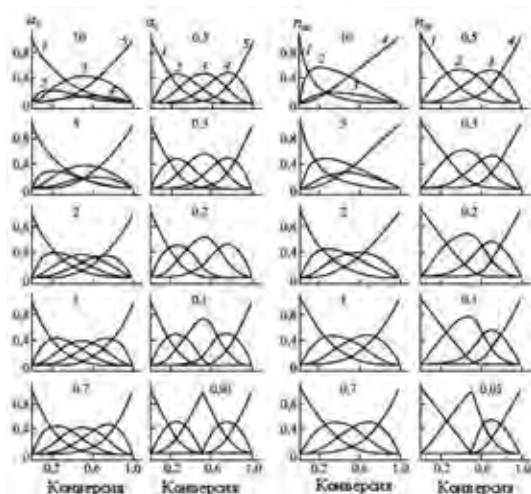


Рис. 22. Изменение в ходе реакции относительной концентрации узлов различной функциональности:  $a_0$  (1),  $a_1$  (2),  $a_2$  (3),  $a_3$  (4) и  $a_4$  (5) и величин  $n_{ai}$  в ходе процесса поликонденсации:  $n_{a1}$  (1),  $n_{a2}$  (2),  $n_{a3}$  (3) и  $n_{a4}$  (4). Цифрами на графиках обозначена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

Поскольку предполагается, что реакционная способность эпоксидных групп не меняется в ходе реакции, для расчёта структуры сетки можно применять 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,  $\alpha$  – 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 выражением для геле-точки при  $f$ -функциональной поликонденсации  $\alpha_c(f_w - 1) = 1$  с той, однако, разницей, что средневесовая функциональность  $f_w = \sum_i i n_i$  в уравнении (22) меняется в ходе процесса, то есть является функцией глубины превращения  $\alpha$ , а не характеристикой исходной системы.

На рис. 23 приведены кривые уравнения  $y(\alpha) = 1 - \alpha \sum_i (i-1) n_{ai}$  для различных значений  $\beta = k_2/k_1$  для системы  $B_2 + A(40)$ . Величина  $\alpha_c$  определяется условием  $y(\alpha) = 0$ . На рис. 24 представлены значения критической конверсии  $\alpha_c$  для этой же системы в зависимости от величины  $\beta$  (кривая 2). Там же показана связь между  $\alpha_c$  и  $\beta$  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 введён трифункциональный реагент  $B_3$ , чтобы обеспечить возможность формирования сетчатого полимера, так как компонент  $A(20)$  бифункциональный. Как видно, в тех случаях, когда концентрация узлов определяется эффектом замещения, результат решения зависит от величины  $\beta$  (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  $\alpha_B$  по вероятностному закону.

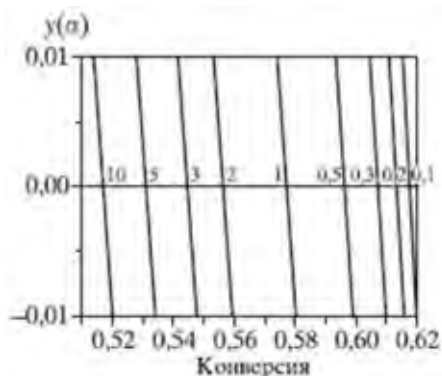


Рис. 23. Кривые уравнения  $y(\alpha) = 1 - \alpha \sum (i-1)n_{ai}$  для различных значений  $\beta$  (цифры на графике). Система  $B_2 + A_4(40)$ .

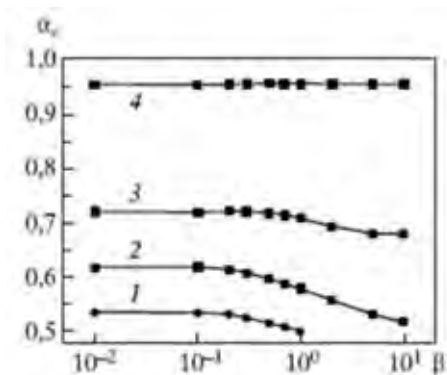


Рис. 24. Значения критической конверсии  $\alpha_c$  в зависимости от величины кинетической константы  $\beta$ . Пояснения в тексте.

Обращает на себя внимание тот факт, что при низких значениях (но не нулевом!) константы  $\beta$  величина критической конверсии стремится к постоянному значению, в частности в случае системы  $B_2 + A_4$   $\alpha_c = 0.618$ . Это объясняется тем, что процесс поликонденсации приобретает стадийный характер. На первой стадии реагируют первичные аминогруппы тем полнее, чем ниже значение  $\beta$ . Глубина реакции достигает при этом совершенно определённой величины. Например, в случае эквивалентной системы  $B_2 + A_4$  это 50 % превращения по группам  $B$ . Вторая стадия сводится к накоплению полифункциональных узлов в таком количестве, чтобы реализовать гель-точку. Очевидно, что дополнительная конверсия при этом должна быть совершенно определённой.

#### 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 обращён 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 определённой структурной характеристикой макромолекул:  $q_1$  – с числом звеньев,  $q_2$  – с числом функциональных групп,  $q_3$  – с числом активных центров.

Первые моменты:  $M = \frac{\partial \Phi(\vec{1})}{\partial q_1} = \sum_{m,n,p} m R(m,n,p)$  – общая концентрация мономерных звеньев в системе;  $F = \frac{\partial \Phi(\vec{1})}{\partial q_2} = \sum_{m,n,p} n R(m,n,p)$  – концентрация функциональных групп,  $R = \frac{\partial \Phi(\vec{1})}{\partial q_3} = \sum_{m,n,p} p R(m,n,p)$  – концентрация активных центров.

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

$$\Phi_{11} = \sum_{m,n,p} m(m-1)R(m, n, p); \Phi_{12} = \sum_{m,n,p} mnR(m, n, p); \Phi_{13} = \sum_{m,n,p} mpR(m, n, p);$$

$$\Phi_{22} = \sum_{m,n,p} n(n-1)R(m, n, p); \Phi_{23} = \sum_{m,n,p} npR(m, n, p); \Phi_{33} = \sum_{m,n,p} p(p-1)R(m, n, p).$$

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  $\Phi_{22}$  определяет система (23), состоящая всего из трёх уравнений [97]:

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

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

Помимо константы роста  $k_p$  кинетика зависит только от двух параметров –  $R$  и  $\Phi_{22}(0)$ . Таким образом, при мгновенном иницировании и в отсутствие реакций обрыва и передачи цепи полученная величина критической конверсии  $\alpha_c$  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 расчёт приводит к результатам, один из примеров которых приведён на рис. 25. Кривые изменения величины  $\Phi_{22}(t)$  в ходе процесса живой полимеризации в отсутствие реакций передачи цепи и при условии мгновенного иницирования имеют весьма характерный вид. Как видно, в крайне узком интервале глубин превращения  $\Phi_{22}(t)$  увеличивается на порядки, демонстрируя стремление к бесконечности. Таким образом, без существенной ошибки за величину критической конверсии может быть принято то значение, которое отсекается на оси абсцисс асимптотой к кривой  $\lg\Phi_{22}(t) - \alpha$ .



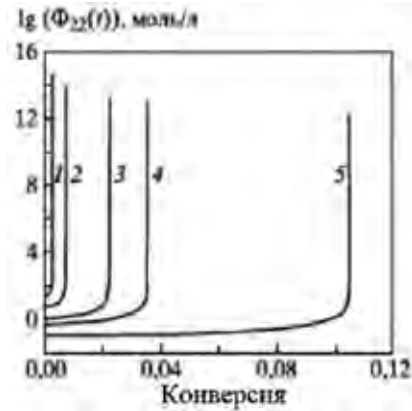


Рис. 25. Кинетические кривые изменения второго момента распределения по функциональности  $\Phi_{22}(t)$  при мгновенном иницировании.  $R_0 = 10^{-3}$  моль/л.  $\Phi_{22}(0) = 20$  (1), 5 (2), 1 (3), 0.5 (4), 0.1 моль/л (5).

На рис. 26а показана зависимость величины критической конверсии  $\alpha_c$  от  $\Phi_{22}(0)$  в двойных логарифмических координатах при различных значениях концентрации  $R$ :  $\alpha_c \propto \sqrt{\Phi_{22}}$ . И, как видно (рис. 26б),  $\alpha_c^2 \Phi_{22} = R$ .

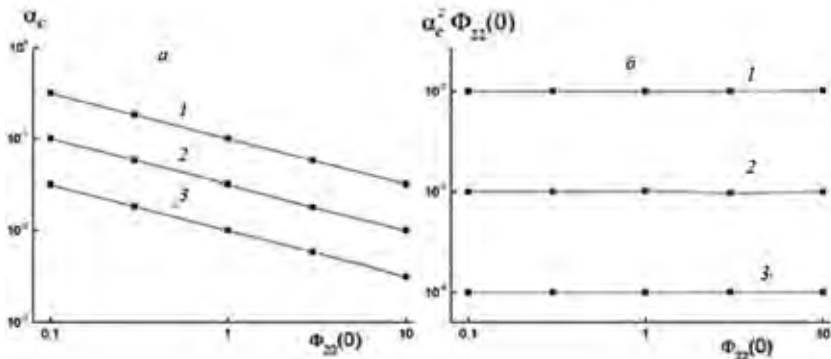


Рис. 26. Зависимость  $\alpha_c$  от  $\Phi_{22}(0)$  в процессе живой полимеризации с мгновенным иницированием.  $R = (1) 10^{-2}$ , (2)  $10^{-3}$ , (3)  $10^{-4}$

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.

Исключим допущение мгновенного инициирования. На рис. 27 представлена зависимость величины критической конверсии от  $\Phi_{22}(0)$  при различной скорости инициирования  $W$ . 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 инициирования 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.

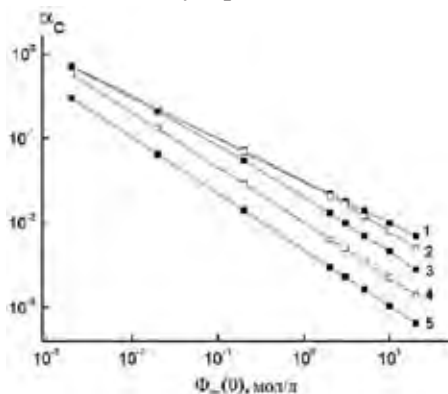


Рис. 27. Зависимость  $\alpha_c$  от  $\Phi_{22}(0)$  в процессе живой полимеризации с произвольной скоростью инициирования  $W_i = k_i I_0/k_p$ ,  $I_0 = 10^{-3}$  моль/л;  $k_i/k_p = (1) 1, (2) 10^{-1}, (3) 10^{-2}, (4) 10^{-3}$  и  $(5) 10^{-4}$  моль/л.

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

На рис. 28 показано, как реакция передачи цепи сказывается на величине критической конверсии. При низкой концентрации агента передачи  $X_0$  характер зависимости  $\alpha_c$  от  $\Phi_{22}(0)$  целиком определяет скорость инициирования (прямые 1 на рис 28а и б, относящиеся, соответственно, к высокой и низкой скорости инициирования). Высокое значение  $X_0$  приводит к тому, что  $\alpha_c$  становится обратно пропорциональной  $\Phi_{22}(0)$  и не зависит от скорости инициирования (прямые 4). Реакция передачи цепи сдвигает  $\alpha_c$  в область высоких конверсий, и при определенной концентрации  $X_{lim}$  гель-точка может быть недостижима.

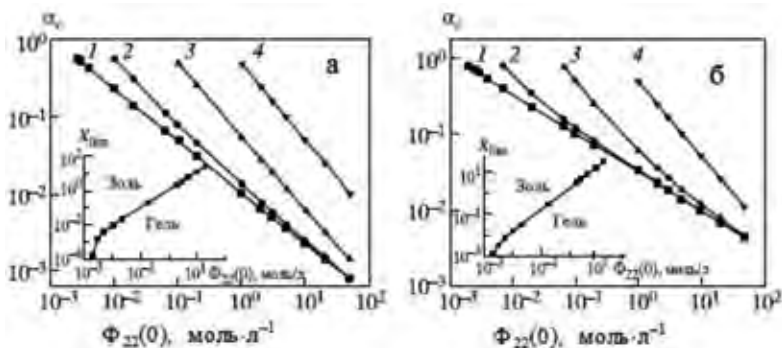


Рис. 28. Зависимость  $\alpha_c$  от концентрации агента передачи цепи  $X_0$  в процессе живой полимеризации.  $I_0 = 10^{-3}$  моль/л;  $k_i/k_p =$  (а) 1 и (б)  $10^{-3}$  моль/л.  $X_0 =$  (1)  $10^{-3}$ , (2)  $10^{-2}$ , (3)  $10^{-1}$  и (4) 1 моль/л. Во врезках приведены кривые  $X_{lim}$ , ограничивающие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

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 циклов и наличие узлов различной связности. Однако она не является результатом кластеризации реагентов или разделения фаз в ходе реакции. Топологическая неоднородность является следствием статистической природы реакций отверждения. Однако морфологически, по крайней мере, эпоксидные сетчатые полимеры гомогенны. Как показали J. Duchet и J.P. Pascault [124], микроскопически обнаруженные в ряде работ на поверхности сколов неоднородности размером  $20 \div 40$  нм обусловлены некорректным проведением экспериментов.

#### 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, 125].

Определённую информацию несёт растворимая часть полимера – золь-фракция [126]. Это связано не только с тем, что её величина, как и точка гелеобразования, однозначно связана с механизмом процесса, но и с тем, что макромолекулы зольфракции представляют собой «недоразвившуюся»

ся» сетку, ту её часть, в которой в наибольшей степени представлены реакции, приводящие к обрыву цепи развития сетки. Именно поэтому анализ золь-фракции позволяет делать выводы относительно деталей механизма процесса образования трёхмерной структуры и судить об основных чертах её 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 [127]: в случае *орто*-изомеров (ДГП) выход золь-фракции существенно повышается, *мета*- (ДГР) и *пара*-изомеры (ДГТ) дают приблизительно одинаковый результат, причём 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 чёткая корреляция с прочностью полимера. При этом установлено, что пластифицирующая роль золь-фракции в данном случае никак не проявляется [127].

На рис. 30 приведены фотографии надмолекулярных структур полимеров, полученных взаимодействием ДГП, ДГР и ДГТ с амином 4,4'-ДАДС. Сравнение показывает, что наблюдается существенная разница, по-видимому, обусловленная топологией сеток.

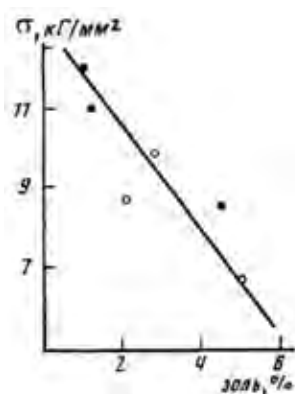


Рис. 29. Зависимость прочности полимеров от количества золя при отверждении аминами 3,3'- (чёрные точки) и 4,4'-ДАДС (кружки). Данные [127].

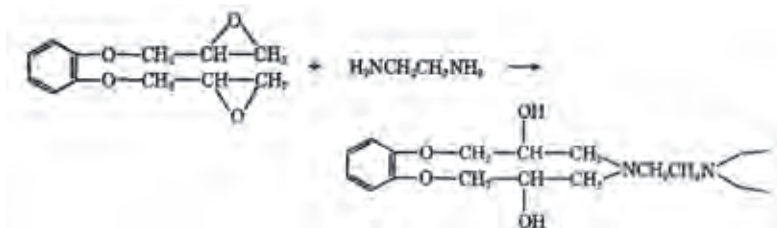


Рис. 30. Электронно-микроскопические фотографии склолов эпоксидных смол ДГП (а), ДГР (б) и ДГТ (в), отверждённых амином 4,4'-ДАДС [127].

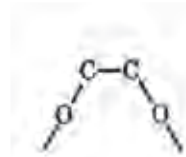
## Эпоксидные полимеры и композиты с эпоксидной матрицей

С другой стороны, показано [128], 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 [129] 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:



Свободное вращение



Фиксированная структура

В соответствии с вероятностью циклизации меняется модуль высокоэластичности полученных сеток [129]:

Эпоксид	ДГР	ДГП	ДЭГЭГ	ДГЭБА
3G, МПа	38.8	15.6	24.8	41.0

Вместе с тем исследования [130] показали, что экспериментальные значения молекулярной массы междузвеной цепи  $M_c$ , оценённой по модулю высокоэластичности (табл. 14), ниже, чем следует из расчёта для данной конверсии. Связано это с наличием физических сшивок типа зацеплений.

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 [130] связывают эту зависимость с уменьшением концентрации подвешенных цепей частично прореагировавшего эпоксидного олигомера, приводящих к пластификации отверждаемых образцов.

Таблица 14. Модуль высокоэластичности  $E$  и вязкость разрушения  $K_{Ic}$  частично отверждённого эпоксидного полимера на основе ДГЭБА и 3,3'-ДАДС [130].

$\alpha$ , %	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 <sup>1/2</sup>	1.3	1.0	0.9	0.6	0.6

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. [131] варьировали структуру сетки, используя в качестве отверждающего агента для ДГЭБА наряду с бифункциональным (ДАДС) монофункциональный амин (ФГЭ), меняя их соотношение и стехиометрию ( $P = NH/\bar{E}$ ). Температура стеклования  $T_g$  различных систем несмотря на их разную макромолекулярную архитектуру растёт 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). Такая закономерность служит признаком (наряду с подавлением  $\beta$ -релаксации) явления антипластификации [132], которое осуществляется, как правило, при введении в стеклообразные полимеры небольших количеств растворителей [132 – 134]. Однако в данном случае добавки вообще отсутствуют. Эффект достигается за счёт модификации структуры. Такое явление называют внутренней (internal) антипластификацией [131, 135, 136]. Наряду с увеличением жёсткости, прочности и вязкости разрушения антипластификация также приводит к росту плотности и снижению деформации до разрыва [137].

В работе [136] ТГАФ и триглицидил-*m*-аминофенол были отверждены 4,4'-ДАДС и 3,3'-ДАДС, создавая четыре варианта эпоксидных полимеров. Показано, что для материалов, содержащих *meta*-замещённый амин, по сравнению с *para*-замещённым наблюдается увеличение вязкости разрушения, однако при использовании *meta*- и *para*-замещённых эпоксидов различия отсутствуют. Возрастают также модуль Юнга, предел текучести, плотность и деформация до разрушения. Соответственно, наблюдается снижение температуры стеклования, интенсивности  $\beta$ -перехода и модуля высокоэластичности. Результаты указывают на явление внутренней антипластификации, вызванной наличием *meta*-замещённого фениленового цикла в диаминах.

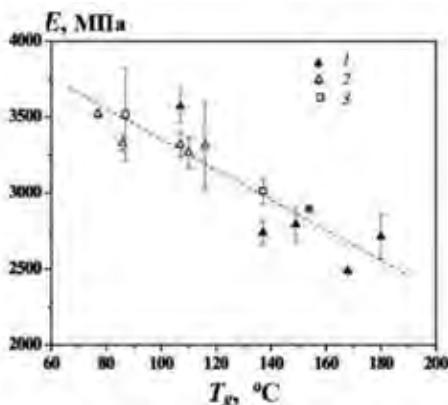


Рис. 31. Модуль Юнга  $E$  в зависимости от  $T_g$  для различных материалов. 1 – системы, полученные путём варьирования стехиометрического отношения  $P$  в отсутствие ФГЭ; 2 – системы, полученные путём варьирования  $P$  при наличии ФГЭ (доля 0.3); 3 – системы, полученные при стехиометрическом равенстве с различными долями ФГЭ. Данные [131].

Существуют, по крайней мере, два толкования феномена антипластификации: она связана с изменением объёмных свойств [133, 134, 137] или с влиянием сшивок на локальную подвижность [131, 135]. Как показано методом позитронной аннигиляционной спектроскопии, существенные изменения в свободном объёме отсутствуют: радиус дырки для всех рецептур составляет  $\sim 0.3$  нм [131]. На этом основании сделан вывод, что в объяснении наблюдаемого эффекта антипластификации свободный объём играет второстепенную роль.

Однако особенно доверять этому заключению вряд ли возможно. Анализ структуры аморфных тел показал [58, 138], что основная роль в определении их свойств принадлежит не дыркам, а флуктуациям плотности. В частности, методом машинного моделирования было показано [139, 140], что значительно более вероятным, чем одиночный дефект, и соответственно более стабильным образованием в аморфном теле является кластер, включающий  $10 \div 20$   $p$ - 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) объёма являются кластеры  $n$ -дефектов, а время их жизни и характер блуждания в пространстве определяют закономерности релаксации объёма аморфного тела.

В работе [135] (и во многих других) обсуждают проблему  $\beta$ -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  $\alpha$ - и  $\beta$ -процессы

связаны с движением одних и тех же кинетических единиц, но  $\alpha$ -процесс обусловлен кооперативным движением, связанным с окружением этой единицы, а  $\beta$ -процесс – её некооперативным движением, то следует заключить: уменьшение в результате антипластификации величины свободного объёма, то есть кластеров  $n$ -дефектов, ведёт к подавлению  $\beta$ -процесса. Топология сетки в этом играет опосредованную роль.

В работе [141] был предложен метод получения эпоксидного полимера с высокой вязкостью разрушения и сбалансированными свойствами при растяжении и изгибе посредством контроля топологической структуры сетки. Во время отверждения происходила цепная полимеризация, причём в качестве инициатора использовали N,N-ДМБА. Было обнаружено, что реакция передачи цепи ускоряется с ростом температуры, в результате чего активные алкоксидные анионы превращались в неактивные гидроксилы. Следовательно, сшитая цепь стала ветвящейся. Пластичность была значительно повышена путём простого повышения температуры отверждения. В частности, ударная вязкость выросла с 36 до 84 кДж/м<sup>2</sup>. Кроме того, прочность при растяжении не упала, а при изгибе максимальное снижение составило ~16%. Предполагается, 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 [137]. На рис. 32 представлена зависимость напряжения от деформации для ДГР, отверждённой 4,4'-ДАДС при разных соотношениях  $P = \text{NH}/\text{Э}$ , в координатах уравнения Куна-Джеймса-Гута:

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

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

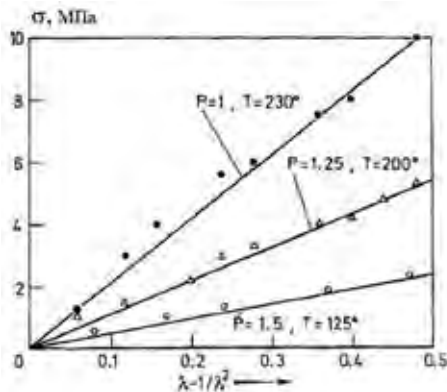


Рис. 32. Деформационное поведение эпоксидных сеток в высокоэластическом состоянии. Стехиометрическое отношение  $P = \text{NH}/\text{Э}$ . Данные [142].

В стеклообразном состоянии деформация эпоксидных полимеров характеризуется более сложными закономерностями. Полимер, полученный отверждением DER-353 4,4'-метиленисциклогексанамином [143] 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 отчётливым пределом текучести, затем снижение текучести, пластическое течение и деформационное упрочнение.

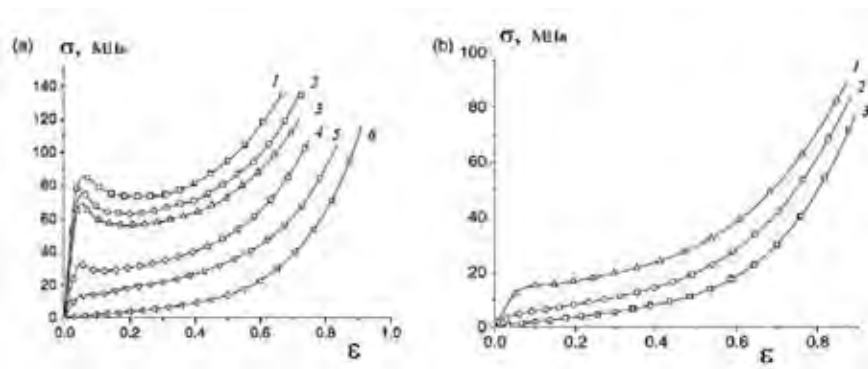


Рис. 33. (а) Температурно-зависимые кривые напряжение-деформация в изотермических условиях со скоростью деформирования 0.001/с. Температура, °С: 25 (1), 50 (2), 70 (3), 80 (4), 90 (5) и 100 (6). (б) Кривые  $\sigma$ - $\epsilon$  при 100°С. Скорость деформирования, 1/с: 0.1 (1), 0.01 (2) и 0.001 (3). Данные [143].

В районе стеклования эти особенности сохраняются, но область эластичности и предел текучести уменьшаются (рис. 33а, кривые 4, 5) до полного исчезновения (кривая 6), пластическое течение и деформационное упрочнение по-прежнему выражены. Увеличение скорости деформирования ведёт к восстановлению эластичности и предела текучести (рис. 33б, 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) [144-146].

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 всё 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  $\tau_i$  или  $\tau$  иногда выражают как  $H(\tau) = \tau \cdot h(\tau)$ . И тогда крайне широкий диапазон времён 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  $\omega$  – 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 неопределённость 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 её действительную и мнимую компоненты:

$$G'(\omega) = \int_{\tau=0}^{\infty} h(\tau) \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} d\tau, \quad (28)$$

$$G''(\omega) = \int_{\tau=0}^{\infty} h(\tau) \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} d\tau.$$

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

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

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. Баргеновым было введено представление о релаксационной спектроскопии [145, 146], хотя «сама по себе релаксационная спектроскопия как специфический вариант кинетической спектроскопии... находится ещё в стадии становления и не все принципы её к настоящему времени можно считать вполне строго обоснованными» (стр. 297 монографии [144]).

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 времён локальной релаксации обусловлено тем, что даже в простейших макромолекулах 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 её 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 [147]. При более низких скоростях деформации проявляется только  $\beta$ -релаксация, которую связывают 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, полагают, что проявляется движение хвостовых фрагментов цепей или некооперированных сегментов, приводящих к  $\beta$ -релаксации (рис. 34) [147]. Итак, подвижность контролируется не напряжением, а скоростью деформирования. Такое поведение обычно связывают с моделью Ри-Эйринга [148].

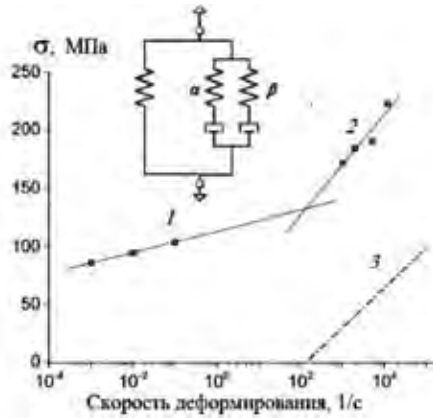


Рис. 34. Предел текучести при построении в полулогарифмическом масштабе показывает билинейную зависимость от скорости деформации. Деформируемость при высоких скоростях определяет  $\alpha$  и  $\beta$  релаксация.  $\alpha$  – (1),  $(\alpha + \beta)$  – (2) и  $\beta$ -релаксация (3). На графике модель Ри-Эйринга. Данные [147].

Обсуждая вопрос о термомеханических свойствах, нельзя не остановиться на проблеме связи температуры стеклования полимера, или  $\alpha$ -перехода, с концентрацией узлов сетки  $\nu$ . Неоднократно было показано, что температура стеклования  $T_g$  растёт с увеличением  $\nu$  (см., например, [149, 150]). Формула А.Т. DiBenedetto и аналогичные подходы полагают, что это непосредственное проявление топологической структуры [150]. В упрощённом виде её представляют следующим образом [151]:

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

где  $T_{g0}$  и  $T_{g\infty}$  – температуры стеклования неотверждённой и полностью отверждённой смолы, соответственно,  $\lambda$  – параметр материала. На рисунке 35 представлены результаты по отверждению ДГЭБА диметиламином [151].

Соответственно, предложен подход [152], дающий возможность по  $T_g$  оценивать степень сшивки.

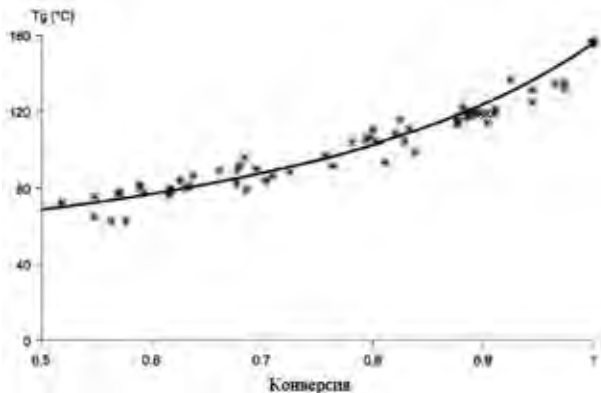


Рис. 35. Зависимость  $T_g$  от конверсии. Точки – эксперимент, кривая – уравнение (30). Данные [151].

Корреляционную связь между физическими свойствами при отверждении термореактивных материалов в изотермических условиях дают диаграммы ТТТ (time-temperature-transformation), вывод и описание которых для эпоксидных материалов предложили J. Enns и J.K. Gillham [153]. Типичная диаграмма ТТТ на рисунке 36 изображает S-образные кривые, описывающие время, необходимое для стеклования термореактивного материала, определяемые как точки, в которых температура стеклования материала равна температуре отверждения. Здесь же представлены кривые гелеобразования. Из графиков видно, что влияние кинетики реакции на развитие сетки (величина  $\beta = k_2/k_1$ ) оказывает значительное влияние на процесс отверждения этих материалов. С увеличением константы скорости реакции вторичного амина время гелеобразования уменьшается, что, в свою очередь, приводит к более короткому времени стеклования.

Однако развиты представления, позволяющие рассчитывать температуру стеклования, исходя из химической структуры полимера [154-158]. В этом смысле, топология сетки сказывается только потому, что изменяется химическая структура. Так, например, при отверждении эпоксидных олигомеров аминами при раскрытии эпоксидного цикла возникают гидроксильные группы, так что рост  $\nu$  сопровождается увеличением их концентрации. Именно эта величина, существенно влияющая на уровень межмолекулярного взаимодействия, определяет температуру стеклования.

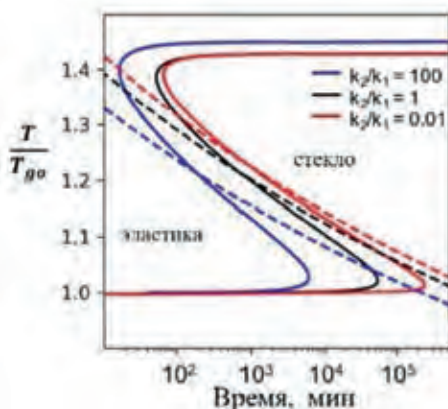


Рис. 36. Диаграмма ТТТ для трёх кинетических случаев процесса отверждения эпоксидного первичным амином. Сплошные линии представляют время стеклования, пунктирные обозначают время гелеобразования. Данные [59].

А.А. Аскадский вообще считает [154], 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  $\Delta V_i$  – Ван-дер-ваальсовы объёмы атомов,  $a_i$ ,  $b_i$  и  $K_i$  – параметры, учитывающие, соответственно, слабое дисперсионное взаимодействие, усреднённое 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 присоединёнными к нему атомными группами (подробнее см. [154]).

С другой стороны, фактором, непосредственно определяющим процесс стеклования, является надмолекулярная структура, характер упаковки системы, флуктуации плотности [56]. С этих позиций, опять-таки топологическая структура влияет на стеклование не сама по себе, а поскольку с её изменением меняется характер упаковки и доля свободного объёма. Так, например, в работе [159] показано, что вариация топологической структуры эпокси-аминных полимеров путём 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 полимерами в области плато сетки демонстрируют более слабую зависимость релаксационного модуля от времени  $G(t) \propto t^{-m}$ : с увеличением степени сшивания полимера показатель степени  $m$  падает [160]. 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 [161] (рис. 37).

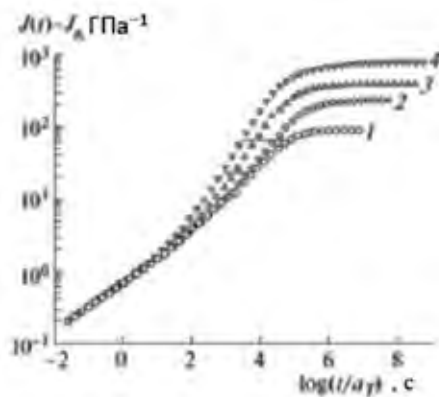


Рис. 37. Кривые податливости эпоксидных олигомеров, отверждённых стехиометрическим количеством 4,4'-ДАДС. Характеристика систем приведена в таблице. Данные [159].

Кривая	Олигомер	$M$	$J_g$ (ГПа <sup>-1</sup> )	$T_g$ , °C
1	Епон 828	420	1.82	204
2	Епон 1001	910	1.36	127
3	Епон 1004	1520	1.32	112
4	Епон 1007	2870	1.18	101

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 [162], что наблюдаются две области проявления релаксационных процессов,  $\alpha$  и  $\beta$ . Температура  $\alpha$ -перехода  $T_\alpha$ , связанного с размораживанием сегментальной подвижности, с увеличением плотности сшивки  $n_c$  растёт линейно. Температура  $\beta$ -максимума  $T_\beta$ , появление которого, как считают авторы, связано с размораживанием подвижности оксиэфирных звеньев, содержащих гидроксильную группу, с увеличением  $n_c$  также растёт. При этом наблюдается заметное уширение высокотемпературной части максимума без изменения положения низкотемпературной ветви, что свидетельствует об уширении спектра времён релаксации за счёт увеличения доли сильно заторможенных оксиэфирных звеньев. Если учесть, что оксиэфирные звенья представляют собой кинетические единицы достаточно большого объёма, то вероятность  $\beta$ -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 [144]. Зависимость комплексной проницаемости от частоты, определяемой дипольной релаксацией, в общем случае выражается следующим образом [163]:

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

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

где  $\chi$  – проницаемость,  $\varepsilon_0$  и  $\varepsilon_\infty$  – диэлектрические константы при  $\omega \ll 1$  и  $\omega \gg 1$ , соответственно,  $\phi(t)$  – релаксационное ядро, которому часто придается вид функции Колярауша-Воттса-Вильсона (КВВ) [164, 165]

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

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

Однако чаще пользуются формулой Гавриляка-Негами (ГН) [163]:

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

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

В.Д. Fitz и J. Mijovic [166] методами диэлектрической спектроскопии и динамического светорассеяния прямо показали, что параметры  $\alpha$ -перехода, изменяющиеся в процессе отверждения ДГЭБА диэтилентриамином (ДЭТА), контролируются характером флуктуаций плотности. По мере раз-

вития реакции увеличение молекулярной связности приводит к более широкому распределению размеров доменов (мерой расширения является уменьшающийся параметр КВВ  $\beta$ ), а для самых больших доменов – увеличение числа атомов на домен. Когда размер домена намного больше, чем масштаб локальных движений, наблюдается расщепление на отдельные процессы  $\alpha$  и  $\beta$ , и далее в процессе реакции  $\alpha$  продолжает эволюционировать, увеличивая время релаксации  $\tau_\alpha$ ,  $\tau_\beta$  растёт незначительно (рис. 38). Вместе с тем плотность сшивки существенно влияет на форму пика  $\beta$ -перехода [167]. Интересно отметить, что если при антипластификации в густо сшитых системах  $\alpha$ -релаксация подавляется, то эффективность антипластификаторов слабее в слабо сшитых сетках, а в квазилинейных системах она почти исчезает [168].

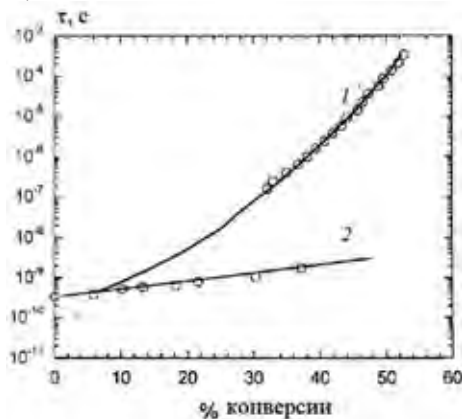


Рис. 38. Изменение времени релаксации (1)  $\alpha$ - и (2)  $\beta$ -процессов в ходе формирования сетчатого полимера. Данные [166].

Параметры уравнения ГН также чувствительны к степени сшивания сетки. Зависимость для  $G_\infty$  очевидна: это равновесный модуль упругости, величина которого пропорциональна концентрации цепей. Так, в работе [169] показано, что параметр асимметрии  $\beta$  не зависит от конверсии, тогда как параметр распределения  $\alpha$  уменьшается с увеличением времени отверждения  $t$ .

Таблица иллюстрирует влияние сшивки на параметр  $\alpha$  ( $\beta = 0.9$ ) при отверждении ДГЭБА 4,4'-ДАДС при 140°C.

Конверсия	0.79	0.80	0.81	0.82	0.83	0.84	0.85
$\alpha$	0.665	0.651	0.615	0.607	0.581	0.554	0.532

Как видно, величина  $\alpha$ , характеризующая ширину распределения по временам релаксации, падает по мере роста концентрации узлов сшивки (расчётная величина критической конверсии для этой системы  $\sim 0.57$ ). Возможно, и в этом случае существенное значение имеет изменение в ходе реакции химической структуры системы и возможность стеклования [170]. Действительно, как показано в работе [171], в стеклующейся в процессе отверждения эпоксидной системе (ДГЭБА + ДЭТА) параметр  $\alpha$  падает,  $\beta$  растёт. В то же время при формировании эластичной уретановой сетки по реакции гексаметилендиизоцианата с триолом на основе полиоксипропилена тенденция в



изменении параметров  $\alpha$  и  $\beta$  во времени та же, но сама величина изменения незначительна. В аналогичной системе [172] вообще не удалось получить сколько-нибудь определённой связи между степенью сшивания и величиной  $\alpha$ . Таким образом, на основании приведённых результатов трудно сделать однозначный вывод о связи параметров уравнения ГН с концентрацией узлов сетчатых полимеров.

В работе Н.А. Юречко и др. [127] методом диэлектрики изучали релаксационные свойства полимеров, полученных взаимодействием ДГП, ДГР и ДГГ с амином 4,4'-ДАДС. На рис. 39 представлена зависимость фактора диэлектрических потерь  $\epsilon''$  от температуры при частоте  $10^3$  Гц для трёх исследованных полимеров. На всех кривых наблюдаются две области релаксации –  $\alpha$  и  $\beta$ , характерные для большинства полимеров и, как указывалось выше (раздел 1.2.2), для ЭО. Область  $\beta$ -релаксации в зависимости от частоты располагается от  $-40$  до  $40^\circ\text{C}$ .

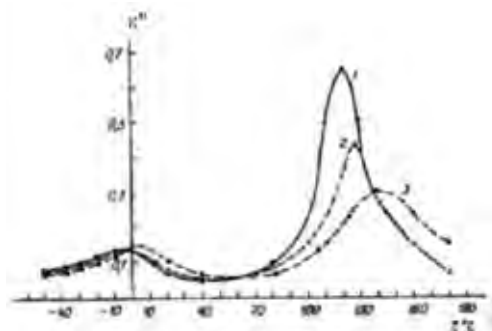


Рис. 39. Зависимость фактора диэлектрических потерь  $\epsilon''$  от температуры при частоте  $10^3$  Гц. Полимер на основе 1 – ДГП, 2 – ДГР, 3 – ДГГ. Данные [127].

В области  $\alpha$ -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 наблюдаются наибольшая величина свободного объёма и наименьшая энергия активации  $\beta$ -процесса (табл. 15).

Температурную зависимость  $\alpha$ - и  $\beta$ -переходов описывают разными соотношениями: первый – уравнением ВЛФ, второй – Аррениуса. В табл. 15 приведены параметры уравнений: энергия активации  $\beta$ -процесса  $E_\beta$ , константы  $C_1$  и  $C_2$  уравнения ВЛФ, а также доля свободного объёма  $f_g$ .

Таблица 15. Параметры  $\alpha$ - и  $\beta$ -переходов эпоксидных полимеров на основе фенолендиглицидиловых эфиров [127].

Исходный ЭО	$E_\beta$ , 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 [173, 174]. Суть его заключается в том, что на образец, помещённый в постоянное магнитное поле, воздействуют перпендикулярно к нему приложенным переменным импульсным магнитным полем. В результате вектор намагничённости поворачивается на определённый угол, величина которого зависит от продолжительности импульса. Его характеризуют двумя компонентами: продольным  $M_{\parallel}$ , параллельным постоянному полю, и поперечным  $M_{\perp}$ , перпендикулярным постоянному полю. Эти компоненты релаксируют следующим образом:

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

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

где  $T_1$  и  $T_2$  – времена продольной (спин-решёточной) 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  $\tau_c$  (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 системах<sup>2</sup> определяющим параметром является величина  $\tau_i$  – 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  $T_{2m}^{-1} = \sum_i p_i T_{2i}^{-1}$ ,  $p_i$  – населённость, т. е. доля ядер, относящихся к  $i$ -той фазе. В случае медленного обмена ( $\tau_i \gg T_1$  или  $T_2$ )

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

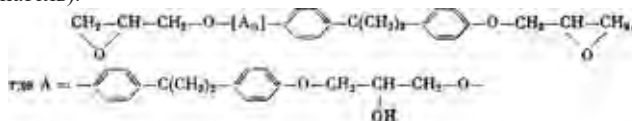
В промежуточном случае, когда  $\tau_i \sim T_1$  или  $T_2$ , удаётся выделить две фазы, причем кинетические параметры  $p_i$  и  $T_{2i}$  имеют некий эффективный смысл.

Результативность метода иллюстрируют данные работы [173], в которой проведено сравнение двух подходов к определению состава (ММР) олигомеров: гель-хроматографии и импульсного ЯМР по населенности протонов (табл. 16).

<sup>2</sup> Понятие фазы в ЯМР носит кинетический характер: фаза включает в себя ядра, обладающие одним и тем же временем релаксации.

## Эпоксидные полимеры и композиты с эпоксидной матрицей

Таблица 16. 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 [176-179] показало, что эти системы характеризуются кинетической неоднородностью в том случае, если степень сшивания регулируется при помощи монофункциональных эпоксидных олигомеров или за счёт 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 времён крупномасштабного движения, хотя сама величина времени релаксации, естественно, зависит от концентрации узлов. Наоборот, в сетках, узлы которых имеют некоторое распределение по связности, наблюдается спектр времён релаксации. При достаточно высокой температуре сами узлы сетки могут двигаться, причём 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 учётом 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 и продукты первого присоединения. Следующей по подвижности структурой являются цепи, присоединённые к узлам сетки одним концом, и так далее.

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

Результаты кинетических измерений времен  $T_{2a}$  и  $T_{2b}$ , а также доля протонов, соответствующая более подвижной фазе,  $P_a$ , при поликонденсации ДГЭБА с ДХДМ представлены на рис. 40а и б [180].

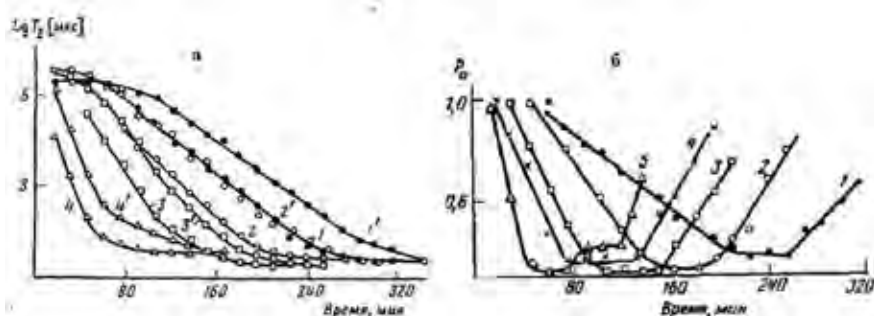


Рис. 40. Временные зависимости  $T_{2b}$  (1-4) и  $T_{2a}$  (1'-4') при 120 (1, 1'), 130 (2, 2'), 140 (3, 3') и 180°C (4, 4') (а) и доли подвижных протонов  $p_a$  при 120 (1), 130 (2), 140 (3), 150 (4) и 160°C (5) (б) для продукта реакции ДГЭБА с ДХДМ. Данные [180].

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  $T_{2b}$  меняются во времени практически параллельно (рис. 40а). Доля протонов  $p_a$  уменьшается во времени, достигая некоторого постоянного значения при достижении системой точки гелеобразования, а затем растёт (рис. 40б).

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 путём поликонденсации реагентов типа  $A_2 + B_4$ , и входящие в них элементы.

Концентрацию структурных элементов, образующихся при поликонденсации ДГЭБА с ЭХД до точки гелеобразования, рассчитывали вероятностным методом и измеряли с помощью ГПХ, получив совпадающие результаты (рис. 41) [176, 180].

Таблица 17. Возможные фрагменты сетки и их обозначение [177].

Схема обозначения фрагментов сетки на основе четырёхфункциональных узлов (X), монофункциональных (—) и бифункциональных (—) 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 присоединённых 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.

Формулы для расчёта массовых долей,  $\omega$ , соответствующих фрагментов (в скобках) с учётом молекулярной массы реагентов, взятых в соотношении 1:1, имеют вид:

$$\omega(\text{Э}) = 0.711(1-\alpha)^2; \quad \omega(\text{А}) = 0.289(1-\alpha)^4; \quad \omega(\text{ЭА}) = 2.56\alpha(1-\alpha)^4;$$

$$\omega(\text{АЭ}_2) = 6.00\alpha^2(1-\alpha)^4; \quad \omega(\text{А}_2\text{Э}) = 1.84\alpha^2(1-\alpha)^6.$$

Итак, статистический метод пригоден в данном случае не только для оценки средних характеристик, например, моментов ММР, но также для расчёта содержания в системе соответствующих фрагментов. Аналогичные результаты получены для системы ДГЭБА + ДАДМ.

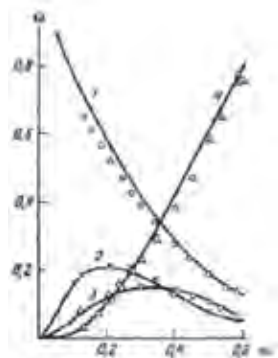


Рис. 41. Изменение фракционного состава (весовые доли  $\omega$ ) системы ДГЭБА (Э) + ЭХД (А), 1: 1, с конверсией ( $\alpha$ ): 1 – Э+А, 2 – ЭА, 3 – Э<sub>2</sub>А+А<sub>2</sub>Э, 4 –  $\sum \text{Э}_i \text{А}_j$ ,  $i + j \geq 4$ . Точки – эксперимент, кривые – расчёт. Данные [180].

То, что закономерности формирования сетчатой структуры описываются законами статистики, естественно, так как условие её применимости в данном случае выполняется: реакционная способность функциональных групп реагентов не меняется с конверсией (см. раздел 2.1.1).

С целью выяснения вклада узлов и цепей сетки в сегментальное движение в работах [176-179] изучен ряд систем, в которых направленно варьировали длину межузловой цепи, количество, функциональность и химическую природу узлов. Изучены следующие модельные системы: I – ДГЭБА+ЭХД 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, приведёт к дополнительной неоднородности кинетических свойств и замене жёсткого тетрафункционального узла на два трифункциональных. Встраивание в сетчатую структуру таких гибких «внутриузловых» фрагментов должно позволить регулировать неоднородность кинетических свойств отверждённых продуктов.

Концентрацию добавки выражали через мольную долю  $c_M$ :

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

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

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

Как следует из данных, приведённых в табл. 18, к наиболее подвижной фазе относятся продукты присоединения к амину монофункциональных олигомеров (то есть свободные молекулы), а также «хвосты», образованные за счёт монофункциональных олигомеров (в ряде случаев бифункциональных). Подвижная фаза с гибкими узлами (система III) содержит более сложные фрагменты, чем кинетическая фаза с жёсткими 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 населённость наиболее подвижной фазы. Подобная картина характерна и для сеток, в которых топологическая структура регулируется за счёт изменения константы стехиометрии  $K_{ст}$ , т. е. соотношения -NH и эпоксидных групп. Результаты анализа данных работ [176, 180] для сетчатых полимеров, полученных на основе ДГЭБА+ЭХД и ДГР+МФДА, показаны на рис. 42, где приведены зависимости изменения относительной температуры

## Эпоксидные полимеры и композиты с эпоксидной матрицей

стеклования  $(T_{g0} - T_g)/T_g$ , где  $T_{g0}$  относится к  $K_{ст} = 1$ , и мольной доли четырёх- и трёхфункциональных узлов  $W$  от  $K_{ст}$ .

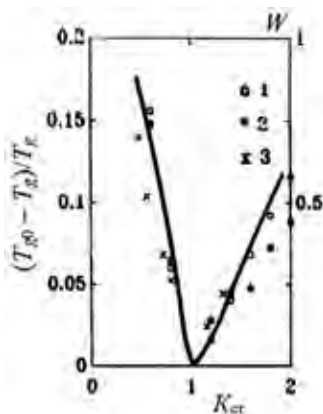


Рис. 42. Зависимость мольной доли фрагментов ( $W$ ), содержащих узлы со связностью 4 и 3 (сплошные линии), и изменения относительной величины  $T_g$  (1-3) от стехиометрического коэффициента ( $K_{ст}$ ) для систем ДГЭБА+ЭХД (1, 2) и ДГР+МФДА (3).  $T_g$  измеряли термомеханическим (1) и ЯМР (2, 3) методами. Данные [178].

Эти результаты показывают, что именно фрагменты сетки, содержащие узлы с наивысшей связностью, являются наиболее неподвижными и отвечают за  $\alpha$ -переход. Наибольшая  $T_g$  наблюдается при стехиометрическом составе, когда концентрация четырёхфункциональных узлов максимальна. Кстати, линейная зависимость между  $T_g$  и концентрацией четырёхфункциональных узлов была отмечена Э.Ф. Олейником [142].

Таблица 18. Населённость протонов подвижной фазы и образующие её фрагменты сетки [178].

$T^\circ$	$C_M$	$\rho_a$		Фрагмент сетки
		Эксперимент	Расчёт	
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

$T^{\circ}$	$C_M$	$\rho_a$		Фрагмент сетки
		Эксперимент	Расчёт	
200	0.20	0.10	0.112	0x, 1x, 2x, 0y
160–180	0.40	0.34	0.3405	0x, 1x, 2x, 0y
Система III				
80–120	0.20	0.55	0.5305	Все кроме, 34ц, 44ц, 4y
45	0.40	0.58	0.579	0x, 1x, 2x, 3x, 0y, 1y, 2y, 11ц, 12ц
200	0.20	0.43	0.4455	Все, кроме 33ц, 34ц, 44ц, 4y
150–200	0.40	0.10	0.1375	0x, 1x, 0y

Качественная модель крупномасштабного движения сетчатых полимеров [176, 179] основана на том, что узлы сетки при высоких температурах (в высокоэластичном состоянии) обладают собственной подвижностью, интенсивность которой зависит от их связности. Модель даёт возможность идентифицировать молекулярную и топологическую структуру фрагментов, ответственных за процесс  $\alpha$ -релаксации сетчатых полимеров.

## Заключение

В первой части рассмотрены эпоксидные полимеры, кинетика и механизмы их образования, их структура и свойства. Казалось бы, проблемы, обсуждению которых посвящён данный обзор, давно решены и обращение к ним может быть интересно только историкам науки. Однако публикации последних лет (см. [15, 58, 59, 141, 143, 147, 151, 181–185]) 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 связано с использованием их для 3D печати [186]. Как правило, они полимеризуются катионно с применением фотоиницирующих соединений [187–189]. Более того, обращение к ЭО обусловлено их использованием в качестве связующих для нанокompозитов [81, 190, 191]. В равной степени это относится к структуре и свойствам полимеров в аспекте эпоксидных матриц. В связи с этим основное внимание обращено на механические и релаксационные свойства полимеров. В частности, достаточно подробно обсуждены проблемы стеклования и стеклообразного состояния.



## Список литературы

1. *Пакен А.М.* Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы. Ленинград: Гохимиздат, 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. *Пономарёва 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.
17. *Stevens G.C., Champion J.V., Liddell P., Dandridge A.* // Chem. Phys. Lett. 1980. V. 71. № 1. P. 104.
18. *Чалых А.Е., Шмалый О.Н., Чертков В.Г.* // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 10. С. 1736.
19. *Прокопьев В.П., Чистяков В.А., Бляхман Е.М., Фаррахов А.Г.* // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 9. С. 714.
20. *Иржак В.И.* Структурная кинетика формирования полимеров. СПб: Лань, 2015.
21. *Степаненко В.Ю., Чалых А.Е.* // Структура и динамика молекулярных систем. 1998. Т. 2. С. 95.
22. *Иржак В.И., Межиковский С.М.* // Успехи химии. 2009. Т. 78. № 2. С. 176.
23. *Хозин В.Г., Каримов А.А., Дементьева И.Н., Френкель С.Я.* // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 11. С. 819.
24. *Гаджиев А.А., Кононенко А.С., Орлов А.М.* // Вестник ФГОУ ВПО МГАУ им. В.П. Горячкина. 2009. № 2. С.70.
25. *Герасимов И.Г., Нечитайло Л.Г., Батог А.Е., Зайцев Ю.С.* // Укр. хим. журнал. 1989. Т. 55. № 10. С. 1093.
26. *Мжачих Е.И.* Дис... докт. тех. наук. М.: МИСИС (Технол. универ.), 2007.
27. *Aleman J.V.* // J. Polymer Sci. A. 1980. V. 18. № 8. P. 2567.
28. *Ghijssels A., Groesbeek N., Raadsen J.* // Polymer. 1984. V. 25. № 4. P.463.
29. *Debenedetti P.G., Stillinger F.H.* // Nature. 2001. V. 410. P. 259.

30. *Нечитайло Л.Г., Герасимов И.Г., Батог А.Е., Зайцев Ю.С.* // Укр. хим. журнал. 1987. Т. 53. № 9. С. 997.
31. *Нечитайло Л.Г., Герасимов И.Г., Батог А.Е.* // Укр. хим. журнал. 1988. Т. 54. № 6. С. 634.
32. *Wang X., Li Y., Yu Y.* // J. Mater. Sci. 1997. V. 32. № 11. P. 111.
33. *Васильченко Е.И., Межиковский С.М., Станкевич А.О., Кузнецов Ю.Л., Варламова Н.В., Западский Б.И.* // Пласт. массы. 1999. № 3. С. 19.
34. *Williams M.L., Landel R.F., Ferry J.D.* // J. Amer. Chem. Soc. 1955. V. 77. № 14. P. 3701.
35. *Koike T.* // Adv. Polymer Sci. 1999. V. 148. P. 139.
36. *Виноградов Г.В., Малкин А.Я.* Реология полимеров. М.: Химия, 1977.
37. *Сандитов Д.С.* // ЖЭТФ. 2016. Т. 150. № 3(9). С. 501.
38. *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.
39. *Koike T.* // Prog. Rubb. Plast. Techn. 2001. V. 17. № 2. P. 81.
40. *Koike T.* // J. Appl. Polymer Sci. 1995. V. 56. № 9. P. 1183.
41. *Суриков П.В., Трофимов А.Н., Кохан Е.И., Щеулова Л.К., Симонов-Емельянов И.Д.* // Вестник МИТХТ. 2009. Т. 4. № 5. С. 87.
42. *Маркевич М.А.* // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 11. С. 838.
43. *Surikov P.V., Trofimov A.N., Kokhan E.I., Simonov-Emel'yanov I.D., Shcheulova L.K., Kandyrin L.B.* // Intern. Polymer Sci. Techn. 2010. V. 37. № 12. P. 9.
44. *Casalini R., Fioretto D., Livi A., Lucchesi M., Rolla P.A.* // Phys. Rev. B. 1997. V. 56. № 6. P. 3016.
45. *Чалых А.Е., Шмалый О.Н., Бухтеев А.Е.* // Высокомолек. соед. 2002. Т. 44. № 11. С. 1985.
46. *Cuddihy E.F.; Monacanian J.* // J. Polym. Sci., Part A-2. 1970. V. 8. P. 1627.
47. *Garroway A.N., Ritchey W.N., Moniz W.B.* // Macromolecules. 1982. V. 15. № 4. P. 1051.
48. *Williams J.G.J.* // Appl. Polym. Sci. 1979. V. 23. P. 3433.
49. *Charlesworth J.M.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1979. V. 17. P. 329.
50. *Шейнберг В.Г., Ефремова А.И., Розенберг Б.А.* // Высокомолек. соед. 1979. Т. 21. № 6. С. 1259.
51. *Ochi M., Okazaki M., Shimbo M.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1982. V. 20. P. 689.
52. *Ochi M., Lesako H., Shimbo M.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1986. V. 24. P. 1271.
53. *Monnerie L.* // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1991. V. 48-49. № 1. P. 125.
54. *Shi J.-F., Inglefield P.T., Jones A.A., Meadows M.D.* // Macromolecules. 1996. V. 29. № 2. P. 605.
55. *Берштейн В.А., Егоров В.М., Степанов В.А.* // ДАН СССР. 1983. Т. 269. № 3. С. 627.
56. *Берштейн В.А., Егоров В.М.* Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1990.
57. *Нехода А.Р., Ростиашвили В.Г., Иржак В.И.* // Докл. АН СССР. 1984. Т. 278. № 4. С. 922.
58. *Janisse A.P., Wiggins J.S.* // Adv. Manufact.: Polym. Compos. Sci. 2019. V. 5. No 1. P. 1.
59. *Estridge C.E.* // Polymer. 2018. V. 141. P. 12.
60. *Rozenberg B.A.* // Adv. Polymer Sci. 1986. V. 75. P. 113.

61. *Swier S., Van Assche G., Vuchelen W., Van Mele B.* // *Macromolecules*. 2005. V. 38. № 6. P. 2281.
62. *Dušek K., Ilavský M., Luňák S.* // *J. Polym. Sci. Polym. Sympos.* 1975. V. 53. № 1. P. 29.
63. *Luňák S., Dušek K.* // *J. Polym. Sci. Polym. Sympos.* 1975. V. 53. № 1. P. 45.
64. *Finzel M.C., Delong J., Hawley M.C.* // *J. Polym. Sci. A.* 1995. V. 33. № 4. P. 673.
65. *Corsetti R.R., Neumeier T., May M., Jandrey D., Altstaedt V., Cardozo N.S.M.* // *Polym. Test.* 2013. V. 32. № 4. P. 647.
66. *Иржак В.И., Розенберг Б.А.* // *Высокомолек. соед. А.* 1985. Т. 27. № 9. С. 1795.
67. *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.
68. *Пахомова Л.К., Саламатина О.Б., Артёменко С.А., Берлин Ал.Ал.* // *Высокомолек. соед. Б.* 1978. Т. 20. № 7. С. 554.
69. *Тополкараев В.А., Ошмян 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.
70. *Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С.* *Сетчатые полимеры. Синтез, структура, свойства.* М.: Наука, 1979.
71. *Ошмян В.Г., Берлин Ал.Ал.* // *Высокомолек. соед. А.* 1976. Т. 18. № 10. С. 2282.
72. *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.
73. *Roşu D., Caşcaval C., Mustăţă F., Ciobanu C.* // *Thermochim. Acta.* 2002. V. 383. P. 119.
74. *Ren R., Xiong X., Ma X., Liu S., Wang J., Chen P., Zeng Y.* // *Thermochim. Acta.* 2016. V. 623. P. 15.
75. *Achiliadis D.S., Karabela M.M., Varkopoulou E.A., Sideridou I.D.* // *J. Macromol. Sci. A.* 2012. V. 49. № 8. P. 630.
76. *Chen W., Li P., Yu Y., Yang X.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2007. V. 107. № 3. P. 1493.
77. *Galwey A.K.* // *Thermochim. Acta.* 2004. V. 413. P. 139.
78. *López-Serrano F., Puig J.E., Mendizábal E.* // *Polym. Eng. Sci.* 2013. V. 54. № 8. P. 1900.
79. *Zvetkov V. L., Krastev R.K., Paz-Abuin S.* // *Thermochim. Acta.* 2010. V. 505. P. 47.
80. *Okabe T., Takehara T., Inose K., Hirano N., Nishikawa M., Uehara T.* // *Polymer.* 2013. V. 54. № 17. P. 466042.
81. *Irzhak T.F., Irzhak V.I.* // In: Ramdani N. (Ed) *Nanotechnology in Aerospace and Structural Mechanics.* Hershey PA: IGI Global, 2019. P. 34.
82. *Арутюнян Х.А., Тоноян А.О., Давтян С.П., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С.* // *Высокомолек. соед. А.* 1975. Т. 17. № 8. С. 1647.
83. *Kamal M.R.* // *Polym. Eng. Sci.* 1974. V. 14. № 3. P. 231.
84. *Kenny J.M.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1994. V. 51. № 4. P. 761.
85. *Fournier J., Williams G., Duch C., Aldridge G.A.* // *Macromolecules.* 1996. V. 29. № 22. P. 7097.
86. *Xie H., Liu B., Sun Q., Yuan Z., Shen J., Cheng R.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2005. V. 96. № 2. P. 329.
87. *Vyazovkin S., Sbirrazzuoli N.* // *Macromolecules.* 1996. V. 29. № 6. P. 1867.
88. *Zhao S.F., Zhang G.P., Sun R., Wong C.P.* // *Expr. Polym. Lett.* V. 8. № 2. P. 95.
89. *Kissinger H.E.* // *Anal. Chem.* 1957. V. 29. № 9. P. 1702.

90. *Ozawa T.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 1965. V. 38. № 11. P. 1881.
91. *Antoon M.K., Koenig J.L.* // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1981. V. 19. № 2. P. 549.
92. *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.
93. *Matejka, L., Lovy, J., Pokorny, S., Bouchal K., Dusek K.* // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1983. V. 21. № 10. P. 2873.
94. *Mauri A.N., Galego N., Riccardi C.C., Williams R.J.J.* // Macromolecules. 1997. V. 30. № 6. P. 1616.
95. *Иржак В.И.* Архитектура полимеров. Глава 5. М.: Наука, 2012.
96. *Fernández-Francos X., Ramis X., Serra Á.* // J. Polym. Sci. A. 2013. V. 52. № 1. P. 61.
97. *Королев Г.В., Иржак Т.Ф., Иржак В.И.* // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 6. С. 970.
98. *Seifi R., Hojjati M.* // J. Compos. Mater. 2005. V. 39. № 11. P. 1027.
99. *Montserrat S., Flaqué C., Calafell M., Andreu M.; Málek J.* // Thermochim. Acta. 1995. V. 269-270. P. 213.
100. *Duemichen E., Javdanitehran M., Erdmann M., Trappe V., Sturm H., Braun U., Ziegmann G.* // Thermochim. Acta. 2015. V. 616. P. 49.
101. *Куц П.П., Комаров Б.А., Розенберг Б.А.* // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 8. С. 1697.
102. *Комаров Б.А., Куц П.П., Розенберг Б.А.* // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 8. С. 1747.
103. *Комаров Б.А., Куц П.П., Розенберг Б.А.* // Высокомол. соед. А. 1984. Т. 26. № 8. С. 1732.
104. *Vidil T., Tournilhac F., Musso S., Robisson A., Leibler L.* // Prog. Polym. Sci. 2016. V. 62. P. 126.
105. *Heise M.S., Martin G.C.* // J. Appl. Polym. Sci. 1990. V. 39. № 3. P. 721.
106. *McCoy J.D., Ancipink W.B., Clarkson C.M, Kropka J.M, Celina M.C, Giron N.H, Hailasilassie L., Fredj N.* // Polymer. V. 105. P. 243.
107. *Yu X., Chen J., Yang J., Zeng Z., Chen Y.* // Polymer. 2005. V. 46. № 15. P. 5736.
108. *Li Y.-S., Li M.-S., Chang F.-C.* // J. Polym. Sci. A. 1999. V. 37. № 18. P. 3614.
109. *Vidil T., Tournilhac F.* // Macromolecules. 2013. V. 46. № 23. P. 9240.
110. *Bulut U., Crivello J.V.* // Macromolecules. 2005. V. 38. № 9. P. 3584.
111. *Crivello J.V.* // J. Polym. Sci. A. V. 47. № 7. P. 1825.
112. *Розенберг Б.А., Иржак В.И., Ениколопян Н.С.* Межцепной обмен в полимерах. М.: Химия, 1975.
113. *Ениколопян Н.С., Иржак В.И., Розенберг Б.А.* // Успехи химии. 1966. Т. 35. № 4. С. 714.
114. *Коршак В.В., Фрунзе Т.М.*, Синтетические гетероцепные полиамиды, АН СССР, М., 1962.
115. *Montarnal D., Capelot M., Tournilhac F., Leibler L.* // Science. 2011. V. 334. P. 965.
116. *Энтелис С.Г., Евреинов В.В., Кузаев А.И.* Реакционноспособные олигомеры. М.: Химия, 1985.
117. *Flory P.* Principles of Polymer Chemistry. N.-Y.: Ithaca Cornell. Univ. Press, 1953.
118. *Irzhak V.I., Tai M.L., Peregudov N.I., Irzhak T.F.* // Colloid Polym. Sci. 1994. V. 272. № 5. P. 523.
119. *Irzhak V.I., Tai M.L., Peregudov N.I., Irzhak T.F.* // Progr. Colloid Polym. Sci. 1996. V. 102. P. 42.

120. *Иржак Т.Ф., Иржак В.И.* // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 12. С. 2011.
121. *Дебердеев Т.Р., Гарипов Р.М., Иржак Т.Ф., Иржак В.И., Дебердеев Р.Я.* // Доклады АН. 2003. Т. 393. № 2. С. 209.
122. *Дебердеев Т.Р., Гарипов Р.М., Дебердеев Р.Я., Иржак Т.Ф., Иржак В.И.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 3. С. 412.
123. *Тай М.Л., Иржак В.И.* // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 11. С. 2305.
124. *Duchet J., Pascault J.P.* // J. Polym. Sci. B. 2003. V. 41. No 20. P. 2422.
125. *Иржак В.И.* Топологическая структура полимеров. VIII глава. Казань: ФГ-БОУ ВПО «КНИТУ», 2013.
126. *Иржак В.И.* // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 3. С. 535.
127. *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.
128. *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.
129. *Hata N., Kumamoto J.* // J. Appl. Polym. Sci. 1971. V. 15. № 10. P. 2371.
130. *Pramanik M., Fowler E.W., Rawlins J.W.* // Polym. Eng. Sci. 2013. V. 54. № 9. P. 1990.
131. *Pandini S., Bignotti F., Baldi F., Sartore L., Consolati G., Panzarasa G.* // Polym. Eng. Sci. 2017. V. 57. № 6. P. 553.
132. *Смирнов Ю.Н., Штейнберг В.Г., Миронова Т.А. Иржак В.И., Розенберг Б.А.* // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 10. С. 762.
133. *Миронова Т.А., Смирнов Ю.Н., Иржак В.И., Розенберг Б.А.* // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 7. С. 531.
134. *Ubbink J.* // Adv. Drug Deliv. Rev. 2016. V. 100. P. 10.
135. *Won Y., Galy J., Gérard J.-F., Pascault J.-P., Bellenger V., Verdu J.* // Polymer. 1990. V. 31 № 9. P. 1787.
136. *Ramsdale-Capper R., Foreman J.P.* // Polymer. 2018. V. 146. P. 321.
137. *Pascault J.-P., Sautereau H., Verdu J., Williams R.J.J.* Thermosetting Polymers. New York: Marcel Dekker Inc, 2002.
138. *Ростиашивили В.Г., Иржак В.И., Розенберг Б.А.* Стеклование полимеров. Л.: Химия, 1987.
139. *Egami T., Maeda K., Vitek V.* // Phil. Mag. 1980. V. 41A. № 6. P. 883.
140. *Srolovitz D., Maeda K., Vitek V., Egami T.* // Phil. Mag. 1981. V. 44A. № 4. P. 847.
141. *Tian N., Ning R., Kong J.* // Polymer. 2016. V. 99. P. 376.
142. *Oleinik E.F.* // Adv. Polym. Sci. 1986. V. 80. P. 49.
143. *Tamrakar S., Ganesh R., Sockalingam S., Haque B.Z., Gillespie J.W.* // J. Compos. Mater. 2020. V. 54. № 1. P. 71.
144. *Бартенев Г.М., Френкель С.Я.* Физика полимеров. Л.: Химия, 1990.
145. *Бартенев Г.М.* Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979.
146. *Бартенев Г.М., Бартенева А.Г.* Релаксационные свойства полимеров. М.: Химия, 1992.
147. *Tamrakar S., Ganesh R., Sockalingam S., Haque B. Z., Gillespie J. W.* // J. Dynam. Behav. Mater. 2018. V. 4. № 1. P. 114.
148. *Jordan J.L., Foley J.R., Siviour C.R.* // Mechan. Time-Depend. Mater. 2008. V. 12. № 3. P. 249.
149. *Rozenberg B.A., Irzhak V.I.* // Prog. Colloid Polym. Sci. 1992. V. 90. P. 194.
150. *Pascault J.P., Williams R.J.J.* // J. Polym. Sci. B. 1990. V. 28. № 1. P. 85.

151. Courtois A., Hirsekorn M., Benavente M., Jaillon A., Marcin L., Ruiz E., Lévesque M. // J. Compos. Mater. 2018. V. 53. No 2. P. 155.
152. Жаворонок Е.С., Сенчихин И.Н., Ролдугин В.И. // Высокомолек. соед. А. 2011. Т. 53. № 6. С. 843.
153. Enns J.B., Gillham J.K. // J. Appl. Polym. Sci. 1983. V. 28. No 8. P. 2567.
154. Аскадский А.А., Кондращенко В.И. Компьютерное материаловедение полимеров. М.: Научный мир, 1999.
155. Ван-Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976.
156. Розенберг Б.А., Олейник Э.Ф. // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 2. С. 273.
157. Пономарёва Т.И., Иржак В.И., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 3. С. 597.
158. Пономарёва 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.
159. Пактер М.К., Зайцев Ю.С., Борисенко Г.В., Парамонов Ю.М., Муратов Т.К., Зеленов Ю.В. // Пласт. массы. 1987. № 10. С. 7.
160. Winter H.H., Mours M. // Adv. Polym. Sci. 1997. V. 134. P. 167.
161. Roland C.M., Ngai K.L., Plazek D.J. // Comput. Theor. Polym. Sci. 1997. V. 7. № 3–4. P. 133.
162. Штейнберг В.Г., Ефремова А.Н., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 6. С. 1259.
163. Havriliak S., Negami S. // Polymer. 1967. V. 8. P. 161.
164. Williams G., Watts D.C. // Trans. Faraday Soc. 1970. V. 66. P. 80.
165. Mijovic J. // J. Non-crystalline Solids. 1998. V. 235-237. P. 587.
166. Fitz B.D., Mijovic J. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 12. P. 4134.
167. Neux L., Halary J.L., Lauprêtre F., Monnerie L. // Polymer. 1997. V. 38. № 8. P. 1767.
168. Neux L., Lauprêtre F., Halary J.L., Monnerie L. // Polymer. 1998. V. 39. № 6-7. P. 1269.
169. Elondou J.P. // Europ. Polym. J. 2002. V. 38. № 3. P. 431.
170. Koike T. // J. Appl. Polymer Sci. 1992. V. 44. № 3. P. 679.
171. Tabellout M., Randrianantoandro H., Emeri J.R., Durand D., Hayward D., Pethrik R.A. // Polymer. 1995. V. 36. № 24. P. 4547.
172. Havranek A., Plavsky M., Nedbal J., Böhm M., Soden W.V., Stoll B. // Colloid Polym. Sci. 1987. V. 265. № 1. P. 8.
173. Andreis M., Koenig J.L. // Adv. Polym. Sci. 1989. V. 89. P. 69.
174. Маклаков А.И., Деринковский В.С. // Успехи химии. 1979. Т. 48. № 4. С. 749.
175. 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.
176. 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.
177. Irzhak V.I., Lantsov V.M., Rozenberg B.A. In Crosslinked Epoxies. Eds. by V. Sedlacek, J. Kahoves. Berlin: de Gruyter, 1987. P. 359.
178. Закиров И.Н., Иржак В.И., Ланцов В.М., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 5. С. 915.
179. Rozenberg B.A., Irzhak V.I. // Progr. Colloid Polym. Sci. 1992. V. 90. P. 194.
180. 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.
181. Аринина М.П., В.А. Костенко, И.Ю. Горбунова, С.О. Ильин, Малкин А.Я. // Высокомол. соед. 2018. Т. 60. № 5. С. 518.

182. *Gilev V.G., Chudinov V.S., Rusakov S.V., Kondyurin A.V.* // Interfac. Phenom. Heat Trans. 2019. V. 7. No 3. P. 209.

183. *Мараховский К.М., Осипчик В.С., Панова Д.Н., Горшкова Е.А., Бичевый Л.С., Повернов П.А.* // Клеи, герметики, технологии. 2019. № 1. С. 17.

184. *Zhavoronok E.S., Senchikhin I.N.* // J Appl Polym Sci. 2020. V. 137. Article 49373.

185. *Hoshino T, Okamoto Y, Yamamoto A, Masunaga H.* // Sci Rep. 2021. V. 11. Article 9767.

186. *Гордеев Е.Г., Анаников В.П.* // Успехи химии, 2020, Т. 89. № 12, С. 1507.

187. *Bagheri A., Jin J.* // ACS Appl. Polym. Mater. 2019. V. 1. No 4. P. 593.

188. *Al Mousawi A., Poriel C., Dumur F., Toufaily J., Hamieh T., Fouassier J.P., Lalevée J.* // Macromolecules. 2017. V. 50. P. 746.

189. *Al Mousawi A., Dumur F., Garra P., Toufaily J., Hamieh T., Goubard F., Bui T.T., Graff B., Gigmes D., Pierre Fouassier J., Lalevée J.* // J. Polym. Sci., A. 2017. V. 55. P. 1189.

190. *Иржак Т.Ф., Иржак В.И.* // Высокомогл. соед. 2017. Т. 59. № 6. С. 485.

191. *Irzhak V.I.* Kinetic Features of Synthesis of Epoxy Nanocomposites. In: Eds. M.S. Ghamsari, S. Dhara. Nanorods and Nanocomposites. IntechOpen, 2020. P. 338.

## Часть II. Волокнистые композиты с эпоксидной матрицей

### Глава 1. Волокна как наполнители

В качестве конструкционных материалов в авиакосмической промышленности, авто- и судостроении широко распространены полимерные композиты (ПК), армированные стеклянными, углеродными, органическими и другими волокнами [1]. Композиционные материалы имеют высокие жёсткость и прочность при низкой плотности, способны сопротивляться коррозии, химически стойки, а также относительно дешёвы. Эти свойства определяются компонентами ПК и особенностями их взаимодействия. Один из компонентов – эпоксидная матрица, которая используется для реализации свойств волокон, предохраняет их поверхность от повреждений, а также разделяет их, препятствуя распространению трещин. Структура и свойства эпоксидных полимеров, используемых в качестве матриц, описаны в предыдущей главе. Вопросы взаимодействия – ниже (3 глава). Здесь же основное внимание уделено волокнам.

Волокна в идеале должны обладать следующими свойствами: высокой прочностью, низким водопоглощением, отсутствием вредных примесей, низкой стоимостью, термо- и химической стойкостью, негорючестью и хорошей совместимостью с полимерной матрицей. Стеклянные, углеродные и арамидные волокна в той или иной степени отвечают этим требованиям.

Волокна применяются в виде нитей, жгутов, ровингов.

Толщина (плотность) нити измеряется в тексах, массы нити, приходящейся на единицу длины (г/км). Количество элементарных волокон в нитях может достигать  $200 \div 800$ , а плотность составляет от 40 до 280 тексов.

*Крученые нити* получают круткой или сложением непрерывных нитей. Они содержат  $3 \div 4$ , иногда до 24 сложений. Комбинированные нити могут содержать различные составы (стеклянные, углеродные, борные).

*Текстурированные нити* – это крученые нити, дополнительно обработанные (раздувом воздуха) для повышения удельного объёма.

*Ровинги* – это непрерывная пряжа, состоящая из определённого числа скрученных первичных нитей. Нити могут быть комбинированные или комплексные.

*Жгуты* – это переплетения комплексных нитей с образованием сечения, близкого к окружности.

*Штапельное волокно* – это элементарное текстильное волокно ограниченной длины, как правило, не более  $40 \div 45$  мм.

#### 1.1. Стеклянные волокна

##### 1.1.1. Общая характеристика стекловолокон [2].

Непрерывное стеклянное волокно изготавливают из расплавленной стекломассы путём быстрого вытягивания струи на выходе из фильера до диа-



метра 2÷40 мкм и более. Исходный продукт получается в виде бесконечных элементарных волокон (*филаментов*), из которых далее в процессе переработки формируются или комплексные нити (диаметр филаментов 3÷10 мкм, линейная плотность до 0.1 текс) длиной в упаковке 20 км и более (непрерывное стекловолокно), линейной плотностью до 100 текс, или стеклянные ровинги с линейной плотностью более 100 текс.

Короткие волокна получают разрезкой непрерывных волокон (рубленое волокно) или распылением струей пара, воздуха или горячих газов расплавленной стекломассы на выходе из фильер (штапельное волокно). Непрерывные стеклянные волокна обладают значительно большей прочностью, чем штапельные.

Все стеклянные волокна условно можно разделить на два класса: дешёвые волокна общего применения и дорогостоящие волокна специального назначения. Почти 90 % всех стеклянных волокон, которые выпускаются сегодня в мире, это стекловолокна марки E. Остальные 10 % процентов – это специальные волокна.

В зависимости от основного назначения получены волокна с высокими показателями объёмного и поверхностного электрического сопротивления, обладающие одновременно высокой прочностью (алюмоборосиликатное стекло E); волокна с повышенной прочностью (ВМП, S-994); волокна с повышенным модулем упругости (ВМ, УМ-31-А); волокна с большей, чем у E-стекла, стойкостью к действию кислот (марки С); волокна для радиационной защиты, содержащие свинец (марки L) и другие. Большинство марок стекловолокон получили название по своим специфическим свойствам:

- E (electrical) – низкой электрической проводимости;
- S (strength) – высокой прочности;
- C (chemical) – высокой химической стойкости;
- M (modulus) – высокой упругости;
- A (alkali) – высокое содержание щелочных металлов, известково-натриевое стекло;
- D (dielectric) – низкая диэлектрическая проницаемость;
- AR (alkali resistant) – высокая щелочестойкость.

Механические характеристики стекловолокон зависят от метода производства, химического состава стекла, температуры и окружающей среды. В табл. 1 представлены физико-химические и механические свойства стекловолокон.

Таблица 1 Физико-химические и механические свойства стекловолокон [2].

Свойство	Тип волокна							
	Е (с бором)	Е (без бора)	S	AR	ECR	D	Кварц	Базальт
Температура формирования, °С	1160–1196	1260	1565	1260–1300	1213–1235		2300	1350–1450
Температура размягчения, °С	830–860	916	1056		880	770		1100–1200

Свойство	Тип волокна							
	Е (с бором)	Е (без бора)	S	AR	ECR	D	Кварц	Базальт
Температура плавления, °С	1066–1077	1200	1500	1180–1200	1159–1166		1670	1200–1300
Плотность, г/см <sup>3</sup>	2.54–2.55	2.62	2.48–2.49	2.6–2.7	2.66–2.68	2.16	2.15	2.67
Коэффициент линейного расширения, 10 <sup>-6</sup> с <sup>-1</sup>	4.9–6	6	2.9	7.5	5.9	3.1	0.54	–
Диэлектрическая постоянная (20 °С, 1 МГц), Ф/м	5.86–6.6	7	4.53–4.6		3.56–3.62		3.78	–
Прочность, МПа	3100–3500	3100–3500	4380–4590	3100–3500	3100–3500	2410	3400	2700–3500
Модуль упругости, ГПа	76–78	80–81	88–91	72–74	80–81	52	69	70–90
Удлинение до разрыва, %	4.5–4.9	4.6	4.5–4.9	2–2.4	4.5–4.9		5	3

### 1.1.2. Прочность стекловолокон

Самую большую прочность имеют непрерывные волокна из бесщелочного и кварцевого магнийалюмосиликатного стекла. Характер разрушения волокна при растяжении определяют следующие факторы [2]:

- разрыв волокна реализуется на дефектах критического размера;
- дефекты распределены случайным образом по всей длине волокна;
- вероятности разрушения в различных местах волокна независимы.

Прочность стеклянных волокон растёт с уменьшением их диаметра. Однако не столько геометрические параметры, сколько поверхностные дефекты и неоднородность аморфной структуры стеклянных волокон, обусловленные составом и условиями вытяжки, являются основными факторами, определяющими уровень прочности. Так, расплав стекла при охлаждении в процессе формирования волокон способен кристаллизоваться. Микрокристаллы, соизмеримые с диаметром волокна, вызывают снижение (до 40 %) прочности и чрезмерную хрупкость волокон. Но при этом важнейшую роль играют поверхностные дефекты, накопление которых носит статистический характер и зависит не только от диаметра, но и от длины волокна [3].

Зависимость прочности поверхности от толщины объясняется тем, что во время формирования у поверхности стекла возникают градиент температуры и опасные термоупругие напряжения, вызывающие образование в поверхностном слое стекла микротрещин и микроразрывов. Чем толще формируемое стекло, тем больше градиент температуры и тем более опасные дефекты образуются на поверхности стекла [3].

Согласно теории Гриффитса [4]

$$\sigma_m = \left( \frac{2\gamma E}{\pi l} \right)^{1/2} \quad (1)$$

где  $\sigma_m$  – максимальная прочность,  $\gamma$  – поверхностная энергия,  $E$  – модуль упругости,  $l$  – глубина поверхностной трещины.

Таким образом, прочность является функцией поверхностной энергии, создаваемой при распространении трещины:  $\gamma$  изменяется от 0.122 до 0.290 Дж/м<sup>2</sup>. Преобразование объёмного стекла в волокна снижает вероятность наличия дефектов, позволяя приблизить фактическую прочность к теоретической. Чтобы уменьшить развитие поверхностных дефектов, были разработаны такие способы, как покрытие волокна полимером или уплотнение поверхностного слоя волокна для защиты его от повреждений и воздействия влаги. С помощью таких процессов можно получить прочность волокна, приближающуюся к теоретическому значению  $0.1E$ .

В табл. 2 приведены механические свойства ряда промышленных стеклянных волокон.

Таблица 2. Прочность ( $\sigma_m$ ) и модуль ( $E$ ) промышленных стекловолокон [5].

Марка волокна	$\sigma_m$ , ГПа	$E$ , ГПа
ВМ-1	3.81	102.9
ВМП	4.61	93.3
М-11	4.61	107.9

Вытягиваемые из фильер волокна собирают в пучок и покрывают замасливателем, который, соединяя элементарные волокна в первичную нить, предотвращает их склеивание, облегчает размотку и кручение нитей, защищает их от истирания и разрушения во время текстильной переработки и препятствует накоплению зарядов статического электричества при трении. Поскольку замасливатели препятствуют адгезионному взаимодействию волокон с матрицей, перед нанесением связующего проводят термическую обработку стеклянного наполнителя с целью удаления замасливателя. В ряде случаев на термообработанные волокна наносят способный к химическому взаимодействию со связующим аппрет, обычно на основе кремнийорганических соединений. Наиболее эффективными аппретами для стеклянных волокон, используемых в композитах с эпоксидной матрицей, являются силаны, содержащие аминную, фенольную или эпоксидную группы.

Характер распределения волокон по прочности демонстрирует рис. 1, построенный по идее Г.М. Бартенева [3]: волокна равной длины (25 и 40 мм) и толщины (10 мкм) располагаются в такой последовательности, чтобы прочность росла с увеличением номера. Как видно, данные группируются вблизи трёх ясно выраженных площадок, которым соответствуют три уровня прочности. Самый низкий из них  $\sigma_1 \cong 0.6$  ГПа, средний  $\sigma_2 \cong 2$  ГПа и высший уровень  $\sigma_3 \cong 3$  ГПа. Такое распределение прочности не случайно и связано со специфическими свойствами и строением стеклянных волокон.

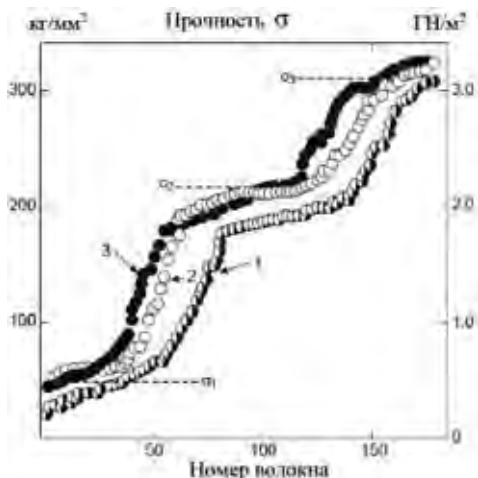


Рис. 1. Распределение значений прочности ( $\sigma$ ) для трёх серий промышленных образцов стекловолкна диаметром 10 мм по порядку номера. (1) Средняя прочность 1.48 ГПа, длина образца 40 мм; (2) 1.76 ГПа и 25 мм; (3) 1.89 ГПа и 25 мм. Данные [4].

Были найдены условия, исключаяющие возможность образования поверхностных микротрещин в процессе формования стеклянного волокна, и получены волокна с прочностью  $3.0 \div 3.2$  ГПа, обладающие свойствами бездефектного материала. Эта величина близка к  $\sigma_3$ , практически не зависит от длины и диаметра. При разрыве образцы обращаются в «пыль» [4]. Удаление тонкого поверхностного слоя высокопрочного стекловолкна слабым водным раствором плавиковой кислоты приводит к снижению прочности, до  $2.0 \div 2.2$  ГПа, то есть до  $\sigma_2$ . Поверхностный слой толщиной  $\sim 10$  нм, отличный по свойствам от внутренних слоев стеклянного волокна, был обнаружен у промышленных стеклянных волокон, которые при очень малой длине (менее 3 мм) обладают всеми свойствами бездефектных волокон. Материал в поверхностном слое стекловолкна находится в несколько ином, чем в объёме, более прочном ориентированном состоянии.

Термообработанные волокна имеют низкий уровень прочности, до 0.8 ГПа. Г.М. Бартенев [3] идентифицировал шесть уровней прочности неорганических стёкол в диапазоне от 0.05 до 3 ГПа.

### 1.1.3. Химическая структура стекловолокон

В основном стекловолкна состоят из окиси кремния  $\text{SiO}_2$  (рис. 2). Распределение валентных углов O-Si-O центрировано примерно при 108 градусах. Это означает, что атомы O принимают четырёхстороннее тетраэдрическое расположение вокруг атомов Si. На схеме рис. 2 атом Si связан только с тремя атомами O и не показаны тетраэдры  $\text{SiO}_4$ , хотя именно они определяют ближний порядок структуры и являются основным строительным блоком аморфного силикатного стекла. Ориентация тетраэдров друг относительно друга носит случайный характер. Атомы O принадлежат двум тетраэдрам.

Тетраэдры нередко образуют неплоские циклические структуры. Самый распространённый размер цикла, содержащий шесть связей Si-O. Разброс валентных углов Si-O-Si коррелирует с трёхмерной структурой, в которой имеется распределение циклов по размеру от трёх- до десятичленных. Меньшие циклы образуют структуры с напряжёнными связями Si-O. В случае расположения на поверхности они будут более реакционноспособными, чем шестичленные циклы.

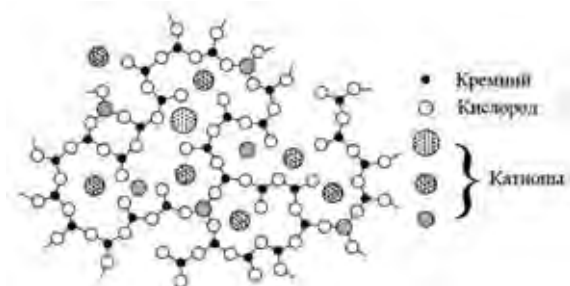


Рис. 2. Двумерное изображение структуры стекла. Данные [4].

Дополнительные добавки, представленные на рис. 2 как «Катионы», существенно влияют на свойства стекловолокон [6]. Так, для уменьшения температуры плавления стекла вводятся  $Al_2O_3$  и  $B_2O_3$ , которые действуют как сеткообразователи, т. е. встроены в силикатную сетку в виде тетраэдров. Эти оксиды по сравнению с  $SiO_2$  имеют дефицит кислорода. Следовательно, в сетке будут ионы кислорода с ненасыщенными зарядами. Нейтральность может быть достигнута путём включения так называемых сетевых модификаторов, таких как  $CaO$ ,  $BaO$ ,  $Na_2O$  или  $K_2O$ . Такие ионы-модификаторы располагаются рядом с ненасыщенными ионами кислорода в промежутках в сетке. Щелочные бороалюмосиликатные стёкла можно формовать при температурах от 1300 до 1600°C. Они обладают высокой химической стойкостью. Такие окислы, как  $MgO$  и  $TiO_2$ , могут служить двояким образом, то есть как сеткообразователи или модификаторы химической стойкости.

$Na^+$  и  $K^+$  относительно подвижны и, следовательно, будут вносить вклад в электропроводность стекла. Объёмная проводимость значительна только при высоких температурах, но может иметь место поверхностная проводимость. Объёмное сопротивление щелочного А-стекла составляет  $10^{10}$  Ом·м. Е-стекло было разработано в основном из-за его электрических свойств ( $10^{15}$  Ом·м), но оно стало универсальным как армирующее волокно благодаря своей превосходной химической стойкости. Его состав приведён в табл. 3.

Таблица 3. Химический состав Е стекла [6].

Ингредиенты	Мас. %
$SiO_2$	52–56
$Al_2O_3$	12–16
$B_2O_3$	5–10
$NiO_2$	0–1.5

Ингредиенты	Мас. %
MgO	0–5
CaO	16–25
Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	0–2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0–0.8
F <sub>2</sub>	0–1

## 1.2. Углеродные волокна

### 1.2.1. Общая характеристика углеродных волокон [7, 8]

В течение последних 70 лет непрерывно развиваются изучение, технология производства и применение углеродных волокон (УВ). Они обладают высокой прочностью на разрыв (до 7 ГПа) с очень хорошим сопротивлением ползучести, низкой плотностью ( $1.75 \div 1.95$  г/см<sup>3</sup>) и высоким модулем (200–600 ГПа). УВ не хватает устойчивости к окислителям и огнестойкости, но они не поддаются действию любых других химических веществ. Хорошие механические свойства делают УВ привлекательными для использования в композитах в виде тканых текстильных материалов, непрерывных или рубленых волокон.

Высокопрочные и высокомодульные УВ изготавливают из волокнистых материалов на основе полимеров, натуральных пексов или модифицированной целлюлозы методом термического пиролиза, обеспечивающего карбонизацию исходного сырья. Так как углерод может существовать в различных переходных формах от алмазоподобных, отличающихся высокими твёрдостью, хрупкостью и жёсткостью, до легко деформируемых графитоподобных, и поскольку летучие компоненты при карбонизации удаляются, механические характеристики УВ и его плотность определяются совокупностью форм углерода, полученных при карбонизации. В связи с этим УВ обычно неоднородны по своим свойствам.

УВ состоит из нескольких тысяч фибрилл, взаимное расположение которых «унаследовано» от исходного полимерного волокна, которое определяется как прекурсор. Последний получают путём сложения в пряжу от тысячи до 320 тысяч моноволокон заданной природы. Волокно-прекурсор окисляют на воздухе при температурах от 200 до 300°C, имея в виду его химический состав. При температурах до 1600°C окисленный прекурсор карбонизируют за счёт удаления водорода, кислорода, азота и других неуглеродных элементов. Процесс, в котором используются более высокие температуры (до 3000°C), называемый графитацией, производит УВ с модулями выше, чем у карбонизированных волокон.

### 1.2.2. Структура углеродных волокон

Более 98 % УВ производятся из полиакрилонитрила (ПАН) в качестве прекурсора [9]. Чтобы получить волокна с высокими прочностью на разрыв и модулем упругости, необходимо учитывать все параметры процесса, включая состав сополимера, молекулярную массу и молекулярно-массовое

распределение ПАН, а также процедуры формования, вытяжки, стабилизации и карбонизации. К сожалению, до сих пор отсутствует строгая и широко применимая модель, позволяющая связать свойства волокна с параметрами процесса и полимера. Фактически, несмотря на прогресс в этой области, даже корреляция между структурой и свойствами УВ недостаточно развита. Кроме того, необходимо понять, как структура, ориентация и кристалличность полимера трансформируются в структуру углерода.

Несмотря на то, что ПАН можно синтезировать в массе, в суспензии, в растворе и в эмульсии с применением свободнорадикальной, ионной полимеризации или радикальной полимеризации с переносом атома, обычно используют процесс суспензионной полимеризации благодаря тому, что последний почти не образует побочных продуктов и что его можно проводить при контролируемых условиях, избежав разветвления и сшивания. Дополнительные преимущества реакции включают простое удаление полимера фильтрацией и сушкой, регулировку молекулярных масс в очень широком диапазоне и контроль размера частиц. В частности, этот процесс позволяет в больших масштабах строго контролировать характер полимеризации, обеспечивая выход полимера до 90 %. Обычно сополимеры на основе ПАН, используемые для получения УВ, имеют молекулярную массу в диапазоне  $7 \times 10^4 \div 2.6 \times 10^5$  и индекс полидисперсности  $1.5 \div 3.5$ . Препараты на основе ПАН содержат как минимум 95 мол. % акрилонитрила и не более 5 мол. % звеньев сомономеров, оказывающих большое влияние на переработку полимера, а также на кинетику и физику стабилизации и карбонизации.

Химические реакции, превращающие макромолекулы ПАН в УВ, схематически представлены на рис. 3.

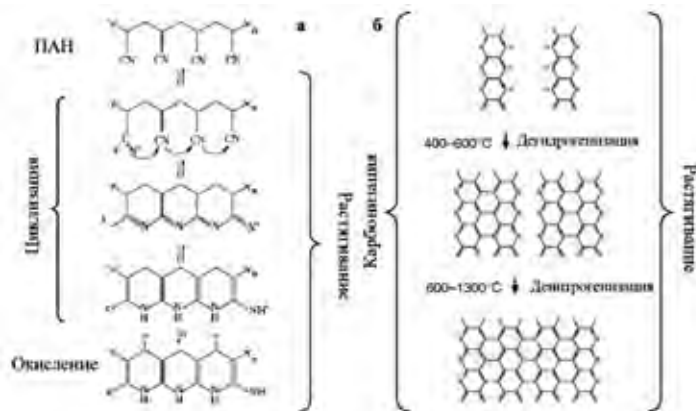


Рис. 3. Схема формирования УВ из ПАН: первая (а) и вторая (б) стадии. Данные [8].

Первым шагом в изготовлении УВ является циклизация боковых нитрильных групп (рис. 3а). В этом и вообще во время всего процесса происходит растяжение волокна.

Полимер подвергается термически индуцированным реакциям циклизации при температуре ниже точки плавления и поэтому не может быть переработан в расплаве обычными методами формования. Это делает необходимым добавление растворителей и пластификаторов. Таким способом

температуру плавления доводят до диапазона, подходящего для прядения из расплава. При мокром прядении концентрация раствора составляет 15÷25 мас. % ( $10 \leq \eta \leq 200$  Па·с). Полимерные растворы пропускают через фильеру с множеством отверстий, в общей сложности 100÷500000 отверстий, каждое из которых имеет диаметр в диапазоне 40÷100 мкм. Линейные скорости на стадии коагуляции не ниже 20 м/мин.

Следующий шаг – сделать волокно неплавким: это достигается путём окисления полимера при нагревании на воздухе. Когда добавлено ~8 вес. % кислорода, волокно можно нагревать до температуры выше 600°C без плавления. При таких температурах происходят процессы децианизации и дегидрирования, и при температуре выше 1000°C начинают формироваться большие ароматические листы, как показано на рис. 3б.

Основным структурным элементом УВ являются кристаллиты в виде более или менее изогнутых слоёв предпочтительно  $sp^2$ -гибридизованных атомов углерода. Поперечное сечение (С-ось) лентообразных слоёв конденсированного углерода колеблется от десятков до сотен нм. Ленты состоят из микрофибрилл, разделённых между собой узкими и длинными порами.

Ориентация углеродных слоёв (вдоль оси волокна) на периферии является более совершенной, чем в центральной зоне, что свидетельствует о неодновременном по сечению волокон прохождении процессов карбонизации и графитации. В волокнах на основе ПАН, имеющих круглую форму в поперечном сечении, пачки углеродных слоёв в среднем ориентированы С-осями перпендикулярно поверхности. Повышение степени ориентации ведёт к увеличению модуля упругости УВ.

### 1.2.3. Свойства углеродных волокон

Ориентация пачек углеродных слоёв определяет высокий уровень прочности и модуля упругости вдоль оси волокон и оказывает влияние на плотность, теплофизические и электрофизические свойства. Свойства УВ на сжатие уступают свойствам на растяжение.

Механические свойства и плотность некоторых УВ приведены в табл. 4.

Таблица 4. Свойства УВ российских марок [10].

Марка волокна	$\sigma$ , ГПа	$E$ , ГПа	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>
ЛУ-П	2.7-3	250-270	1.7
Элур-П	3-3.2	200-250	1.7
УКН-П	3.5	210-230	1.75
УКН-ПМ	4-4.5	240	1.75
Кулон	2.5-3.3	450-500	1.95
Кулон-М	3.0	600	1.95

Электропроводность УВ растёт с повышением температуры, а также при увеличении модуля (рис. 4). Как удельное сопротивление, так и модуль зависят от совершенства графенового (одиночного полиароматического) слоя, то есть удельное сопротивление уменьшается, а модуль увеличивается по мере снижения дефектности слоёв графена.



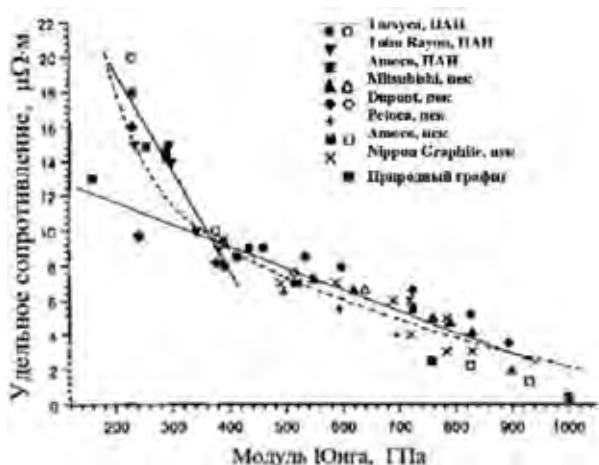


Рис. 4. Корреляционная связь удельного сопротивления с модулем Юнга промышленных образцов УВ (таблица на графике). Данные [11].

УВ имеют низкий отрицательный коэффициент теплового расширения, что используют при изготовлении композитов с нулевым тепловым расширением. Окисление УВ при повышенных температурах на воздухе является ключевым фактором, вызывающим ухудшение свойств материала (например, термической стабильности и свойств при растяжении) [12].

Для улучшения адгезии УВ к матрице прибегают к окислительной обработке поверхности и проклейке с применением эмульсий на основе растворителей, предпочтительно с химическим составом, близким к связующему. В этой процедуре поверхность УВ протравливается и становится шероховатой, увеличивая площадь, доступную для межфазного взаимодействия волокна и матрицы, и генерируя реактивные химические группы на поверхности волокна. Окисление поверхности производят также путём плазменной обработки и химическими методами, не пренебрегая при этом электрохимическими или электролитическими ваннами [9].

Альтернативным способом функционализации является нанесение углеродных нанотрубок (УНТ). Использование метода химического осаждения из паровой фазы (CVD) обеспечивает на поверхности УВ синтез и рост УНТ, прочно связывая их с границей раздела в композите [13].

### 1.3. Полимерные волокна

Полимерные волокна, используемые для армирования композитов, базируются главным образом на жесткоцепных полимерах. Примером служат арамидные волокна, образующиеся из *n*- и *m*-амидов. Из гибкоцепных полимеров получают в основном текстильные волокна (например, капрон), хотя не исключается применение последних как армирующих элементов [10]. Основная проблема достижения улучшенных характеристик волокон – в процессе вытяжки добиться высокой степени ориентации и избежать разрывов макромолекул.

### 1.3.1. Арамидные волокна

Несмотря на обилие полимерных волокон различного типа [10, 14], к настоящему времени наибольшее значение в качестве армирующих элементов композиционных материалов приобрели арамидные волокна (АВ), которые являются частью семейства высокопроизводительных инженерных волокон и одним из наиболее представительных товаров не только с точки зрения количества, используемого во всем мире, но благодаря высоким прочностным и модулю упругости, а также хорошей тепло- и огнестойкости [15]. АВ имеют идентичную молекулярную структуру, состоящую из ароматического кольца и амидной группы. Это обеспечивает анизотропию субструктуры волокна, её складчатые, кристаллические, фибриллярные характеристики.

#### 1.3.1.1. Получение арамидных волокон

Арамиды получают путём реакции между амином и галогенангидридом карбоновой кислоты. Простые гомополимеры синтезируются по схеме [16]:  
 $n\text{NH}_2\text{-Ar-COCl} \rightarrow \text{-(NH-Ar-CO)}_n\text{-} + n\text{HCl}$

АВ формируют из более сложных полимеров, образующихся химически так же, но путём сополиконденсации диаминов с дигалогенангидридами (схема 1), как правило, в растворе.

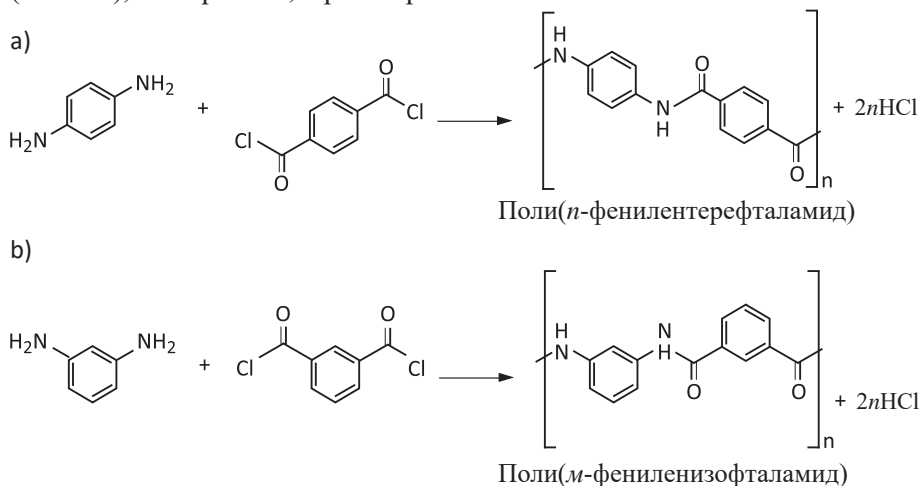


Схема 1. Полимеры, из которых сформированы АВ Кевлар (а) и Номекс (б). Данные [15].

Из жидкокристаллических растворов синтетических *n*-ароматических полиамидов произведено компанией DuPont в 1971 г. АВ Кевлар. Эта же компания в 1967 году использовала поли(*m*-фениленизофталамид) для производства АВ Номекс.

Были сформулированы правила, в основном эмпирические, регулирующие процесс поликонденсации [16]. Несколько важных факторов влияют на характеристики полимера в реакциях низкотемпературной поликонденсации. Наиболее важные из них:

- зависимости растворимость-концентрация-температура, которые делают выбор растворителя критичным, и
- концентрация соли при постоянной концентрации полимера, которая частично определяет степень полимеризации.

Предложено [16] описание процесса, основанное на анализе патентов и научной литературы, претендующее на достижение оптимального и наиболее узкого молекулярно-массового распределения. Например, метод, включающий растворение соответствующих количеств *n*-фенилендиамин (ПФДА) в смеси гексаметилфосфорамида и *N*-метилпирролидона, охлаждение в ацетоновой ледяной бане до  $-15^{\circ}\text{C}$  в атмосфере азота, а затем добавление терефталойлхлорида при интенсивном перемешивании. Полученный продукт представляет собой густой пастообразный гель. Перемешивание прекращают и реакционную смесь оставляют на ночь, постепенно нагревая до комнатной температуры. Обработка реакционной смеси осуществляется путём перемешивания её с водой в смесителе для смывания растворителя и  $\text{HCl}$ . Полимер отфильтровывают. Оптимальная концентрация реагентов составляет  $\sim 0.25$  мол/л. Показано, что характеристическая вязкость уменьшается, если концентрации реагентов меньше 0.25 и больше 0.3 мол/л. Среднечисловая молекулярная масса составляет 20000, средневесовая – от 40000 до 50000, а степень полимеризации  $\sim 190$ .

Сообщается также об альтернативных путях синтеза. В частности, исследованы реакции между ароматическими дикарбоновыми кислотами и диаминами, поскольку двухосновные кислоты являются достаточно дешёвыми исходными материалами. Однако полимер на основе ПФДА с высокой молекулярной массой получают при проведении поликонденсации в *N*-метил-2-пирролидоне, в котором в присутствии пиридина растворены  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{LiCl}$  [17]. Последняя стратегия оказалась неудачной, когда в качестве реагентов использовались терефталевая кислота и диамины. Эту трудность преодолели путём замены пиридина на поли(4-винилпиридин) [18]

На основе ароматических полиамидов, *мета*- и *пара*-, помимо Кевлара и Номекса производят АВ Арселон, Арлан, Тварон и Терлон, термо- и огнестойкие волокна Аримид, Пион и Твим. Были разработаны *n*-арамидные нити Русар, Русар-С, Руслан.

Ряд АВ создан на основе сополиамидов (СВМ, Армос, Кермель, Технора). Включение диаминов с более широким расстоянием между двумя аминогруппами позволяет получить более низкую плотность водородных связей и скорость кристаллизации. Кроме того, включение сомономеров, в которых две фениленовые группы соединены с одним атомным звеном, улучшает способность волокна к вытяжке. Поликонденсацией ПФДА и 3,4-диаминодифенилового эфира (каждый по 25 мол. %) с терефталойлхлоридом в растворе *N*-метил-2-пирролидон/ $\text{CaCl}_2$  (концентрация 10 %) с последующей нейтрализацией и центрифугированием в водной коагуляционной ванне получают полимерную основу для АВ [19].

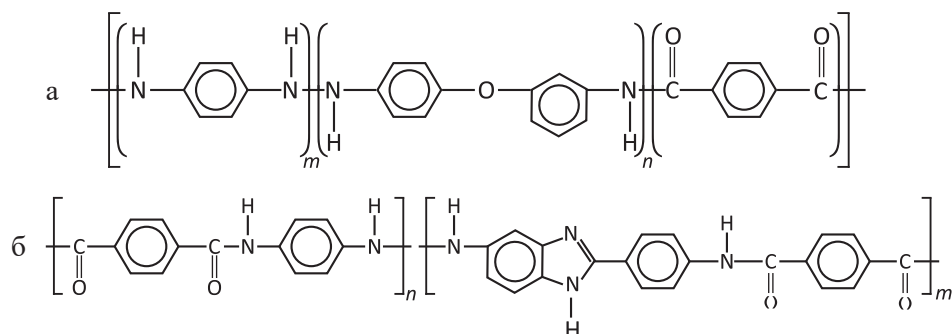


Схема 2. Полимерная химическая структура АВ Технора (а) [19] и Армос (б) [20].

Из-за жесткоцепной структуры макромолекул ароматические полиамиды образуют жидкокристаллические растворы [21]. Ароматические полиамиды с *para*-структурой характеризуются большими значениями персистентной длины ( $a$ ) и, соответственно, сегмента Куна. Так, например, у ПФДА в  $H_2SO_4$ , согласно В.Н. Цветкову [22],  $a = 65$  нм, сегмент Куна включает 200 мономерных звеньев. При этом надо иметь в виду, что эти полимеры растворимы только в очень узком наборе растворителей, в основном в кислотах (серной, фосфорной, хлорсульфоновой, фтористоводородной и других).

Полимерные жидкие кристаллы легко переходят в высоко ориентированное состояние, приводя к материалам с отличными механическими свойствами.

Ориентационный порядок возникает в растворах жесткоцепных полимеров, только при определенной концентрации раствора. Р. Flory [23] предсказал возможность формирования в системах жесткоцепных и стержнеобразных макромолекул упорядоченных по ориентации структур, то есть нематических жидких кристаллов. Согласно его теории, критическую концентрацию перехода от изотропного к локально упорядоченному состоянию определяет параметр жесткости, равный доле гибких звеньев в цепи.

Обычно упорядоченная фаза организована в микроскопические домены различного размера и ориентации. Полимерный раствор под действием тепла и давления экструдирован через фильеры в узкий воздушный зазор, а затем попадает в коагуляционную ванну. Под действием сдвига кристаллические домены вытягиваются и ориентируются по направлению деформации. В воздушном зазоре происходит растяжение за счет того, что скорость волокна на выходе из коагулирующей ванны выше, чем скорость полимера на выходе из прядильных отверстий. Это соотношение, называемое степенью вытяжки, можно настроить для получения более высоких значений прочности и модулей при меньших относительных удлинениях и линейной плотности волокон. Полученное волокно промывают и сушат перед термообработкой и вытяжкой. Это процесс мокрого прядения с сухой струей.

На рис. 5 схематически представлен процесс формования АВ.

Наибольший интерес для получения органопластиков с высокими удельными прочностными и упругими свойствами  $\sigma/\rho$  и  $E/\rho$  представляют волокна Кевлар 49, Кевлар 149, СВМ, Русар, Терлон, Армос [24, 25]. Их основу

составляют жесткоцепные высокоориентированные полимеры. Поперёк осей макромолекул, совпадающих в основном с осью волокна, взаимодействие осуществляется посредством водородных связей. Различие в энергии продольных (ковалентных) и поперечных (межмолекулярных, водородных) связей обуславливает высокую анизотропию механических свойств, в частности большую продольную и довольно низкую поперечную (трансверсальную) прочность волокна. За прядением АВ обычно следует термообработка под растяжением для увеличения модуля (жёсткости) и кристалличности, свойств, важных при промышленном применении.

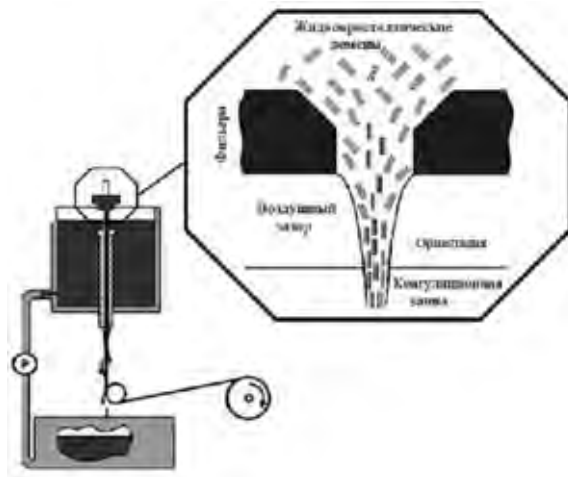


Рис. 5. Схема процесса формования АВ. Данные [16].

### 1.3.1.2. Структура и свойства арамидных волокон

Распряmlённые полимерные цепи в силу своей жёсткости определяют плотную упаковку макромолекул и уменьшают дефектность АВ типа Кевлара. Этим обусловлена их высокая прочность. Наличие ароматических циклов в структуре макромолекулы благодаря делокализации (резонансу) электронов обеспечивает химическую стабильность волокна.

Когда волокна на основе ПФДА формируют из высококонцентрированного анизотропного раствора, цепи образуют моноклинную (псевдоорторомбическую) элементарную ячейку с параметрами  $a = 0.80$  нм,  $b = 0.51$  нм и  $c = 1.29$  нм. Она включает две молекулярные цепи, проходящие одна через центр, другая через угол, два мономерных звена в осевом периоде [26]. Кристаллическая природа полимера ведёт к высокой термической стабильности АВ, что определяется жёсткостью цепей, построенных из ароматических колец, связанных между собой амидными группами. Так, волокно Кевлар при нагревании не претерпевает резких структурных изменений вплоть до разложения при высокой температуре. Это придает ему меньшую пластичность при относительно высоких температурах и существенно меньшую хрупкость, свойственную эпоксидным сетчатым полимерам.

Структуру АВ характеризуют два уровня гетерогенности – макро- и микрофибрилярная. Микрофибрилла состоит из кристаллитов и аморфных прослоек. Молекулярные цепи в аморфных областях почти параллельны осям кристаллитов. Микрофибриллы располагаются вдоль оси волокна (часть из них – под углом  $10^\circ$ ). Оси в микрофибриллах ориентированы в радиальном направлении, их ориентация увеличивается от центра волокна к периферии.

Для АВ характерна малодефектная поверхность с аксиальной ориентацией микроструктуры. Волокна обычно имеют оболочку (скин-слой). Так, оболочка волокна СВМ толщиной  $\sim 0.1$  мкм сравнительно слабо связана с внутрилежащими слоями. Последние представляют собой фибриллярную структуру в виде стержней размером до 0.5 мкм, состоящих из плотно упакованных слоёв толщиной не более 0.05 мкм. В межфибрилярных областях сосредоточены поры диаметром 0.05–0.1 мкм, которые могут сливаться, образуя микрополости и трещины. Таким образом, в качестве структурной модели АВ можно применять микрокомпозитную, в которой фибриллы и их агрегаты являются несущими структурными единицами, а межфибрилярная анизотропная среда – микроматрицей. Структура микроматрицы АВ определяет их высокую сорбционную активность и проницаемость для жидких и газообразных сред.

Поверхность волокна Кевлар 49 состоит из множества глобулярных частиц и желобков, преимущественно ориентированных в продольном направлении (малодефектная поверхность с аксиальной ориентацией микроструктур). Возникновение этих желобков можно объяснить отслаиванием полимерного вещества с поверхности волокна, что говорит о микрофибрилярной структуре волокна.

Для волокна СВМ, базирующегося на гетероциклическом *n*-полиамиде, обнаружено, что в направлении вдоль оси волокна имеется дальняя упорядоченность, в радиальном направлении дальнего порядка не наблюдается. Примечательно, что в волокнах типа СВМ нет ярко выраженных ослабленных областей типа аморфных прослоек и нет заметных дефектных участков перехода от кристаллических образований к участкам некристаллическим. По-видимому, это обстоятельство является одной из причин очень высокой прочности волокон СВМ, Армос и Русар.

Учитывая вес, следует признать, что АВ прочнее ( $\sigma/\rho$ ) стальной проволоки и жёстче ( $E/\rho$ ) стекла. В табл. 5 приведены некоторые свойства высокопрочных АВ.

## Эпоксидные полимеры и композиты с эпоксидной матрицей

Таблица 5. Свойства высокопрочных арамидных волокон [24]

Волокно	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Прочность при растяжении, ГПа	Модуль упругости при растяжении, ГПа	Удлинение при разрыве, %	Влагопоглощение при кондиционных условиях, %	Температура эксплуатации (предельная), °С	Температура разложения, °С	Кислородный индекс, %
СВМ	1.45–1.46	3.5–4.5	130–160	2.5–3.0	3.5–4.5	250–270 (300–330)	450–500	40–43
Армос, (Русар, Руслан)	1.45–1.46	4.5–5.5	140–160	3.0–3.5	3.0–5.5	250–270 (300–330)	450–500	39–42
Русар-С	1.45–1.46	5.5–6.5	140–165	2.5–3.0	3.0–4.0	250–270 (300–330)	450–500	28–30
Русар-НТ	1.45–1.46	5.0–5.5	150–170	2.5–3.0	3.0–4.0	250–270 (300–330)	450–500	40
Терлон (аналог Кевлар®)	1.45–1.47	3.5–4.5	140–150	2.5–3.0	3.0–4.0	200–250 (250–270)	420–480	28–30

Ползучесть и линейный коэффициент теплового расширения ( $\alpha$ ) характеризуются ярко выраженной анизотропией свойств [27]:

Волокна	$E$ , ГПа		$\alpha \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$	
	$\parallel$	$\perp$	$\parallel$	$\perp$
Терлон	130	3.5 – 5.5	– (1 – 3)	55 – 60
СВМ	125	4 – 6	– (0 – 3)	60 – 65

Термическая стабильность высокая.

Таблица 6. Термические свойства арамидных волокон [25]

Волокна нити	Температура, °С			Кислородный индекс, %
	стеклования	эксплуатации (предельная)	разложения (по потере массы)	
Терлон, Таврон, Кевлар	345–360	220–250 (250–270)	450–500	27–30
Армос	270–290	250–230 (300–330)	450–550	38–43
СВМ	270–290	250–230 (300–330)	450–550	40–45

Недостатком арамидных волокон является сорбирование влаги, в результате чего свойства снижаются на 15÷20 %. Между волокнами на основе ПФДА и ароматическим сополиамидом Технора есть довольно существенные различия в отношении поглощения влаги, проницаемости мелких частиц и связанных механизмов. Поглощение влаги на единицу веса волокна составляет около 2 % для последнего против 4÷6 % для  $n$ -арамидов, что объясняется плотностью гидрофильных амидных групп на поверхности и степенью кристалличности [16].

В связи с использованием АВ в качестве армирующих агентов для высокоэффективных композитов актуальна проблема контролируемого модифицирования поверхности волокна [28–30]. Разрабатываются различные виды обработки поверхности для улучшения физического или химического связывания волокна и матрицы, такие как плазменная техника, ионное распыление, окисление и коронный разряд [31, 32]. Так, например, К. Найжан и др. [33] продемонстрировали, что адгезия ПФДА-волокон к эпоксидной матрице растёт после обработки АВ гексаметилендиизоцианатом в сверхкритическом  $\text{CO}_2$ .

### 1.3.2. Полиэтиленовые волокна

Другими органическими волокнами, используемыми в производстве композитов, являются полиэтиленовые (ПЭВ), достоинством которых является низкий уровень плотности ( $\sim 970 \text{ кг/м}^3$ ). При этом волокна типа «Спектра» (США), «Дайнема» (Нидерланды), «Текмилон» (Япония) обладают упругопластическими свойствами на уровне АВ [34].

#### 1.3.2.1. Формование полиэтиленовых волокон

Макромолекулы полиэтилена уникальны тем, что обладают значительной молекулярной подвижностью как в кристаллических, так и в аморфных доменах при температурах значительно ниже равновесной температуры плавления кристалла ( $\sim 140^\circ\text{C}$ ). Именно эта особенность обуславливает возможность ориентации макромолекул путём вытягивания волокон при температурах только на 60 градусов или около того выше комнатной. Однако достижимая степень вытяжки для данного образца зависит от среднemasсовой молекулярной массы. Вместе с тем увеличение степени вытяжки даёт возможность получать ПЭВ с улучшенными механическими свойствами. Так, показано [36], что рост степени вытяжки с 7 до 13 ведёт к увеличению модуля упругости волокна с 4 до 20 ГПа.

В качестве исходного материала для получения ПЭВ с механическими свойствами, требующимися для армирования композитов, используется полиэтилен со сверхвысокой молекулярной массой ( $M_w \geq 1 \times 10^6$ ). Очевидно, что условия формования влияют на формирование сложного фазового состава и морфологии ПЭВ и, в конечном итоге, на их механические характеристики. Проблема в том, что прядение этих волокон из расплава из-за чрезвычайно высокой вязкости практически невозможно. Кроме того, вытяжка в расплаве возможна только в ограниченной степени вследствие очень высокой перепутанности цепей. Эти две проблемы решаются в процессе прядения геля: макромолекулы в растворителе проходят через фильеру. Гель образуется сам по себе в результате набухания сверхвысокомолекулярного полиэтилена в растворителе при повышенной температуре. Оптимальную способность к вытяжке обеспечивает концентрация 5÷8 мас. % полимера. В растворе молекулы распутываются и остаются в этом состоянии после того, как спряденый раствор охлаждается с образованием волокон. Из-за



слабого перепутывания гелевый материал удаётся вытягивать до очень большой степени. В этом случае достигнут высокий уровень ориентации макромолекул [35].

Растворитель, используемый для формования геля, подбирается так, чтобы быть хорошим при высоких температурах ( $>100^{\circ}\text{C}$ ), но при более низких ( $<80^{\circ}\text{C}$ ) полимер должен легко кристаллизоваться из раствора. После фильеры раствор резко охлаждается, растворитель путём выпаривания или экстракции удаляется. В результате образуется волокно.

### 1.3.2.2. Свойства полиэтиленовых волокон

Кристалличность ПЭВ обычно больше 80 %. Кристаллические домены, в основном орторомбические с небольшим вкладом моноклинных, сильно вытянуты в направлении волокон. Они организованы в нано- или микрофибриллы, которые, в свою очередь, образуют макрофибриллы. Большая часть некристаллической фракции находится в межфазном слое, который характеризуется высокой плотностью, высокой ориентацией и ограниченной подвижностью молекулярных цепей.

В работе [37] методами ИК-спектроскопии пропускания и неполного внутреннего отражения было показано, что структура ПЭВ отличается неоднородностью ориентации цепей по сечению. Ориентация падает в поверхностном слое толщиной  $\sim 1$  мкм, обогащённом низкомолекулярной фракцией макромолекул, и на глубине 3÷5 мкм, где локализован уплотнённый слой материала (скин-слой), характерный для использованного в работе способа формования.

В работе [38] методами обращённой газовой хроматографии (ОГХ), внешнего трения и термомеханического анализа (ТМА) исследованы свойства поверхностного слоя ПЭВ. Использование ОГХ основано [39] на представлении о том, что равновесие между поверхностью твёрдого тела (волокно) и газовой фазой (сорбент) устанавливается мгновенно, тогда как равновесие с объёмом достигается только при высоких температурах. В переходной температурной области по концентрации сорбата устанавливается стационарное состояние между поверхностью волокна и приповерхностным объёмом. Общее количество сорбированного вещества а будет складываться из сорбированного поверхностью и объёмом. Измерение тангенса угла механических потерь и сдвигового модуля производилось при помощи обратного крутильного маятника на несвязанном пучке волокон. Использование несвязанного пучка в качестве нити маятника позволяет оценивать релаксационные свойства поверхности волокна, поскольку основной вклад в модуль сдвига вносит внешнее трение [40]. На примере АВ было показано [40, 41], что при трансверсальном сжатии уплотнение пучка волокон происходит главным образом за счёт перепрофилирования в результате деформации их приповерхностного слоя. Таким образом, кривая ТМА в этом случае характеризует деформационную способность поверхностного слоя волокна.

Методом ОГХ изучены температурная зависимость константы десорбции и эффективной поверхности ( $a$ ) ПЭВ при сканировании по темпера-

туре с последовательным повышением верхнего температурного предела: первое сканирование до 353 К, второе – до 373, третье и последующее – до 393 К. Оказалось, что, независимо от предыстории, теплота десорбции составляет  $\sim 6$  кДж/моль. Вместе с тем величина эффективной поверхности, то есть количество сорбированного толуола, и её температурная зависимость, меняются после температурной обработки волокна. Вначале эффективная поверхность  $a$  уменьшается с повышением температуры, что для сорбции нормально. Но второй проход приводит к появлению аномального характера зависимости:  $a$  возрастает с увеличением температуры. И, наконец, после следующего прогревания наблюдаются две ветви с нормальным при низких температурах и аномальным при высоких температурах ходом и проявляется температура излома, свидетельствующая о структурном или релаксационном переходе [39]. Эти данные свидетельствуют о том, что первоначальная структура поверхностного слоя ПЭВ неравновесна и меняется после прогревания, а также о том, что в равновесном состоянии она характеризуется наличием перехода с температурой, равной 350 К. Этот вывод подтверждён данными экспериментов по внешнему трению. Для ПЭВ действительно характерен переход в области  $T = 350$  К, наряду с более низкотемпературными (в области температур  $270 \div 300$  К). Такие переходы известны для блочного полиэтилена и обычно трактуются как релаксационные  $\alpha$ -переходы в аморфной области, в большей или меньшей степени затруднённые из-за наличия кристаллической структуры [42]. В области 350 К резко увеличивается темп температурного роста трансверсальной деформации, что, по-видимому, также свидетельствует о наличии перехода (рис. 6). Обработанный лучшим по сравнению с толуолом растворителем декалином (рис. 6, кривая 3), ПЭВ деформируется в меньшей степени.

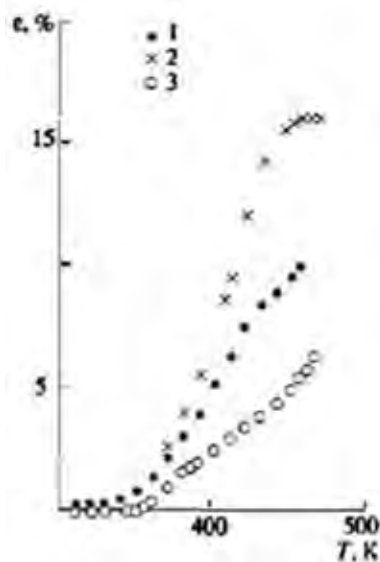


Рис. 6. Кривые трансверсальной деформации исходного (1), обработанного толуолом (2) и декалином (3) ПЭВ. Данные [38].

Возможно, что хороший растворитель способствует достаточно плотной упаковке системы волокон уже при низких температурах, так что дальнейший прирост деформации сравнительно невелик. Вместе с тем и в случае декалина излом кривой также наблюдается в области 350 К. По данным ОГХ толщина поверхностного слоя должна достигать величины  $0.1 \div 0.5$  мкм.

Обнаруженные закономерности связаны с морфологическими особенностями волокна, сформованного из раствора сухо-мокрым способом и вытянутого при повышенных температурах.

Свойства промышленных ПЭВ представлены в табл. 7: прочность ( $\sigma$ ), модуль упругости ( $E$ ), предельная деформация ( $\epsilon$ ) и плотность ( $\rho$ ).

Таблица 7. Свойства промышленных полиэтиленовых волокон [10]

Марка волокна (фирма-изготовитель)	$\sigma$ , ГПа	$E$ , ГПа	$\epsilon$ , %	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>
Спектра-900	2.7	142	4.5	960
Спектра-1000 («Эллайд Ко», США)	3.2	177	-	970
Дайнема SK-60	2.7	87	3.5	970
Дайнема SK-66 («ДСМ», Голландия)	3.1	100	3.5	970
Текмилон («Мицуи Ко», Япония)	2.5-2.9	100	5.1	960
Эспелен (НПО «Тверьхимволокно»)	2.9	130-170	6.0	970

Как видно, свойства ПЭВ весьма высоки, и они при низкой их плотности по удельным характеристикам существенно превосходят другие типы волокон. Рисунок 7 показывает соотношение прочности волокон различного типа в текстильных единицах (Н/текс) и в технических единицах (ГПа). Текстильные единицы связывают прочность с весом, тогда как технические единицы относятся к поперечному сечению и объёму волокна. Очевидно, что по этому показателю ПЭВ существенно превосходят все другие. Это обстоятельство определяет весьма высокие баллистические свойства ПЭВ – способность поглощать энергию при ударных нагрузках.

Поперечные характеристики ПЭВ следующие: модуль упругости 3 ГПа, предел текучести при сжатии 0.05 ГПа, прочность на разрыв 0.03 ГПа.

К недостаткам ПЭВ следует отнести ограниченную температуру эксплуатации (до  $90 \div 110^\circ\text{C}$ ), высокую ползучесть и горючесть. Также существенным недостатком ПЭВ в плане получения композитов является низкая адгезионная прочность при их взаимодействии с традиционными связующими – она на порядок ниже, чем, например, адгезионная прочность для АВ. Поэтому важным направлением исследований в области ПЭВ является поиск методов поверхностной обработки волокон, которые могли бы улучшить их взаимодействие с эпоксидными связующими. Наибольший эффект был получен при плазменной обработке волокон в присутствии аминокислот и карбоксилсодержащих соединений [10, 43].

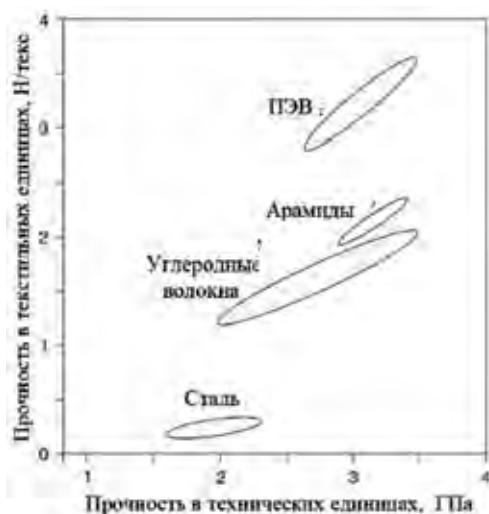


Рис. 7. Сопоставление прочности на основе веса и на основе объёма для различных волокон. Данные [35].

Рассмотренными не исчерпывается ассортимент армирующих волокон. Стоит упомянуть такие волокна, как керамические и борные, жидкокристаллические полиариленовые и полиимидные, волокна на основе поливинилового спирта. Однако использование их в качестве армирующих компонентов в полимерных композитах по тем или иным причинам довольно редко [10].

## Глава 2. Синтез волокнистых композитов

Свойства композитных материалов зависят как от составляющих их элементов, так и технологии производства. При изготовлении композитов необходимо учитывать природу матрицы и волокон, причём не только функциональные свойства последних, но и способ их организации [44].

### 2.1. Организация волокон в композите

Создание волокнистых композитов явилось важным шагом в развитии индустрии конструкционных материалов. Однако текстильная переработка нитей и жгутов ведёт к снижению ожидаемой прочности изделия из-за разнородности волокон и повреждения их поверхности. А.К. Буров и Г.Д. Андриевская на примере материала СВМ (стекловолоконный анизотропный материал) разработали принципы получения нетканых ориентированных композитов. Заложенные ими научные основы формулируются следующим образом [45]:

- высокомодульные высокопрочные волокна определяют уровень механических свойств материала; при переработке необходимо предохранять их от повреждений;

- связующее посредством адгезионного взаимодействия с волокнами реализует эти свойства, определяет технологические и эксплуатационные свойства композитов;

- схема ориентации волокон должна соответствовать распределению эксплуатационных напряжений в изделии.

Для создания высокопрочных и жёстких конструкций стандартной процедурой является производство композитных ламинатов, состоящих из пропитанных смолой слоёв ленты или тканого материала, ориентированных в направлениях 0, 45 и 90° относительно выделенной структурной оси. Однако высокая прочность и жёсткость волокон теряется, когда в ламинате прорезаны отверстия или другие выемки, тем самым разрушены компоненты, несущие нагрузку. Очевидно, что можно ожидать повышения прочности, если волокна направлять по такой траектории, чтобы они могли держать нагрузку.

Традиционный метод размещения волокна основан на намотке [24, 46]. В технологии плетения используются один или два набора держателей, которые вращаются вокруг оси плетения, что создаёт слои с двумерной архитектурой пряжи. Когда существуют три или более систем пряжи или основных ориентаций, её архитектура рассматривается как трёхмерная [47]. Однако непрерывным волокном невозможно равномерно покрыть поверхность формы, что несомненно влияет на механические свойства продуктов, произведённых путём намотки [48].

Технология автоматизированного производства включает стадию, позволяющую отдельные жгуты (пучки волокон) или узкие ленты волокна размещать и ориентировать в ламинате желательным образом, что создаёт возможность получения оптимальных деталей. Стабильность качества и эффективность подхода повышается при автоматизированном размеще-

нии волокна, которое сводится, во-первых, к планированию направления и пути расположения волокон, во-вторых, к выбору процесса формования [49, 50]. Планирование размещения волокна основано на анализе траектории напряжения и нагрузки в конструкции. Его можно использовать для самых разных, но не для любых деталей: существуют процессы, не подходящие для автоматизации. Применение методов машинного обучения (machine learning) включает проектирование материалов, учитывающее микроструктуру, анализ напряжений и оптимизацию топологии армированных волокном полимерных композитов. Под обучением здесь подразумевается совершенствование с течением времени решения некоторых задач [51].

Посредством планирования пути размещения волокон получают траекторию укладки, которую можно оптимизировать путём выбора ориентации и угла наклона волокон. В результате полностью реализуются свойства волоконных компонентов композита [52].

Жгуты терморезактивного препрега<sup>3</sup> необходимо хранить внутри укладочной головки при низкой температуре, чтобы предотвратить их засорение во время обработки. Для обеспечения хорошего прилипания к поверхности оснастку или ранее уложенные жгуты нагревают непосредственно перед укладкой, и жгут уплотняется под определённым контролируемым давлением. Схема установки представлена на рис. 8а. В ходе размещения волокна температуру жгута фиксирует ИК-камера. Получаемые изображения (рис. 8б) показывают весь слой и могут быть проанализированы для установления характера локализации волокон на поверхности со сложным профилем, а также выявления дефектов укладки (зазоры, нахлёсты, недостающие и перекрученные жгуты), дефектов жгутов и их склеивания (перемычки, воздушные карманы).

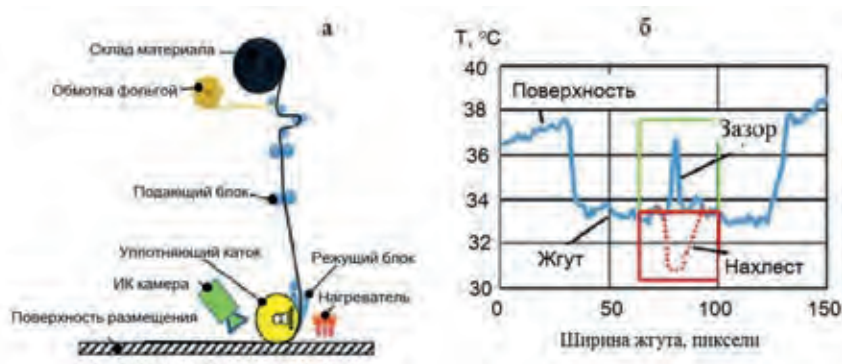


Рис. 8. а. Схема установки для автоматического размещения волокон. б. Температурный профиль локализации жгута. Данные [52].

<sup>3</sup> Препреги (от лат. praec – вперёд, предварительно и praegnans – полный, наполненный) – реактопласты, представляющие собой бумажные или тканевые материалы, маты, жгуты или ленты из различных волокон, пропитанные жидкими терморезактивными олигомерами.

В принципе, возможны любые режимы деформации композитов, включая давление, экструзию или сдвиг под действием сжимающих нагрузок и т. д., плоские и изгибные деформации листов арматуры. Предотвратить сдвиг между основными направлениями волокон возможно, если жгуты переплетены и не могут скользить друг мимо друга – трёхмерное армирование [47, 53]. В частности, намотку нити используют для изготовления поверхностей вращения, таких как трубы, цилиндры и сферы, для строительства больших резервуаров и трубопроводов, а также изделий аэрокосмической промышленности. Угол намотки зависит от требований к прочности и может варьировать от продольного через винтовой до кругового.

Одним из технологических параметров, существенно влияющих на механические свойства композита, является натяжение армирующего материала при намотке [24]. Во-первых, при увеличении натяжения происходит дополнительная ориентация элементов армирующего наполнителя (волокон, нитей) вдоль направления укладки, уменьшение разнородности составляющих нитей в жгутах и связанное с этим повышение прочности и жёсткости композитов. Во-вторых, рост натяжения, увеличивая силы трения на рабочих органах нитепроводящих трактов, вызывает изменение прочности армирующего наполнителя из-за механических повреждений. Наконец, при намотке армирующего наполнителя в виде технологической ленты на оправку возникает контактное давление  $N_0$  технологической ленты на криволинейную поверхность оправки, определяемое соотношением:

$$N_0 = T_0 / \rho H_L,$$

где  $T_0$  – натяжение технологической ленты,  $\rho$  – радиус кривизны оправки вдоль траектории намотки,  $H_L$  – ширина технологической ленты.

Экспериментальные данные [24] показали, что при намотке органопластиковых кольцевых образцов на основе жгута средней прочности Армос минимально необходимым является натяжение  $\sim 105$  Н/жгут (около 8 % от разрывной нагрузки жгута). При увеличении натяжения с 50 до 100 Н/жгут коэффициент армирования растёт от 71÷72 до 76÷77 мас. % (от 67 до 73 об. %). Рост контактного давления сопровождается уменьшением содержания связующего и пор, а также степени неоднородности распределения компонентов пластика по толщине стенки наматываемого изделия [24].

Синтезу волокнистых композитов предшествует формирование жидких композитов (LCM) – процесс проникновения жидкой смолы в волокнистые преформы, охватывающий большую группу технологий, наиболее известными из которых являются литьевое формирование с переносом смолы (RTM) и вакуумное литьё (VARTM). Первый процесс – влажная пропитка, при которой волокна и смолу вводят в форму отдельно. Способ пропитки определяет состав и структуру композита и тем самым влияет на кинетику процесса отверждения, а в конечном счёте – на свойства материалов.

Формирование волокнистых композитов с эпоксидной матрицей имеет две особенности: с одной стороны, на реакцию отверждения оказывает влияние химическая структура волокон [54], с другой – процесс протекает в стеснённых условиях. В связи с высоким объёмным содержанием армирующих волокон связующее пропитывает композит в виде тонких прослоек, где важная роль принадлежит межфазному слою. Как правило, отверждение

эпоксидных олигомеров сопровождается уменьшением объёма, даже если процесс проводится при температуре сохранения или эксплуатации материала. Очевидно, что вследствие этого в композите возникают внутренние напряжения [54], приводящие, в конце концов, к разрывам [55].

## 2.2. Кинетические особенности процесса отверждения

Отверждение связующего является определяющим этапом при производстве эпоксидных композитов, армированных волокном [56, 57]. Реакция контролируется условиями процесса – временем, температурой, давлением [58]. В работе [59] для исследования кинетических параметров реакции отверждения препрега углепластика с эпоксидной смолой F161 использовались ДСК и реологические методы. Анализ кинетики проводили, используя уравнение (6) из первой части:

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

однако при  $k_1 = 0$ , то есть

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

при этом  $k = A \cdot \exp(-E/RT)$ .

В табл. 8 приведены параметры уравнения (I.10), полученные из данных ДСК:

Таблица 8. Параметры уравнения (I.10) [59].

$T, ^\circ\text{C}$	$n$	$m$	$\ln A, \text{c}^{-1}$	$E, \text{кДж/мол}$
120	0.87	0.30	$8.4 \pm 0.1$	96.1
130	0.62	0.75	$8.4 \pm 0.1$	96.1
135	0.78	0.98	$8.7 \pm 0.1$	96.0
140	0.98	0.74	$8.6 \pm 0.1$	96.1
145	1.10	0.57	$10.1 \pm 0.1$	95.8

Итак, кинетика отверждения препрега F161 имеет общий порядок реакции  $1.2 \div 1.9$ . Энергия активации составляет  $\sim 96$  кДж/моль.

На рис. 9 приведены кривые  $G'$  и  $G''$ , полученные путём анализа комплексной вязкости эпоксидной системы F161 при  $100^\circ\text{C}$ . Согласно Н.Н. Winter [60] пересечение кривых  $G'$  и  $G''$  определяет точку геля, равную в данном случае примерно 165 с. При  $110$  и  $120^\circ\text{C}$  геле-точки равны соответственно 85 и 40 с.



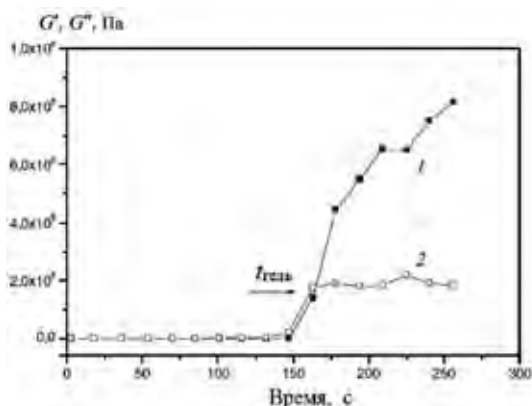


Рис. 9. Изотермическая реограмма эпоксидной системы F161 при  $100^\circ\text{C}$ :  $G'$  (1),  $G''$  (2). Данные [59].

В работе [61] для исследования процесса отверждения препрегов F161 из стекловолокна и эпоксидной смолы при  $177^\circ\text{C}$  применили методы преобразования Фурье в ближней инфракрасной области спектра и люминесцентной спектроскопии.

Первый метод показал, что кинетику реакции характеризует наличие двух разных областей: первая от начала реакции отверждения до примерно 60 минут с высокой скоростью, а вторая с низкой скоростью, так как реакция становится контролируемой диффузией.

Второй метод позволил более детально описать процесс. Кривая люминесценции показывает четыре отчётливых области: (1) до  $\sim 20$  минут, конверсия эпоксидной смолы, приводящая к гелеобразованию полимерной матрицы, (2) значительный рост глубины превращения во временном диапазоне  $20 \div 60$  минут, (3) медленное её увеличение в течение  $60 \div 300$  минут и, наконец, (4) практически предельная степень отверждения  $0,95$  – от 300 до 1000 минут.

В работе [62] проведена оценка характера отверждения при температуре  $20^\circ\text{C}$  как собственно связующего, так и композита на его основе. В качестве связующего применяли эпоксидную смолу ЭХД, отвердитель – *изо*-МТГФА, наполнитель – волокно ПАБИ-С на основе полибензимидазола. Кинетику отверждения изучали калориметрическим методом. В обоих случаях кинетика реакции носит двухстадийный характер: вначале реакция развивается с высокой скоростью, затем замедляется при  $\sim 30\%$  для связующего и  $\sim 60\%$  для микропластика, достигая  $\sim 85\%$  превращения за 60 суток для микропластика и за 1,5 года для связующего. Скорость реакции как на первой, так и на второй стадии существенно ниже в случае блочного связующего. Повышенная скорость отверждения микропластика на первой стадии связана с чисто химическими причинами [54].

В отличие от монолитных армирующих волокон (стеклянных, углеродных, борных), которые контактируют с матрицей только поверхностью, для органических волокон взаимодействие с матрицей носит более сложный характер из-за возможной диффузии компонентов связующих внутрь во-

локна [54]. Механизм влияния наполнителя на кинетику отверждения связующего определяется природой компонентов композита и условиями его отверждения. Очевидно, что такое влияние может быть связано с наличием в составе наполнителя функциональных групп, способных либо непосредственно реагировать с компонентами связующего, либо катализировать (в положительном или отрицательном смысле) процесс отверждения. Второй причиной влияния наполнителя на его кинетику может быть наличие в нём примесей технологического происхождения – неудалённых остатков катализатора или, например, хлористого водорода, продукта конденсации диаминов с дихлорангидридами при получении полиамидных волокон. Наконец, распространённой примесью в органоволокне является влага, активный агент при аминном и ангидридном отверждении эпоксидов.

Реокинетический метод широко используют для изучения процессов формирования полимеров, в том числе процессов отверждения дисперсно-наполненных и армированных волокнами композитов [63]. В работе [64] проводилось сравнение методов калориметрии и реокинетики по жёсткости микропластиков для анализа кинетики их отверждения. На рис. 10 представлены кинетические кривые реакции ЭХД + *изо*-МТГФА как матрицы органопластика. Последний представлял собой нить СВМ, пропитанную связующим. Жёсткость нити измеряли путём свободнотухающих крутильных колебаний с использованием формулы (2), основанной на теории кручения однородного стержня [65]:

$$G \approx \frac{I\pi l}{\tau^2 d^4} \quad (2)$$

где  $G$  – жёсткость нити,  $l$  и  $d$  – её длина и диаметр,  $I$  – момент инерции маятника,  $\tau$  – время колебания маятника.

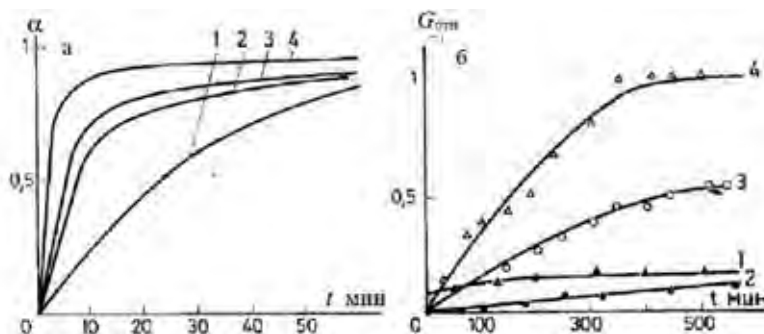


Рис. 10. Кинетические кривые процесса отверждения в изотермическом режиме, полученные методом калориметрии (а) и по жёсткости микропластиков (б). Температура, °С: 1 – 100; 2 – 130; 3 – 160; 4 – 190. Данные [64].

Относительная жёсткость (с допущением неизменности геометрических параметров образца):

$$G_{отн} = G_t/G_0 \approx \tau_0^2/\tau_t^2 \quad (3)$$

Сравнение рисунков 10а и 10б показывает, что реокинетический метод не в полной мере отражает кинетику химической реакции. Действительно,

если согласно данным калориметрии (рис. 10а) весь процесс занимает десятки минут, то при относительно низких температурах, 100 и 130°C, жёсткость нити меняется слабо, а при более высоких, 160 и 190°C, кинетические кривые достигают предельных значений только за 400÷600 минут (рис. 10б).

Полученные результаты можно понять, если учесть, что наряду с химическим в образце композита протекает процесс релаксации физической структуры всей системы [55, 66]. Отверждение микропластиков с разным типом армирования: нить из продольных волокон и с продольнопоперечным армированием в виде трёх нитей, сплетённых в косичку, – показало, что в последнем случае кинетика роста жёсткости качественно соответствует калориметрической кривой. В то же время при 140°C жёсткость меняется слабо, а интенсивный её рост приходится на 190°C [66]. По-видимому, сопротивление композита с продольными армирующими волокнами определяется в основном не деформацией матрицы, а смещением жёстких армирующих элементов в матрице. Но поскольку сдвиговые деформации невелики, можно полагать, что решающий вклад в жёсткость всей системы внесёт локальная податливость матрицы или, если учесть наличие межфазного слоя, податливость последнего. Тогда необходимо принять, что жёсткость маятника с продольным армированием определяется жёсткостью межфазной границы, а кинетика изменения жёсткости показывает, как формируется граничный слой. В случае образцов с продольно-поперечным армированием (косичка) существенную роль будут играть поперечные волокна, приводящие к деформации образца как единого целого.

При этом наблюдается принципиально различное термомеханическое поведение образцов с разной структурой армирования. У однонаправленных микропластиков на низкотемпературной стадии реакции, несмотря на достигнутую высокую глубину превращения,  $T_g$  очень низка, вследствие чего не происходит повышения жёсткости, измеряемой при температуре выше  $T_g$ . У образцов с продольно-поперечным армированием наблюдается существенный сдвиг  $\alpha$ -перехода в область высоких температур после каждой последовательной стадии отверждения и приближение его к  $T_g$  блочного полимера.

Учёт гелеобразования и стеклования необходим для характеристики эпоксидных смол и для разработки оптимального режима их отверждения. Это можно представить в виде изотермической диаграммы ТТТ (см. часть I, раздел 3.2) [67–70]. Построение такой диаграммы выполняют путём нанесения экспериментального времени достижения определённой конверсии при различных температурах изотермического отверждения. Диаграмма ТТТ демонстрирует изменение состояния термореактивной смолы во время изотермического отверждения, включая гелеобразование и стеклование. К этой диаграмме может быть добавлена другая информация, такая как кривая карбонизации или термической деструкции, линии изоконверсии, вязкости и изо- $T_g$ .

В работе [67] для коммерческого эпоксидного препрега из углеродного волокна (СУСОМ 977-2 UD) построена диаграмма ТТТ (рис. 11), отображающая точки гелеобразования и стеклования, а также линии изо- $T_g$  в широком диапазоне температур (от 10 до 180°C) изотермического отверждения.

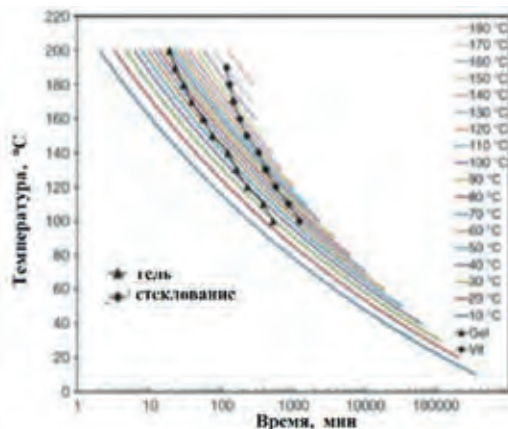


Рис. 11. Диаграмма отверждения ТТТ с кривыми изо- $T_g$ . Данные [67].

Если уравнение (I.10) представить в обобщённом виде  $da/dt = k \cdot f(a)$ , то

$$F(a) = \int_0^a \frac{da}{f(a)} = k(T)t, \tag{4}$$

или

$$\ln F(a) \approx \ln t - E/RT + \ln A \tag{4a}$$

Левая часть уравнения (4a) является функцией только  $a$  и, таким образом, функцией  $T_g$  вследствие однозначной связи между  $T_g$  и  $a$ .

Если верхний предел интегрирования в формуле (4) константа,  $a_\infty$ , всё уравнение станет постоянной величиной:

$$\ln F(a_\infty) \approx \ln t - E/RT = \text{const}, \tag{4б}$$

где константа связана с величиной  $T_g$ .

Последнее уравнение служит для построения линий изо- $T_g$  при разных температурах и разном времени изотермического отверждения в полулогарифмическом масштабе. Кроме того, приведены кривые гелеобразования и стеклования, измеренные с помощью реометра. (рис. 11). Каждая из линий заканчивается в области стеклования. С другой стороны, при высоких величинах  $T$  соответствующее значение времени будет тем больше, чем больше величина константы, то есть с ростом  $T_g$  кривые сдвигаются вправо. Точка геля на форме кривых изо- $T_g$  не сказывается.

Если отверждение препрегов происходит в заданном температурном режиме, поскольку распределение температуры по образцу равномерно, то в толстостенных изделиях из композиционных материалов последнее не реализуется. В этом случае при изменении температуры в термокамере с постоянной скоростью существуют три характерных типа фронтального развития процесса отверждения. Моделирование процесса отверждения в широком диапазоне значений параметров показало [71], что при увеличении скорости нагрева происходит последовательная смена типа режима: при относительно низких скоростях распространение двух фронтов отверждения из центра изделия к наружным поверхностям; в промежуточном диапазоне скоростей распространение четырёх фронтов из двух областей, расположенных симметрично относительно центра изделия; при больших скоростях распространение фронтов снаружи внутрь изделия.

### 2.3. Процессы релаксации физической структуры композитов

Свойства полимерной матрицы в волокнистых композитных материалах и блочного связующего могут различаться вследствие того, что отверждение эпоксидных олигомеров сопровождается уменьшением объёма, которому препятствует их адгезионное взаимодействие с волокнами [55]. Прямые измерения возникающих в процессе химической усадки напряжений показывают, что они весьма невелики по значению и примерно на порядок ниже тех, которые являются следствием термической усадки [71]. Поэтому думается, что их влиянием на механические свойства композита можно пренебречь. Тем не менее показано [72], что эти напряжения являются существенным фактором при формировании сетчатой структуры матрицы и в зависимости от условий приводят к механодеструкции цепей сетки, снижая теплостойкость композита на десятки градусов. Экспериментальные данные [72], полученные методами прямого и обратного крутильного маятника, вынужденных резонансных колебаний и ТМА, показали, что температура  $\alpha$ -перехода полимерной матрицы в композите на основе ЭХД-малеиновый ангидрид и ЭХД-цис-МТГФА по сравнению с блочным связующим смещена в сторону низких температур на  $40\div 50^\circ$  независимо от природы волокна. Специально было показано [72, 73], что это смещение не связано ни с взаимодействием связующего с функциональными группами волокна или сорбированных на нём веществ, ни с избирательной сорбцией одного из компонентов связующего волокном. Основной причиной являются внутренние напряжения, возникающие в системе вследствие протекания химической и термической усадок в процессе формирования композита.

В работе [74] исследованы композиты с аморфным и кристаллическим полигетероариленовым волокном и стекловолокном. В качестве эпоксидной полимерной матрицы использовали ДГР, отверждённый МФДА, и ЭХД, отверждённый малеиновым ангидридом. Испытывали цилиндрические образцы (диаметр  $6\div 7$  мм), в середине которых находились жгуты из волокон (диаметр  $1\div 2$  мм), а в периферической части – чистое связующее. Степень отверждения всех образцов была  $\sim 96\%$ , что достигалось выбором ступенчатого режима отверждения. Отжиг образцов проводили в течение 6 ч. при температуре, на  $10\div 15^\circ$  превышающей температуру стеклования чистого связующего, с последующим охлаждением со скоростью 0.2 град/мин.

Отжиг шестигранника на оправке приводит к небольшому повышению  $T_g$ . Если отжигать шестигранник, разрезанный на отдельные пластинки, то  $T_g$  возрастает так, что разность между температурами стеклования  $\Delta T_g$  составляет  $35^\circ$ , что, очевидно, связано со снятием осевых напряжений. Расщеплением пластины по толщине и снятием тем самым радиальных напряжений удалось понизить  $\Delta T_g$  до  $25^\circ$ . Обработка стекловолокна антиадгезивом приводит к значительному повышению  $T_g$  полимерной матрицы в композите. Эти данные свидетельствуют о том, что внутренние напряжения приводят к снижению энергии активации  $\alpha$ -перехода в соответствии с уравнением Александра – Лазуркина – Гуревича [75] и поэтому уменьшению  $T_g$ .

Исследование модельных образцов методом ТМА показало, что в непосредственной близости от волокна наблюдаются снижение температуры

стеклования и увеличение деформации матрицы по сравнению с блочным связующим. Профиль изменения  $T_g$  с расстоянием от волокна соответствует характеру распределения напряжений в образце [76]. Отжиг образцов, разрезанных вдоль диаметра по высоте цилиндра, полностью снимает внутренние напряжения в матрице. Одновременно наблюдается повышение  $T_g$  слоёв матрицы, прилегающих к наполнителю. Однако сдвиг  $T_g$  не становится равным нулю: в данном случае имеет место наличие неотжигаемых внутренних напряжений, т. е. некоторых структурных изменений матрицы, возникающих вследствие наложения напряжений в процессе её формирования.

Многие экспериментальные факты могут быть поняты, если учесть такой важный фактор в процессе формирования композиционного материала, как характер релаксации свободного объёма полимера, возникающего в результате химической реакции отверждения (химическая усадка) или охлаждения композита от максимальной температуры синтеза до температуры эксплуатации (термическая усадка). Особенности формирования композита: адгезионное взаимодействие связующего с поверхностью наполнителя, повышение вязкости до весьма больших величин в ходе процесса, вплоть до стеклообразного состояния, малые толщины полимерной матрицы, – влияют на характер изменения объёма, превращая его в сложный релаксационный процесс.

### 2.3.1. Диффузионный механизм релаксации свободного объёма

Данные работ [77–82] позволяют утверждать, что в аморфных эпоксидных полимерах реализуется диффузионный механизм релаксации объёма. Основные результаты сводятся к следующему:

- плотность эпоксидных плёнок, сформированных на различных поверхностях, с увеличением толщины (20 ÷ 600 мкм) уменьшается, а при толщинах более 800 мкм остаётся практически постоянной (рис. 12а) [78, 79];
- модуль упругости, предел прочности и предельная деформация плёнок также проявляют масштабный эффект: первый уменьшается с ростом толщины, остальные увеличиваются [80];
- исследование двойного лучепреломления под разными углами показало, что фрагменты цепей сетки в поверхностном слое ориентированы параллельно поверхности [77, 81];
- возможность описания в диффузионных координатах кинетических кривых изменения плотности (рис. 12б) и модуля упругости в процессе отжига исследованных образцов, причём между плотностью и модулем упругости наблюдается чёткая корреляционная связь [78–80].

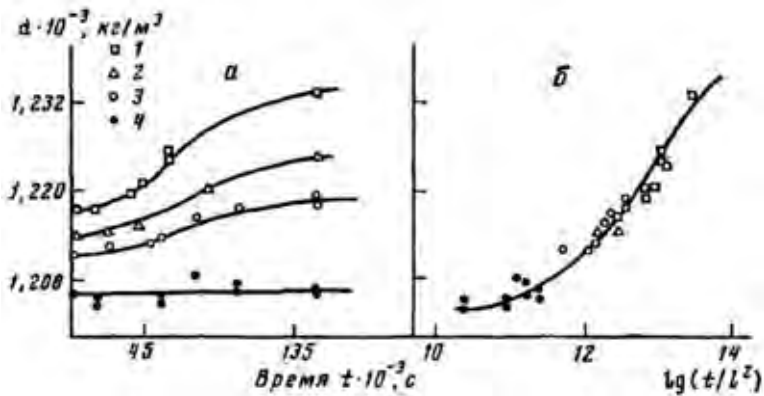


Рис. 12. Изменение плотности при отжиге плёнок из ЭД-20+МФДА, полученных на обработанном стекле. Толщина плёнки 70 (1), 110 (2), 200 (3) и 770 мкм (4). По абсциссе отложены время  $t$  (а) и диффузионная координата  $\lg(t/l^2)$  (б). Данные [79].

Как видно (рис. 12б), кинетические кривые отжига плёнок разной толщины сливаются в одну, если в качестве масштаба времени взять приведённые координаты  $t/l^2$ , где  $t$  – время отжига,  $l$  – толщина плёнки. Это означает, что некоторое количество свободного объёма диффундирует по пространству, сохраняя свои размеры, или дробясь на более мелкие, или сливаясь с другими объёмами. Свободная поверхность при этом будет являться поглощающей границей. Поскольку выход свободного объёма на поверхность является необратимым процессом, поверхность будет смещаться в сторону уменьшения общего объёма системы. Очевидно, что при одинаковых температурно-временных режимах релаксация избыточного свободного объёма по диффузионному механизму тем заметнее, чем меньше толщина плёнки.

Как реализуется диффузия избыточного флуктуационного свободного объёма  $v$  в аморфном теле? Какой здесь носитель свободного объёма? На эти вопросы отвечают работы [80–82] (см. также часть I раздел 3.2).

Анализ структуры аморфных тел показал [83], что основная роль в определении их свойств принадлежит флуктуациям плотности. В частности, методом компьютерного моделирования было показано [84, 85], что значительно более вероятным, чем одиночный дефект, а значит, более стабильным образованием в аморфном теле является кластер, включающий  $10 \div 20 p$ - или  $n$ -дефектов. Носителем свободного (флуктуационного) объёма являются именно кластеры  $n$ -дефектов (КНД), а время их жизни и характер блуждания в пространстве определяют закономерности релаксации объёма аморфного тела. Скорость движения КНД не зависит от среды, но только от его локальной плотности. Это означает, что движение КНД в пространстве не зависит от общей доли свободного объёма, как в случае диффузии атомов или молекул в аморфном теле.

В работах [77, 79, 82] рассмотрена простая одномерная схема блуждания КНД в пределах участка  $-l, +l$ . С учётом изложенных выше предположений и соображений её можно описать следующей системой:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} &= D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \frac{\partial N}{\partial t} \\ \frac{\partial N}{\partial t} &= k_1 c - k_2 N \end{aligned} \quad (5)$$

с граничными условиями  $c(l, t) = c(-l, t)$ ,  $\frac{\partial c}{\partial x}(0, t) = 0$ ,  
и начальными условиями  $c(\pm l) = 0$ ,  $c = c_0$  при  $x \neq \pm l$ .

Здесь  $c$  и  $N$  – концентрации флуктуаций соответственно с низкой (КНД) и высокой локальной плотностью,  $k_1$  и  $k_2$  – эффективные константы возникновения и исчезновения КНД.

Поскольку блуждание кинетических единиц внутри  $p$ -дефектов происходит довольно медленно из-за высокой локальной плотности, последние практически не перемещаются в пространстве. Решение уравнений (5) приводит к следующему соотношению:

$$\frac{c}{c_0} = \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)} \cos(k_n x) \frac{D\tau k_n^2 \exp\left[-\frac{t}{\tau}(1 + D\tau k_n^2)\right] + \exp\left(-\frac{t}{\tau} \frac{D\tau k_n^2 \gamma}{1 + D\tau k_n^2}\right)}{1 + D\tau k_n^2} \quad (6)$$

где  $\tau = 1/k_2$  – время жизни КНД,  $\gamma = c_0/N_0$ , и  $p_{1n}$  и  $p_{2n}$  – корни уравнения

$$\begin{aligned} D\tau k_n^2 &= p_n [1 - (p_n \tau - \gamma)^{-1}] \\ k_n &= \frac{2n+1}{2} \frac{\pi}{l}. \end{aligned} \quad (7)$$

Если количество КНД мало, т. е.  $\gamma \ll 1$ , то

$$p_{1n} = \frac{1 + k_n^2 D\tau}{\tau}, \quad p_{2n} = \frac{k_n^2 D\gamma}{1 + k_n^2 D\tau} \quad (7a)$$

С учётом уравнения (7), уравнение (6) имеет вид:

$$\begin{aligned} c &= \frac{4c_0}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n \cos(k_n x)}{(2n+1)} \\ &\quad \times \frac{D\tau k_n^2 \exp\{(1 + k_n^2 D\tau)(t/\tau)\} + \exp\{-(k_n^2 D\tau)/(1 + k_n^2 D\tau)\} \gamma(t/\tau)}{1 + k_n^2 D\tau} \end{aligned} \quad (8)$$

Или окончательно получаем для доли свободного объёма  $v$ :

$$v = \frac{1}{2lc_0} \int_{-l}^l c dx = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{D\tau k_n^2 \exp\{(1 + k_n^2 D\tau)(t/\tau)\} + \exp\{-(k_n^2 D\tau)/(1 + k_n^2 D\tau)\} \gamma(t/\tau)}{(2n+1)^2 (1 + k_n^2 D\tau)} \quad (9)$$

Зависимость свободного объёма от времени определяется двумя экспонентами, причём показатель первой заметно выше по сравнению со второй, зависящей от значения  $\gamma$ . Это иллюстрирует рис. 13а: при большом  $\gamma$  кинетику определяет первая экспонента (рис. 13а, кривая 1), с уменьшением  $\gamma$  появляется протяженный интервал времени квазистационарного состояния тем больший, чем меньше  $\gamma$  (рис. 13а, кривые 2 и 3).



Можно показать [79], что  $\alpha = v/v_0 \propto (t/l^2)^{1/2}$ . Эту зависимость иллюстрирует рис. 13б:  $\alpha = (d_\infty - d)/(d_\infty - d_0)$  как функция  $(Dt/l^2)^{1/2}$  описывает экспериментальные данные при  $D = 3 \times 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}$ .

Межфазная граница в композиционном материале оказывает существенное влияние на направление и характер диффузии. В случае отсутствия или слабой адгезии эта граница будет поглощающей, накапливающей свободный объём на границе раздела фаз. Следствием этого процесса должно быть отслоение связующего и потеря прочности композита. При наличии сильной адгезии межфазная граница будет отражающей, свободный объём будет накапливаться вблизи границы, создавая немонотонное распределение плотности по нормали к границе. Если поверхностное взаимодействие неоднородно, то в граничном слое возможны участки с локальной повышенной или пониженной плотностью.

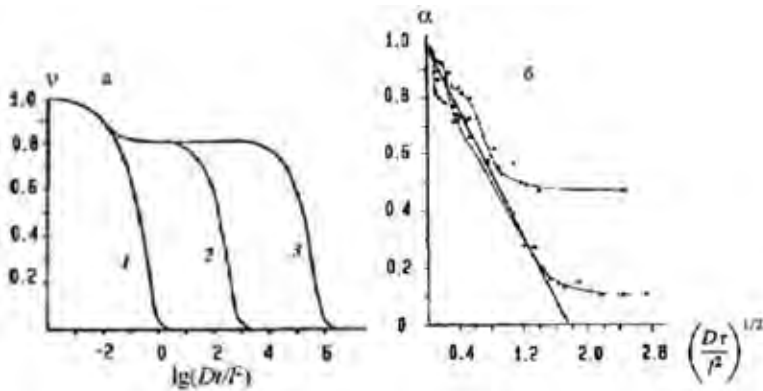


Рис. 13. а. Кинетические кривые релаксации избыточного свободного объёма  $v$  при  $Dt/l^2 = 4 \cdot 10^{-2}$ . Кривые 1–3 соответствуют значениям  $\gamma > 1$ ,  $\gamma = 10^{-3}$  и  $10^{-6}$  соответственно. б. Зависимость плотности эпоксидной плёнки от толщины плёнки и времени в диффузионных координатах. (Данные и символы с рис.12). Данные [79].

Очевидно, что нереализованная усадка может приводить к возникновению в системе внутренних напряжений или пор, или тех и других одновременно. В каком именно направлении будет запасаться нереализованная усадка, в виде внутренних напряжений или пор, зависит от условий проведения процесса. Следствием наличия в матрице пор является образование поглощающих границ в накапливающей избыточный свободный объём фазе.

### 2.3.2. Формирование пор в матрице

При синтезе армированных волокном композитов часто образуются поры, один из видов производственных дефектов. При этом их размер обусловлен местом локализации: микропоры – в межволоконном пространстве внутри пучка волокон и макропоры – между пучками (нитями). В связи с их значительным влиянием на физические и термомеханические свойства композитов они особенно тщательно изучаются [86]. В основу рассмотрения

порообразования в подобных системах следует положить представление о том, что контракция вследствие протекания реакции отверждения матрицы должна компенсироваться потоком связующего с внешних слоёв во внутренне. Если по каким-либо причинам такая компенсация не выполняется, то это должно приводить к развитию пор. На вопрос о локализации отретраксированного свободного объёма, размерах и концентрации образующихся при этом пор можно ответить, исходя из кинетики процесса отверждения с учётом соотношения поверхностных энергий наполнителя и матрицы [55].

В работе [55] получено критериальное условие для развития поры, имеющее вид:

$$4\sigma \leq \frac{1}{3} r\eta \frac{d\alpha}{dt} \nu C_0 \quad (10)$$

Здесь  $da/dt$  – скорость химической реакции,  $\sigma$  – поверхностное натяжение матрицы,  $r$  – радиус поры,  $\eta$  и  $C_0$  – вязкость и концентрация связующего,  $\nu$  – изменение ван-дер-ваальсова объёма при превращении 1 моля вещества.

В композитном материале параметр  $\sigma$  может иметь различные значения в зависимости от того, где локализуется пора – в объёме матрицы или на границе раздела матрица – наполнитель. В согласии с условием (10) пора будет разрастаться там, где значение величины  $\sigma$  наименьшее. Все параметры, стоящие в правой части уравнения, изменяются при протекании химической реакции, и поэтому условие образования пор также меняется во времени.

В процессах LCM формования композита существует несколько причин образования пор: механическое захватывание воздуха во время течения смолы (основная причина); образование газа из-за химических реакций во время отверждения и образования зародышей растворённых газов в смоле; определённую роль играет влага, атмосферная или сорбированная волокнами и связующим.

Поры, содержащие воздух, схлопываются под давлением, тогда как давление паров воды внутри поры растёт с температурой и тем самым её стабилизирует [87]. Величину диаметра  $d$  поры определяет формула (11):

$$d = 4 \frac{C_{bulk} - C_{void}}{P_g} \sqrt{Dt} \quad (11)$$

Здесь  $C_{bulk}$  и  $C_{void}$  – концентрация воды в связующем и в поре,  $г/мм^3$ ,  $P_g$  – плотность пара,  $кг/м^3$ ,  $D$  – коэффициент диффузии воды в связующем,  $мм^2/ч$ ,  $t$  – время процесса,  $с$ .

Было установлено [88], что во время отверждения три параметра имеют большое влияние на изменение размера пор: начало приложения давления, начальная концентрация воды и коэффициент диффузии. В процессе производства двумя первыми можно управлять.

Захват воздуха в основном происходит из-за сложной структуры волокна. Неоднородная проницаемость волокнистой заготовки вызывает локальное изменение скорости течения смолы, которое усугубляется капиллярным эффектом, преобладающим на микронном масштабе [89]. Неравномерность движения связующего по двум разным каналам с двумя скоростями течения приводит к образованию двух видов пор в структуре полученных

пластиков. Течение связующего по крупным каналам приводит к образованию микропористости внутри пучков волокон, где скорость движения за счёт капиллярного давления меньше. Если скорость течения связующего мала, то пузырёк воздуха «запирается» в макропорах, откуда связующее после их заполнения отводится за счёт капиллярных сил в микропоры внутри волокон [87].

В работах [90, 91] экспериментально установлено, что формирование пор во фронте течения коррелирует с безразмерной величиной, называемой капиллярным числом ( $C_a$ ), которое определяется отношением вязкости связующего к его поверхностному натяжению:

$$C_a = \frac{\mu \cdot u}{m \cdot \gamma \cos \theta} \quad (12)$$

где  $\mu$ ,  $u$ ,  $\gamma$  – вязкость, скорость течения, поверхностное натяжение связующего,  $\theta$  – угол смачивания,  $m$  – пористость армирующего наполнителя.

Предпочтительным методом определения пористости композита является анализ изображений (рис. 14).

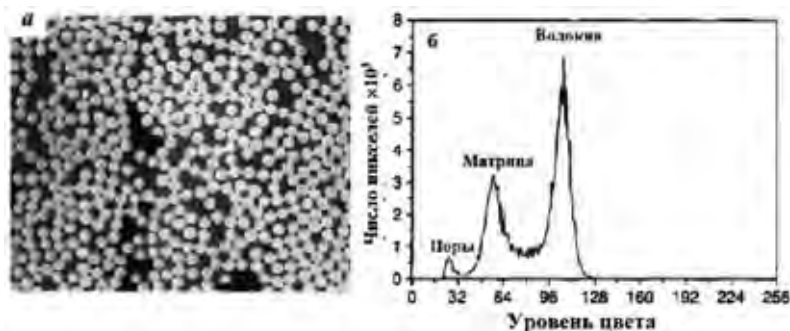


Рис. 14. а. Оцифрованное изображение поперечного сечения углепластика на основе эпоксидной смолы, используемое для определения объёмных долей волокна и пор. б. Тримодальная гистограмма уровней цвета изображения. Данные [92].

На микрофотографии поперечного сечения композита с эпоксидной матрицей волокна, матрица и пустоты показаны серым, чёрным и белым цветом, соответственно (рис. 14а). При анализе изображения поперечное сечение образца просматривается камерой, которая передает изображение в цифровой форме на компьютер. Изображение преобразуется в массив целых чисел (пикселей), соответствующих оцифрованным уровням цвета элементов изображения. Компьютер обрабатывает эту информацию и представляет её в виде гистограммы уровней цвета, такой, как показана на рис. 14б. Гистограмма суммирует количество пикселей уровней цвета в изображении. Три пика гистограммы соответствуют объёмным долям пор, матрицы и волокон (рис. 14б).

Итак, для получения беспористых пластиков необходимо обеспечить равномерность течения связующего как по крупным каналам между нитями, так и по зазорам-капиллярам между волокнами нитей для исключения образования так называемого «двойного течения» [87].

Волокнистые композитные материалы иногда не отвечают своим проектным возможностям, поскольку производственные дефекты приводят к отсутствию ожидаемого уровня механических свойств. К дефектам относятся смещение, волнистость и разрыв волокон, расслоение на границе волокно/матрица и образование пор. Так, увеличение содержания последних в композитах на 1 % приводит к снижению прочности на разрыв ( $10 \div 20$  %), на изгиб (10 %) и на межслойный сдвиг ( $5 \div 10$  %), соответственно [44, 86].

Следовательно, существует потребность в изучении различных методов производства композитов с целью нахождения оптимального, который позволяет избежать дефектов и получить материал, эффективный для выбранной области применения. Существует множество традиционных производственных технологий для изготовления композитных материалов, которые применялись на практике в течение последнего времени, причём в ряде автоматизированных методов используется робототехника, что ведёт к ощутимому росту производительности [93].

Изготовление волокнистых композитов с эпоксидной матрицей в широком смысле классифицируется [94] как процесс мокрого формования нередко с использованием препрегов. В процессах влажного формования конечный продукт формируется, пока смола остаётся достаточно текучей. Влажные процессы включают ручную укладку, формование пакетов, формование с переносом смолы, намотку нитей и пултрузию, если продукт вытягивается из матрицы, а не вытесняется давлением.

### **Глава 3. Структура и свойства волокнистых композитов**

Поскольку связующее пропитывает волокнистый композит в виде тонких прослоек, матрицу можно рассматривать как межфазный слой. Но структура и свойства приповерхностных, граничных слоёв полимеров в композитах и объёме полимеров существенно различны и зависят от химической природы полимера и поверхности волокна, а также от условий формирования матрицы [95]. Вместе с тем граница раздела между матрицей и волокнами является ключевой областью взаимодействия, в значительной степени определяющей свойства композиционного материала.

#### **3.1. Межфазный слой**

В композитах с полимерной матрицей область, отделяющая полимер от волокна, играет важную роль при передаче нагрузки. Сначала эту область рассматривали просто как двумерную границу нулевой толщины (*interface*), но позднее пришло осознание того, что это межфазный слой (*interphase*) со своей трёхмерной неоднородной структурой, не имеющей чёткой границы. Его следует рассматривать не как особую фазу, а как переходную область, которая не обладает свойствами волокна или матрицы [96, 97]. Структура межфазного слоя схематически представлена на рисунке 15.

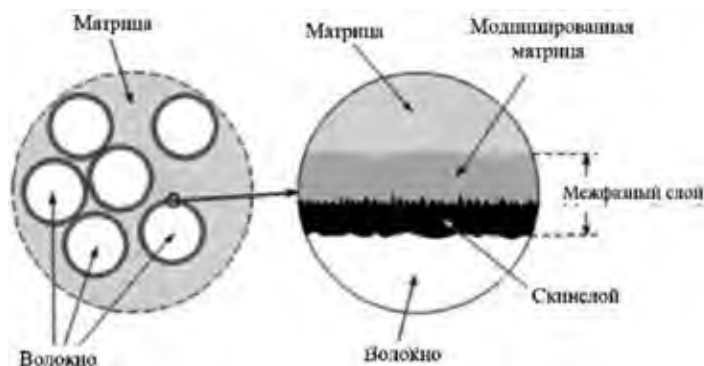


Рис. 15. Схематическое изображение межфазного слоя. Данные [96].

Изучение с помощью сканирующего электронного микроскопа гексагональных пучков волокон в поперечных срезах композитов привело к выводу, что минимальная толщина межфазного слоя составляет  $\sim 0.02r$ , где  $r$  – радиус волокна. Соотношение между поверхностью раздела и объёмом материала в типичном композите, армированном 60 об. % волокон диаметром 6 мкм, составляет  $\sim 2.0 \times 10^5 \text{ м}^2/\text{м}^3$ . Поскольку повреждение часто начинается с границы раздела, разработка надёжных экспериментальных методов измерения свойств поверхности раздела волокно-матрица является важной задачей в деле создания композитов с улучшенными свойствами [98].

### 3.1.1. Методы характеристики межфазного слоя

В определённой степени характеристикой межфазного слоя служит мера адгезионного взаимодействия волокно – матрица [99]. Разработано несколько методов для измерения уровней адгезии волокна к матрице: прямые, непрямые и методы композитной пластины [100]. К прямым относятся метод вытягивания волокна, фрагментации, сжатия встроенного волокна и метод микроиндентирования. С их помощью определяют величину прочности на сдвиг  $\tau_c$ , в значительной степени зависящей от модуля упругости межфазного слоя  $E_i$  [98]. Тем не менее значения прочности границы раздела, полученные в различных испытаниях, часто различаются, и даже результаты одного типа испытаний имеют большой разброс. К тому же анализ экспериментальных данных о свойствах поверхности раздела основан на упрощённых моделях [101].

Одним из показателей межфазной адгезии в композите является IFSS (прочность при межфазном сдвиге). Для её измерения используют микроиндентирование (вдавливание), а в последнее время – наноиндентирование [102, 103]. Микро- и наноиндентирование в основном одинаковы, различия заключаются в размере наконечника индентора и чувствительности измерительной системы. Существо метода состоит в использовании индентора, которым толкают конец волокна в направлении его оси до тех пор, пока не произойдёт разрыв межфазной связи. Для успешного проведения этого испытания поперечный срез композита (перпендикулярный волокну) должен

быть слегка отполирован, а для испытания необходимо выбирать только те волокна, которые выровнены и строго перпендикулярны сечению. Кроме того, на результат тестирования влияет жёсткость волокна: при слабой его твёрдости индентор может вдавливаться, что нельзя рассматривать как деформацию межфазной границы.

Работа [101] служит иллюстрацией данного метода. Схема соответствующей кривой нагрузка-смещение ( $P-h$ ) приведена на рис. 16а. После начального участка, на котором нет полного контакта между индентором и волокном, на кривой нагрузка-смещение появляется линейный участок, определяющий жёсткость  $S_0$ , характеризующую упругую деформацию волокна и матрицы.

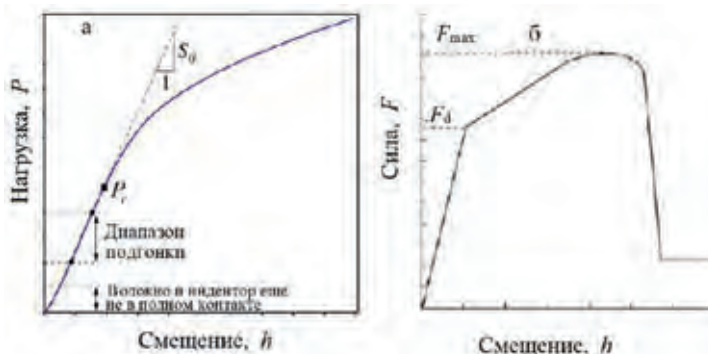


Рис. 16. Характерные кривые смещения волокна при силовом на него воздействии во время тестов на вдавливание (а) и вытягивание (б).

Согласно модели, полагающей, что нагрузка передаётся от матрицы к волокнам за счёт создания касательных напряжений на границе раздела волокно-матрица, прочность на сдвиг границы раздела  $\tau_c$  получают из критической нагрузки  $P_c$ , соответствующей началу распространения трещины [101].

$$\tau_c = \frac{nP_c}{2\pi r^2} \quad (13)$$

$$n = \frac{S_0}{\pi r E_f} \quad (14)$$

Здесь  $r$  – радиус волокна,  $P$  – приложенная нагрузка,  $E_f$  – модуль Юнга волокна,  $S_0 = dP/dh$ ; параметр  $n$  учитывает локальную объёмную долю волокна, то есть ограничение, налагаемое соседними волокнами.

Эксперимент со стеклопластиками [101] показал, что  $\tau_c$  тем больше, чем меньше радиус волокна и больше параметр  $n$ , и составляет десятки МПа. Несомненным достоинством метода является возможность проведения теста в среде реального композита. Однако зависимость от близости и конфигурации соседних волокон делает оценку критерия разрушения достаточно произвольной.

При испытании на вытягивание (pull-out) одиночного волокна, включённого в матрицу перпендикулярно поверхности (рис. 16б), процесс

межфазного разъединения можно разделить на четыре стадии: 1) линейная зависимость усилия вытягивания от смещения до начала отсоединения ( $F_d$ ); 2) устойчивое распространение трещин с трением; 3) распространение трещин достигает предела ( $F_{\max}$ ) и вся межфазная поверхность расслаивается, 4) фрикционное скольжение по поверхности волокна. Сила, необходимая для его извлечения, позволяет оценить механические свойства межфазной границы [99, 104]:

$$\tau_c = \frac{F_{\max}}{2\pi r l}, \quad (15)$$

где  $l$  – вложенная длина волокна.

Параметр  $\tau_c$  важен для качественной оценки и сравнения межфазной прочности различных поверхностей. Однако рассматривать его как критерий межфазного разрушения можно с большой натяжкой, поскольку  $\tau_c$ , оценённый на основе простого анализа, не является константой, а уменьшается с увеличением  $l$ , возможно потому, что в рассчитанном значении IFSS недостаточно учитывается вклад в процесс отслоения межфазного трения, а также напряжения, действующие вблизи конца соединения, прежде всего – термические остаточные напряжения [99, 104]. Вместе с тем показано [99], что сравнение межфазного взаимодействия различных пар волокна-матрица возможно, если пользоваться зависимостью  $\tau_c = f(l/d)$ .

Этот метод модельный, поэтому сильно зависит от условий приготовления образцов и отличается довольно большим разбросом результатов. Тем не менее такой способ изучения межфазного взаимодействия в волокнистых композитах получил широкое распространение [99, 104] ещё и потому, что внешний вид вытянутого волокна даёт возможность определить характер разрушения – по границе или по матрице.

С. Kuttner и др. [105], используя метод вытягивания, изучали связь между покрытием стекловолокна сополимерами на основе полистирола и микромеханическими характеристиками композиционных материалов на основе эпоксидной смолы. Показано, что прочность на межфазный сдвиг может быть увеличена за счёт строения межфазного слоя даже для систем с изначально плохой адгезией. Так, толстые покрытия ( $> 40$  нм) ведут к снижению IFSS на 50 %. Высокая прочность на сдвиг наблюдается для тонких покрытий и низких плотностей прививки сополимера. Порядок величины  $\tau_c$  составляет 30÷50 МПа.

Вопрос о толщине межфазного слоя имеет самостоятельное значение. Так, при определении модуля упругости слоя методом вдавливания [106] оказалось, что при малой его толщине практически невозможно получить собственный межфазный модуль упругости из-за влияния соседних волокон. В то же время, если межфазная толщина большая, на расстоянии примерно 100 нм от наноиндентора, метод вдавливания отражает величину модуля межфазного слоя.

Наноиндентирование, наноцарапание, атомно-силовая микроскопия, рамановская спектроскопия и т. д. используются для характеристики межфазных свойств (химических, физических и механических). Эти методы дают возможность прямого количественного их измерения в реальных композитах [107, 108].

Наноиндентирование организуется как серия отпечатков глубиной 60 нм на протяжении ~400 нм от волокна. При этом отпечатки не должны соприкасаться и нарушать структуру образца. Типичный тест включает в себя цикл нагрузка-выдерживание-разгрузка. Соотношение нагрузка-глубина отпечатка даёт величину твёрдости материала,  $H$ , а степень восстановления отпечатка – модуль эластичности,  $E_r$ :

$$H = \frac{P_c}{A} = \frac{P_c}{24.5h_c^2}, \quad (16)$$

$$E_r = \frac{S\sqrt{\pi}}{2\beta\sqrt{A}}, \quad (17)$$

где  $A$  и  $h_c$  – площадь и глубина отпечатка,  $S = dP/dh$  – касательная к кривой разгрузки после максимальной нагрузки  $P_c$ ,  $\beta$  – геометрическая константа индентора.

Метод наноцарапания даёт возможность определить толщину межфазного слоя [109]. Под действием тангенциальной силы  $F$  и приложенной нагрузки  $W$  индентер своим острием царапает исследуемый образец композита на протяжении ~20 нм. Анализу подлежат зависимости силы  $F$ , или коэффициента трения  $\mu = F/W$ , и глубины царапины от её длины. Очевидно, что как наноиндентирование, так и наноцарапание требуют использования микроскопии в различных вариантах. При диаметре 9 мкм и объёмной доле стекловолокна  $v_f = 0.42$  первый метод показал толщину  $h$  межфазного слоя ~1 мкм, второй – от 0.8 до 1.5 мкм в зависимости от типа и концентрации силанового реагента, которым обрабатывали волокна [110].

Если принять во внимание соотношение (18), получается, что в этом случае объёмная доля межфазного слоя  $v_{in} \cong 0.20$ , то есть занимает около трети всей матрицы.

$$v_{in} = \frac{h}{r} \left(2 + \frac{h}{r}\right) v_f \cong 0.48 v_f \quad (18)$$

В различных эпоксидных углепластиках ширина межфазного слоя варьирует от 80 до 270 нм.

Особенность межфазных слоёв угле- и органопластиков состоит в том, что площадь поверхности волокна может быть намного больше его геометрического значения из-за наличия пор или трещин на поверхности, вследствие чего структура поверхности волокна может сильно отличаться от основной массы волокна [111]. Поэтому, строго говоря, толщина слоя будет зависеть от глубины проникновения компонентов связующего и аппретирующих реагентов внутрь волокон (скин-слой).

Одним из методов, который можно использовать для оценки размера скин-слоя волокна и его структурных характеристик, является обращённая газовая хроматография (ОХГ) [39, 112]. Такой подход даёт характеристику приповерхностного слоя: величина эффективной поверхности ( $a$ ) оценивает толщину скин-слоя. На рис. 17 представлена зависимость эффективной поверхности от температуры для арамидного волокна и волокна, обработанного эпоксидным связующим. Видно, что при температурах выше 333 К  $a$  растёт, то есть увеличивается глубина проникновения сорбата в объём во-



локна, формируется скин-слой. При 373 К он составляет ~1%, или 0.1 радиуса волокна. При относительно низком нанесении смолы (кривая 2) характер сорбции тот же, что и с чистым волокном (кривая 1).

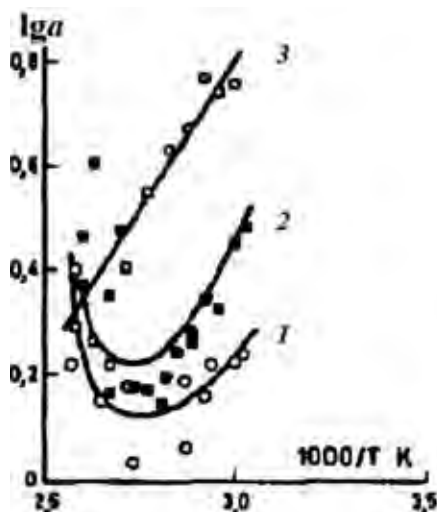


Рис. 17. Эффективная поверхность (а), измеренная ОГХ. Сорбат - ксилол, сорбент - арамидное волокно с нанесёнными 0 (1), 0.5 (2) и 3 (3) мас. % диглицидилового эфира диэтиленгликоля. Данные [111].

Ветви, растущие с понижением температуры, свидетельствуют о наличии процессов адсорбции и конденсации сорбата.

### 3.1.2. Модификация межфазного слоя

Межфазная связь между волокнами и полимерной матрицей зависит от свойств поверхности волокна, таких как шероховатость, пористость и функциональные группы, от химической структуры матрицы, от наличия дефектов (пустоты, низкая когезия). Следовательно, необходима модификация межфазного слоя с целью оптимизации его свойств. Анализ научно-технических достижений в этом направлении [113] дал основание для следующей классификации стратегических приёмов: (1) нанесение покрытия на волокна, (2) создание иерархически структурированных волокон с помощью наночастиц, (3) модификация поверхности волокна путём прививки полимера и (4) эффекты за счёт модификации матрицы.

#### 3.1.2.1. Покрытие

Проклейка (sizing) – это тонкое однородное покрытие, наносимое на поверхность волокон в процессе их производства для защиты во время манипуляций и обработки. Проклеивающий агент может изменять кажущуюся поверхностную энергию волокна, смачивающую способность и физико-химическое взаимодействие с матрицами. Его наличие в граничном слое меж-

ду волокном и матрицей играет важную роль в регулировании механических свойств композитов. В процессе изготовления композита эти проклеивающие смолы могут действовать как связующие агенты [114].

Хотя использование агентов проклейки для углеродных волокон привело к определённым успехам в улучшении межфазного взаимодействия, роль проклейки в формировании межфазной границы, особенно влияние химической структуры на межфазную адгезию, до конца не понята [115]. Как показали Z. Dai и др. [116], присутствие проклеивающего агента на поверхности углеродных волокон не содействует межфазному взаимодействию. Более того, удаление пролейки снижает кислотность поверхности, увеличивая прочность связи на границе раздела волокно – эпоксидная смола. Такие волокна имеют меньшую концентрацию активированных атомов углерода и более низкую полярную, но большую дисперсионную составляющую поверхностной энергии и более высокую прочность на межфазный сдвиг.

В то же время важным фактором является количество нанесённого на волокно покрытия. Так, в работе [117] установлено, что использование проклеивающих агентов эпоксидного типа, нанесённых на поверхность углеродных волокон в количестве 1.0, 0.7 и 0.3 мас. %, кардинально изменяет их поверхность. В первом случае наблюдаются неровности и даже комки агрегированной полимерной проклейки. В областях с агломерацией могут образовываться дефекты на поверхности углеродного волокна, что ведёт к неоднородному межфазному взаимодействию между матрицей и волокнами и снижает тем самым прочность композита. Вторая система демонстрирует наличие продольных полос, параллельных оси волокна, возникших в процессе производства. В третьем случае поверхность углеродных волокон чистая и гладкая. Поверхность волокон с наибольшим количеством проклеивающего агента отрицательно влияет на механическую связь, но с усиливает химическое взаимодействие. Гладкая поверхность волокон третьей системы способствует механическому связыванию, в то время как вторая проявляет промежуточное поведение с точки зрения физико-химического взаимодействия с матрицей. Таким образом, результаты показывают, что IFSS для эпоксидных углепластиков зависит не только от химической связи, но также от физического и адгезионного взаимодействия.

Составы проклеек для армирующих стекловолокон могут включать смазывающие агенты, антистатики, поверхностно-активные вещества и почти всегда содержат органические производные алкоксисилана, обычно рассматриваемые как связующие агенты. Однако эти многофункциональные молекулы выполняют множество функций, помимо простой связи волокон с матрицей.

Одной из проблем, требующих решения при разработке композитов с оптимальными характеристиками, является образование химической связи силанов со стекловолокном [118]. Силановые связующие агенты имеют структуру  $[X-Si(OR)_3]$ , где R – метильная или этильная группа. При обработке волокна водным замасливателем они гидролизуются до силанола, который может конденсироваться на волокнах с образованием силоксановой сетки. Последняя в свою очередь может ковалентно связываться с поверхностью волокна в результате реакции с поверхностными группами Si-OH. Группы X силана должны быть доступными для реакции с функциональными

группами связующего, что может привести к формированию прочного межфазного слоя. Большинство проклеек, рассчитанных на эпоксидные матрицы, содержат 3-аминопропилтриэтоксисилан (АПЭС) или  $\gamma$ -глицидоксипропилтриметоксисилан, в основном первый. С целью выяснения эффекта X-группы E. Feresenbet и др. [119] в качестве проклейки использовали растворы, содержащие смесь пропилтриметоксисилана и АПЭС. Оказалось, что независимо от состава на поверхности стекловолокон в результате получилась многослойная поверхность с неоднородной морфологией. Степень адгезии между стекловолокном и эпоксидной смолой зависит не только от типа связующего агента, но также и от состава смеси: по мере роста доли АПЭС полярность поверхности волокна и межфазная связь между волокном и матрицей увеличивалась, а режим разрушения изменялся. В случае стеклопластика с покрытием, содержащим только АПЭС, в дополнение к разрывам вдоль оси волокна в межфазной области в матрице образовывались трещины, перпендикулярные оси волокна.

Внешняя поверхность арамидных волокон гладкая, и отсутствуют химические группы, которые позволили бы создать прочную связь с матрицей. Следовательно, без специальной обработки поверхности невозможно сформировать межфазный слой, необходимый для создания прочной и долговечной композитной структуры [120]. Широко используется плазменная обработка, при которой поверхность арамидного волокна бомбардируется высокоэнергетической плазмой, что увеличивает поверхностную энергию волокон и улучшает смачивание. Обработка плазмой создаёт на поверхности волокна физические связи с матрицей типа водородных и других слабых сил притяжения, таких как силы Ван-дер-Ваальса, а также увеличивает площадь поверхности из-за шероховатости, вызванной эффектом распыления [121]. Процесс химической активации обычно представляет собой кислотную обработку волокна. Аминные или карбоксильные группы на поверхности создают прочные химические связи между матрицей и волокнами. Для этого применяются реакции типа Фриделя-Крафтса, протекающие с макромолекулами арамида [122].

### 3.1.2.2. Покрытие с использованием наночастиц

В этой области был достигнут прогресс за счёт образования иерархической структуры и многофункциональности поверхности волокна. Повышенная шероховатость поверхности ведёт к механическому сцеплению волокон с матрицей, создавая прочный межфазный слой [123].

Химическое осаждение из паровой фазы (CVD) при высоком покрытии поверхности углеродных волокон обеспечило синтез и перпендикулярное выравнивание углеродных нанотрубок (УНТ) [124]. При этом выросла смачиваемость волокна связующим, а удельная поверхность увеличилась с 22.7 до 60.2 м<sup>2</sup>/г. В работе [125] для улучшения межфазной адгезии между эпоксидной матрицей и наночастицами (НЧ) оксида графена (ОГ) последние были химически модифицированы циануровой кислотой и диэтилентриамином. Функционализированный ОГ равномерно распределился по поверхности волокон. Оптимальной является концентрация 1.0 мас. % функционализированного ОГ в приклеивающих слоях углепластика. В ре-

зультате было получено значительное увеличение прочности на межфазный и на межслойный сдвиг (на 104 и 100 %).

В работе [126] показано, что многообещающим методом нанесения УНТ на стеклоткани является электрофоретическое осаждение. W. Chen и др. [127] предложили обрабатывать кевларовые волокна раствором, состоящим из гексаметилендиизоцианата, 1,4-диазабициклооктана и толуола, что позволило ввести аминогруппы, с которыми реагировали УНТ, функционализированные СОСl. После прививки УНТ межфазная прочность органокомполита выросла с 37.5 до 49.1 МПа.

### 3.1.2.3. Прививка

Наличие реакционноспособных групп на поверхности волокон позволяет использовать их для введения соответствующих макромолекул методом grafting-from, в котором используется полимеризация, инициируемая с поверхности присоединёнными инициирующими группами [128], или grafting-to [129], согласно которому полимерные молекулы реагируют своей концевой группой с функциональными группами, расположенными на поверхности исходных или предварительно функционализированных волокон. Последний подход продемонстрирован выше [104, 116, 127]. Вместе с тем в работе [104] вели также радикальную полимеризацию стирола на поверхности стекловолокна. Радикалы образованы в результате гомолитического расщепления при УФ-облучении функциональных групп -SH, полученных при обработке волокна (3-меркаптопропил)-триметоксисилоном.

L. Xu и др. [130] облучением электронным пучком волокна Кевлар провели генерацию радикалов. Было показано, что их концентрация растёт с увеличением поглощённой дозы, но уменьшается при подъёме температуры. Последующей полимеризацией акриловой кислоты модифицировали межфазный слой. В статье [131] изложены результаты применения сверхкритического СО<sub>2</sub> для инициирования химической реакции 1,4-дихлорбутана как на поверхности, так и внутри арамидных волокон. При этом IFSS увеличилась с 51 до 64 МПа за счёт повышенной шероховатости и поверхностной энергии, которая выросла с 34 до 45 кДж/м<sup>2</sup>.

S.H. Deng и др. [132] привили поли(*n*-бутилакрилат)-*b*-поли(глицидилметакрилат) к углеродным волокнам, которые предварительно были окислены азотной кислотой, а затем обработаны тионилхлоридом. Блок бутилакрилата на поверхности волокна образует пластичный промежуточный слой с низкой  $T_g$  и плохой совместимостью с блоком глицидилметакрилата и эпоксидной матрицей. Сегменты цепи акрилата улучшают пластическую деформацию межфазной области. Прививка снижает работу выдергивания волокна из эпоксидной матрицы.

Состав и микроструктура матрицы могут сильно влиять на межфазный слой [112], следовательно, на свойства соответствующих композитов. Однако сама матрица в этом смысле является определяющим фактором. Трудно отделить одно от другого, поэтому в обсуждении этих вопросов немного смысла.

Вышеприведённые данные не более чем примеры, иллюстрирующие, но не исчерпывающие проблематику межфазного слоя.

### 3.2. Механические свойства

На свойства волокнистых композитов влияет множество факторов, в том числе свойство сырья, содержание, ориентация и прямолинейность волокна, пустоты, влажность, температура и производственные процессы. Из-за анизотропной и ламинарной структуры армированные волокном полимерные композиты проявляют сложное механическое поведение. Поглощение энергии играет решающую роль в механизмах меж- и внутрислойного разрушения, таких как расслоение, разрыв волокна и матрицы. Среди трёх составляющих – волокна, матрица и межфазный слой – последний играет важнейшую роль в определении эксплуатационных свойств композитов [133].

#### 3.2.1. Эффект межфазного слоя

Об особой роли межфазного слоя в процессах разрушения композитов, армированных волокном, сообщалось во многих исследованиях, причём в основном подчёркивалась его важность для рассеивания энергии, генерируемой при разрыве волокна [134]. Например, для достижения высокой жёсткости и прочности композита рекомендуется создать прочное соединение между волокном и матрицей, тогда как относительно слабое межфазное соединение обычно улучшает степень поглощения энергии при ударе. Указанные противоречивые тенденции показывают, что механизмы передачи напряжения и поглощения энергии в полимерных композитах совершенно различные.

Однако констатации этого совершенно недостаточно, и необходимо более подробное рассмотрение проблемы зарождения трещин в композите. Как показали исследования [108, 135], природа их зарождения в органокомпозитах связана со специфическими свойствами волокон, способных к пластической деформации и образованию жёсткого межфазного слоя в результате сорбционного взаимодействия с компонентами связующего. Именно эти воззрения лежат в основе метода оценки межфазного взаимодействия путём фрагментации волокон [136].

Если межфазный слой является частью композита с наименьшей деформационной способностью, трещина возникнет на межфазной границе. В образцах модельного композита, содержащих только одно волокно, деформация сопровождается образованием трещин, внутри которых волокно сохранится неразрушенным. Кроме того, первичные трещины, возникшие в межфазном слое, распространяются по спирали вдоль границы до определённых деформаций. Такую же форму имеют исходные трещины, если волокно обладает высокими пластичными свойствами (алюминиевая проволока, высокомодульное полиэтиленовое волокно). В то время, как в свободном состоянии эти волокна разрушаются исключительно за счёт образования и последующего разрыва единственной шейки, в композитных шейках в ходе деформации они накапливаются до определённого порогового значения. Это типично для композита: стабилизация шейки обусловлена как неоднородностью деформации волокна (локальное увеличение в области шейки и соответствующее уменьшение за её пределами), так и увели-

чением нормального напряжения на границе матрица – волокно в области шейки в результате всесторонней деформации матрицы из-за образования шейки. Последняя причина вызывает растрескивание на границе, особенно в области шейки, за счёт действия касательных напряжений зародившаяся трещина распространяется дальше по спирали. Волокно разрушается только на последующих стадиях деформации при сильном распространении трещин на межфазной границе [135].

Таким образом, межфазный слой является наиболее важным фактором зарождения трещин в органическом композите. Возможность пластической деформации волокна и разрушение межфазной границы взаимосвязаны: пластичность увеличивает локальные напряжения в межфазном слое, а разрушение последнего из-за избыточной жёсткости увеличивает возможность проявления пластичности волокна.

В углепластиках, как показано в работе [132], гибкий промежуточный слой может выдерживать большую наложенную деформацию и ослаблять концентрацию напряжений на границе раздела, что препятствует межфазному проскальзыванию и нарушению межфазной связи, а также эффективно увеличивает количество исходных точек повреждения материала. Кроме того, гибкая прослойка действует как ограничитель трещин, предотвращая распространение трещины по волокнам и тем самым продлевая путь распространения трещины. В результате растёт предельная деформация композита в целом.

### 3.2.2. Роль ориентации волокон

Однонаправленные волокнистые композиты в поперечном (трансверсальном) направлении характеризуются низкой жёсткостью и усталостной прочностью. Поэтому применяется намотка со сложной геометрией [47]. Нередко композит по структуре представляет собой ламинат – стопку слоёв композитных материалов, причём каждый слой может быть уложен с разной ориентацией [44, 57] и даже типа волокон [137].

В работе [138] эпоксидные композиты, армированные стекловолокном (~57 об. %), синтезированы по технологии вакуумной упаковки. Ламинаты тканого типа с продольно ( $0^\circ$ ) и поперечно ( $90^\circ$ ) однонаправленными (10 слоёв), а также двунаправленными (14 слоёв) стекловолокнами – ( $0^\circ/90^\circ$ ) и ( $45^\circ/45^\circ$ ) – подверглись испытаниям на прочность. Результаты представлены на рисунке 18 для растяжения (а), изгиба (б), сжатия (в) и межслойного сдвига (г). На рис. 18а показаны кривые растяжения для стеклопластиков с различными ориентациями волокон. Максимальный предел прочности ~700 МПа получен для продольной ориентации волокна ( $0^\circ$ ). При другой ориентации, то есть ( $90^\circ$ ) и ( $0^\circ/90^\circ$ ), прочность на разрыв снижается до ~200 МПа, а для ( $45^\circ/45^\circ$ ) менее 100 МПа. Соответствующие значения модуля Юнга 7.2, 5.5, 7.2 и 7.0 ГПа. Предельная деформация в первых трёх случаях около 2.5%, в последнем – растёт до ~20%.

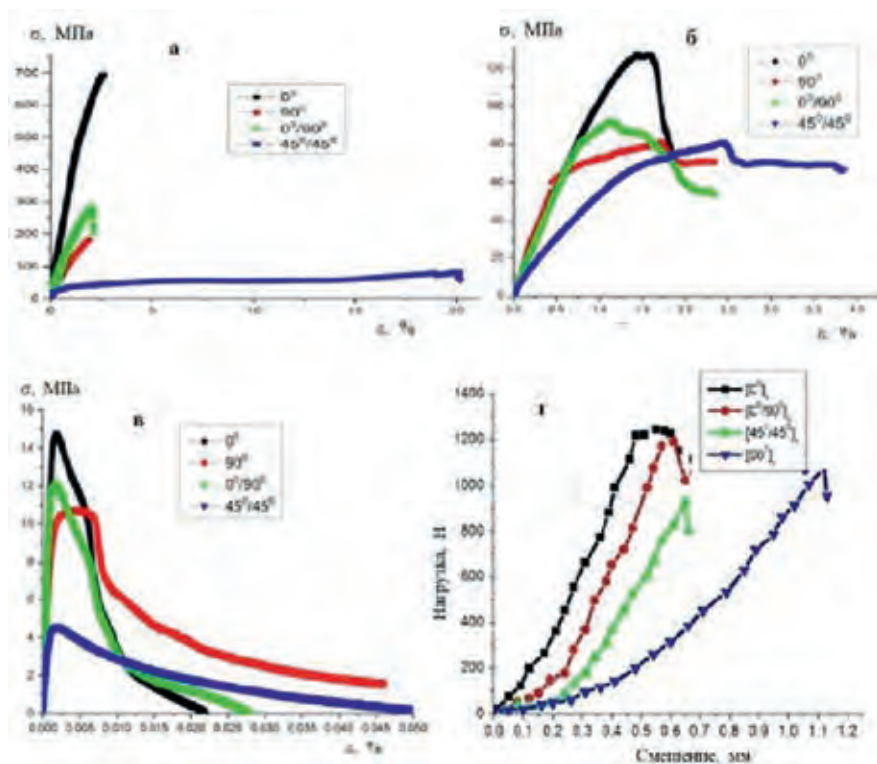


Рис. 18. Кривые деформации образцов композита на растяжение (а), изгиб (б), сжатие (в) и межслойный сдвиг (г) в зависимости от угла ориентации волокон в слоях ламината: 0°, 90°, 0°/90° и 45°/45°. Данные [138].

В случае образца композита с ориентацией 0° внешняя растягивающая нагрузка равномерно распределяется по всем волокнам и передаётся вдоль оси волокон, тогда как при другой ориентации (90° и 0°/90°) нагрузка приводит к отрыву от матрицы волокон, перпендикулярных направлению её приложения, и вызывает разрушение композита. Особая система с ориентацией 45°/45°. В этом случае, по-видимому, уже при низкой нагрузке, недостаточной для разрыва волокон, но не для их выдёргивания, последний процесс позволяет образцу деформироваться до высокой степени.

Такие представления объясняют экстремальную зависимость модуля Юнга композита от угла ориентации волокон с минимумом около 55°, полученную Н.В. Wang'ом и др. [139]: необходимо учитывать вклад выдёргивания волокна в механизм деформации, ничтожный при 0 и 90° и максимальный в точке минимума.

На рис. 18б показаны кривые деформации на изгиб в зависимости от угла ориентации волокон. Как видно, прочность (σ) увеличивается до некоторого значения деформации изгиба (ε<sub>m</sub>), затем падает. Максимальные величины σ<sub>m</sub> и соответствующие ε<sub>m</sub> приведены в табл. 9.

Таблица 9. Параметры кривых деформации на изгиб [138].

Свойство	(0°)	(90°)	(0°/90°)	(45°/45°)
$E$ , ГПа	9.6	4.7	8.4	6.0
$\sigma_m$ , МПа	130	80	90	80
$\varepsilon_m$ , %	1.5	1.8	1.2	2.5
$\varepsilon_{пр}$ , %	1.8	2.4	2.4	3.8

При изгибе образцы композитов подвергаются как растягивающим, так и сжимающим напряжениям, причём поперечная прочность составляет около 60÷80 % от продольной прочности [137]. Отсюда видимое сходство кривых деформации при изгибе и сжатии (рис. 18б и в). В то же время, как видно, система с ориентацией 45°/45° несёт в себе черты деформации разрыва (рис. 19а): минимальные значения  $E$  и  $\sigma_m$  и максимальное  $\varepsilon_{пр}$ .

На рис. 18г показаны типичные кривые зависимости нагрузки от смещения, полученные при испытании на межслоевой сдвиг. Образец (0°) выдерживает более высокую нагрузку, чем другие, хотя (0°/90°) и (45°/45°) показывают почти такие же максимальные нагрузки и форму кривых. Некоторое отличие образца (90°), возможно, указывает на то, что в этом тесте изгибающие и сжимающие нагрузки играют менее важную роль.

В сущности, на зависимости свойств композита от ориентации волокон основан эффективный метод, позволяющий армировать ламинаты препрега по всей толщине, – использование z-скрепок (z-pinning), действующих как тонкие гвозди, которые благодаря своей поперечной ориентации скрепляют слои ламината за счёт сочетания трения и адгезии [140].

Z-скрепки диаметром 0.2÷1.0 мм изготавливаются из высокопрочных материалов, таких как титановый сплав, сталь или углеродные волокна. Относительно небольшая доля z-скрепок (обычно от 0.5 до 4.0 об. %, что эквивалентно примерно 8÷70 скрепкам/см<sup>2</sup>), обеспечивает значительное повышение механических свойств композита и его устойчивости к повреждениям, и лишь в редких случаях их содержание бывает более высоким.

Микроструктура ламината изменяется при z-закреплении, что имеет как положительное, так и отрицательное воздействие на устойчивость к повреждениям и механические свойства. Одним из очевидных следствий является волнистость волокна около z-скрепки, возникающей из-за того, что волокна, очень тонкие по сравнению с z-скрепками, раздвигаются в процессе закрепления. Волнистость (угол отклонения и длина волны) растёт с увеличением объёмной доли скрепок безразлично, за счёт их числа или диаметра. Вместе с этим возникают вытянутые вдоль волокна зоны матрицы, что может снизить прочность на сжатие, способствуя микроизгибанию и перекручиванию волокон.

Z-закрепление вызывает набухание, снижающее объёмное содержание волокна, тогда как трёхмерное плетение и сшивание уплотняет препреги, что увеличивает объёмную долю волокон на несколько процентов. В то же время z-закрепление повышает стойкость к расслоению, а также в ламинатах с хрупкой матрицей преобразует процесс распространения трещин из нестабильного в стабильный [141].



### 3.2.3. Роль матрицы

Матрица призвана объединять несущие элементы композита с целью рассредоточения приложенной нагрузки по волокнам. Поэтому она должна быть достаточно жёсткой. Но это значит быть подверженной повреждениям при трансверсальном нагружении. Для противостояния последнему от матрицы требуется некоторая пластичность.

Созданию эпоксидных матриц, обладающих высокими показателями не только прочности и жёсткости, но также вязкости разрушения и стойкости к ударным нагрузкам, посвящено много исследований [92, 99, 104, 142–145]. Основным методом является модификация матриц небольшими количествами высокомолекулярных эластомеров [144]. Наряду с этим используются добавки микро- и наночастиц [123]. Но, как показано в [143] на примере адгезионного взаимодействия эпоксидной матрицы с армирующим волокном, из трёх типов модификаторов – активные разбавители, термопласты с жёсткой цепью и дисперсные наполнители – наиболее эффективными являются вторые.

Употребление полимеров как модификаторов обусловлено тем, что в отличие от низкомолекулярных агентов высокомолекулярные, взятые в разумной доле, не снижают модуль, но повышают прочность и трещиностойкость эпоксидных матриц [144]. Связано это с глобулизацией макромолекулярных добавок в процессе отверждения [146].

Таким образом, необходимо рассматривать две проблемы: 1 – кинетика и механизм глобулизации полимерной добавки и формирования микрофазной структуры в процессе отверждения матрицы; 2 – механизмы влияния глобулярной структуры матрицы на механические свойства композита.

#### 3.2.3.1. Формирование микрофазной структуры при отверждении матрицы

Эпоксидные полимеры, обладающие жёсткой структурой, часто модифицируют составами, содержащими каучук с низкой или высокой молекулярной массой, термопластичный полимер, масло и т. д. в количестве порядка 2÷50 мас. % относительно термореактивного материала. Этот компонент может изначально быть несмешиваемым или может разделяться по фазам в процессе отверждения (cure reaction-induced microphase separation, CRIMPS) [145–147]. Практически ведутся работы по модификации реактопластов (А) термопластами (В), например, эпоксидных полимеров – полисульфонами [148], полиэфирсульфонами, полиэфиримидами, поликарбонатом, полибутилентерефталатом, блоксополимерами [149] и т. п. В ходе изотермического отверждения рост молекулярной массы компонента А ведёт к уменьшению совместимости компонентов и в конечном счёте к фазовому распаду при достижении определённой глубины превращения. Для описания процессов CRIMPS обычно пользуются фазовыми диаграммами (рис. 19), которые отражают зависимость глубины превращения  $q$ , при которой начинается фазовое разделение, от концентрации  $\phi$  компонента В [147].

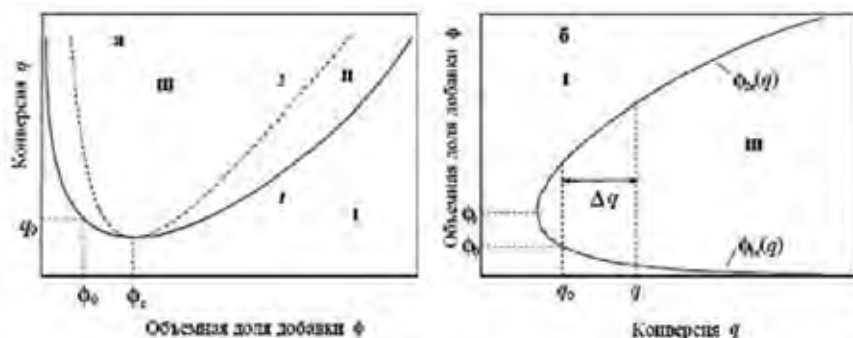


Рис. 19. Фазовая диаграмма отверждающейся системы (а): 1 – бинадаль, 2 – спинодаль, I – стабильная, II – метастабильная и III – нестабильная области. (б) Оси фазовой диаграммы поменяны местами, чтобы представить ветви бинадаль как функции глубины реакции. Данные [147].

При  $q \leq q_0$   $\phi_0$  относится к области стабильности I. Если реакция протекает достаточно медленно, практически уже при конверсии  $q_0$  система попадёт в область метастабильности II и может происходить спиновальный распад. В этом случае  $q_0$  – точка помутнения. Если же система при  $q > q_0$  или  $\phi > \phi_0$  сразу окажется в области III, то  $\phi(q)$  распадается и в предположении, что скорость фазового разделения существенно выше, чем скорость химической реакции, траектория фазового разделения на фазовой диаграмме в координатах «глубина превращения процесса отверждения  $q$  – объёмная доля модифицирующей добавки  $\phi$ » должна следовать ветвям бинадаль  $\phi_{1e}(q)$  и  $\phi_{2e}(q)$ , причём вторая ветвь,  $\phi_{2e}(q)$ , и есть (по составу) выпадающая фаза.

Если реакция протекает быстро, то диффузия не будет успевать устанавливать равновесное распределение компонент по образующимся фазам. В этом случае траектория отклонится от бинадаль фазовой диаграммы. В качестве меры отклонения может быть выбрана величина пересыщения  $\lambda$ , возникающего в системе из-за протекания процесса отверждения. В первом приближении  $\lambda = \tau_p/\tau_D$ , отношению характерных времён реакции и диффузии. Очевидно, что от степени пересыщения зависит механизм фазообразования. Как показано в работе [147], при  $\lambda \ll 1$  реализуется нуклеационный механизм, при  $\lambda \gg 1$  спиновальный распад или его комбинация с нуклеационным механизмом. Соответственно, от скорости реакции отверждения зависит морфология образующегося гетерофазного полимера и при определённых условиях полимодальное распределение частиц дисперсной фазы по размерам.

На рис. 20 показаны зависимости точки помутнения и точки геля от состава и температуры при отверждении ДГЭБА диметилбензиламином в присутствии поли(пропиленгликоль)-бис-толилениуретанэтиленакрилата),  $M_n = 2500$ . Как видно, реакционная система становится нестабильной намного раньше точки геля. Чем выше концентрация добавки, тем ниже точки помутнения и вязкость реакционной системы.

На поздней стадии микрофазового разделения происходит укрупнение и перераспределение образовавшихся частиц по размерам за счёт действия двух механизмов: Оствальдовского созревания («диффузионного поедания» мелких частиц крупными) и коалесценции. Эволюцию морфологии

реакционной системы наблюдали *in situ* методом оптической микроскопии [150]. Интенсивность коалесценции, которая возникает на поздней стадии разделения фаз, зависит от условий отверждения, состава системы и температуры. При этом установлено, что коэффициент диффузии блуждания в пространстве выбранных для наблюдения частиц составляет  $\sim 10^{-10}$  см<sup>2</sup>/с.

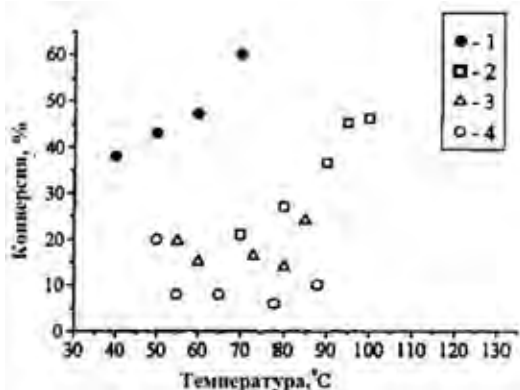


Рис. 20. Зависимости точки гелеобразования (1) и точки помутнения (2-4) от температуры и концентрации добавки, мас. %: 5 (2), 10 (3), 22 (4). Данные [150].

Их коалесценция приводит к изменению не только ширины функции распределения частиц по размерам, но и к трансформации унимодального распределения в бимодальное за счёт появления моды крупных частиц. Было показано, что окончательная морфология реакционной системы зависит от химического механизма процесса отверждения, в первую очередь от пути реакции отверждения – поликонденсации или полимеризации.

В работе [151] изучен процесс отверждения ДГЭБА 4,4'-ДАДС или 4,4'-метиленбис[3-хлор-2,6-диэтиланилином] в присутствии полиэфиримида. Было обнаружено, что механизмы разделения фаз в значительной степени зависят от начальной концентрации модификатора и от отношения скорости разделения фаз к скорости полимеризации. Экспериментальные результаты показали, что при концентрациях модификатора, близких к критической доле, система напрямую включается в нестабильную область даже при низкой скорости полимеризации, а разделение фаз происходит за счёт спиноподобного расслоения. С другой стороны, для некритических композиций гомогенный раствор медленно расслаивался по механизму зародышеобразования и роста.

А.Е. Чалых и др. [148] нашли, что процесс фазового распада полисульфона при отверждении эпоксидного олигомера ЭД-20 полиэтиленполиамином и триэтаноламинтитанатом протекает в два этапа. Первый реализуется на ранних стадиях отверждения и приводит к образованию макронеоднородной структуры, причём при большом содержании термопласта (более 10 мас. %) происходит уже на ранней стадии процесса, тогда как в смесях с небольшим содержанием полисульфона (~5 мас. %) – вблизи точки гелеобразования. Второй этап протекает после точки гелеобразования и состоит в том, что в макрофазе, образовавшейся на начальных стадиях и обогащённой полимерной добавкой, нарастает пересыщение, вызывающее вторичный фазовый распад.

### 3.2.3.2. Влияние микрофазной структуры на механические свойства отверждённой матрицы

Убедительно доказано, что двухфазная морфология значительно повышает трещиностойкость эпоксидной матрицы [143-145, 152]. В связи с этим возникает вопрос, какие конкретно параметры гетерофазной системы способствуют увеличению её пластичности и повышению вязкости разрушения [152]. Для ответа на этот вопрос нужно прежде всего знать, какие механизмы диссипации энергии действуют в модифицированных полимерах при различных условиях нагружения и какие из свойств гетерофазной системы доминируют в том или ином механизме упрочнения [144].

Для оценки трещиностойкости, или вязкости разрушения, в полимерах и композитах при статическом нагружении измеряют величину критической скорости высвобождения энергии деформации  $G_{1c}$  (кДж/м<sup>2</sup>) или критического коэффициента интенсивности напряжений в устье трещины  $K_{1c}$  (МПа·м<sup>1/2</sup>).

В качестве примера на рис. 21 приведены данные работы [153], в которой смесь трёхфункционального и бифункционального ароматических эпоксидных смол (80 к 20 мас. частей) отверждали ароматическим диамином в присутствии 13 мас. % двух простых полиэфирсульфонов, которые различались только концевыми группами.

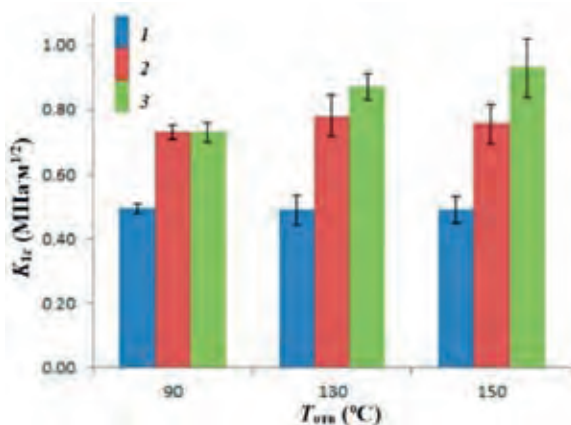


Рис. 21. Зависимость коэффициента интенсивности напряжений  $K_{1c}$  от температуры отверждения и типа полисульфона. 1 – без добавки, 2 – полимер с концевой феноксильной группой, 3 – без таковой. Данные [153].

При высокой величине  $T_g$  матрицы различались по морфологии микрофазы в зависимости от температуры отверждения и типа полисульфона. Соответственно получены разные значения трещиностойкости матрицы.

Среди основных механизмов диссипации энергии в модифицированных полимерах можно отметить следующие [144]: затупление трещины на частице; отклонение пути распространения трещины частицами; торможение фронта трещины частицами; стягивание берегов трещины частицами эластомера; кавитационное разрушение или отслоение частиц от матрицы

с образованием пор; вязкое раздувание пор в пластически деформированной области матрицы у вершины трещины; пластическая деформация матрицы, инициируемая частицами (однородная или неоднородная в форме полос сдвига, крейзов).

Для модифицированных эластомером композиций на основе хрупких матриц (ЭД-20/МФДА/ПДИ-3А или ЭД-20/МФДА/СКН-8) зависимость вязкости разрушения  $G_{1c}$  от концентрации определяется уровнем адгезии частица-матрица [144]. В случае хорошей адгезии вязкость системы значительно (на 50%) растёт при увеличении степени наполнения в диапазоне 0÷30%, поскольку реализуются механизмы торможения трещины на частице, затупления трещины на частице и стягивания берегов трещины частицами. В случае плохой адгезии при росте объёмной доли каучука наблюдается монотонное снижение  $G_{1c}$ . Однако резкое увеличение вязкости разрушения в модифицированной матрице не может быть объяснено только этими эффектами. Экспериментально наблюдалось усиление роли механизма разрушения за счёт пластического роста пор, которое выражалось в увеличении размеров зоны разрушения, так называемой зоны побеления (до 500 мкм), и размеров пор на поверхности разрушения.

Размер зоны побеления материала растёт пропорционально объёмной доле крупных частичек. Аналогично увеличивается вязкость разрушения полимерной системы. Введение эластомера, образующего дисперсную фазу в полимерной матрице, приводит к росту вязкости разрушения из-за увеличения объёма материала, пластически деформированного в форме полос сдвига, поскольку частицы эластомера являются эффективными концентраторами последних. Рост размера зоны разрушения связан с более ранним отслоением крупных частичек каучука и образованием пор у границы зоны пластичности. Роль мелких частиц в бимодальных системах заключается в продуцировании ими пластического течения в форме полос сдвига, необходимого для дальнейшего вязкого раздувания пор. Все факторы, способствующие повышению величины вязкости разрушения матрицы по пластичному механизму, увеличивают стойкость полимера к усталостным воздействиям [144].

В связи с этим важно понять, каковы требования к полимерным добавкам как упрочняющим агентам эпоксидных матриц, рассмотреть роль химической структуры термопласта, в том числе его концевых групп, морфологии материала и пластичности матрицы [152]. Данные работы [153], приведённые на рис. 21 и 22, служат убедительным свидетельством связи свойств композита с его структурой.

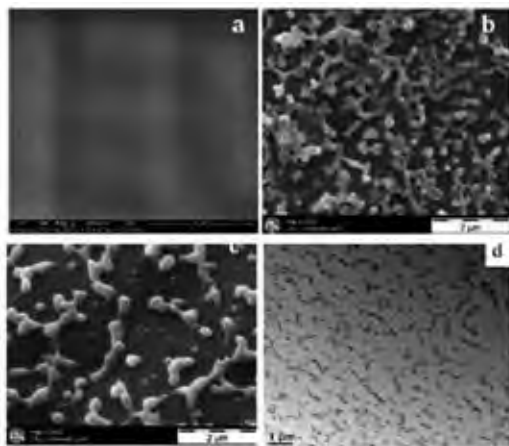


Рис. 22. Зависимость микрофазовой структуры от температуры отверждения и типа полисульфона. Температура, °C: 90 (a), 130 (b), 150 (c, d); (a,b,c) – полимер с концевой феноксильной группой, (d) – без таковой. Данные [153].

Как показано на рис. 22с и d, тип полисульфона сказывается на микрофазовой структуре, хотя заметного влияния на кинетику процесса отверждения не обнаружено. В обеих системах, отверждённых при 90°C, не доказан факт разделения фаз. При более высоких температурах в случае полисульфона без функциональной группы спинодальный распад ведёт к морфологии червеобразного типа со средней шириной доменов ~250 нм для отверждения при 130°C и ~400 нм при 150°C. Наличие концевых групп -ОН полимерной добавки, по-видимому, вызывает различие в механизме фазообразования, чему свидетельство узелковая морфология с доменами, средний диаметр которых составляет около 40÷50 нм для 130°C и ~150 нм для 150°C.

Обнаружено, что термопластические агенты, повышающие ударную вязкость, тем эффективнее, чем выше плотность сшивки [152].

Неоднократно доказано, например, [149, 154-156], что амфифильные блоксополимеры, которые самоорганизуются в мицеллярные структуры, эффективны в качестве нанодоменных упрочнителей эпоксидных матриц. Сополимеры состоят из блока, совместимого с эпоксидной смолой, и несовместяющегося блока. В эпоксидных смолах они самоорганизуются в чётко определённые микро- и наноструктуры в форме сферических или червеобразных мицелл в зависимости от молекулярной массы, длины блока и состава добавки.

### 3.2.3.3. Применение наночастиц

Наполнение полимеров НЧ, даже взятыми в низкой концентрации, придаёт получаемым нанокомпозитам уникальные свойства [157]. Следует ожидать аналогичный эффект в волокнистых композитах [123].

Действительно, в работе [158] различные НЧ, такие как коллоидный диоксид кремния, технический углерод и УНТ, были использованы для оптимизации эпоксидной матрицы армированного стекловолокном композита. Нанометровый размер позволил применять их в качестве армирующих

частиц в стеклопластиках, изготовленных методом литья. Во время отверждения было приложено электрическое поле, чтобы ориентировать нанонаполнители в z-направлении. Прочность на межслоевой сдвиг композитов, модифицированных НЧ, была значительно увеличена: максимум на 24.5 % (УНТ), минимально на 7.5 % (технический углерод), а вязкость разрушения увеличилась на 42 % при добавлении 0.3 мас. % УНТ.

А.К. Pathak и др. [159] рассмотрели методы усиления углепластиков с использованием графена для модификация связующего (рис. 23). Как видно, максимальные значения свойств: межслоевой прочности (ILSS), изгибных прочности ( $\sigma$ ) и модуля ( $E$ ) – приходятся на 0.3 мас. %. По мнению авторов, этот эффект может быть результатом усиления межфазного взаимодействия волокна с эпоксидной матрицей через оксид графена. Однако нужно учитывать его способность повышать трещиностойкость полимера [160]. Снижение эффективности с ростом концентрации НЧ обычно связывают с агрегацией последних. Сравнение стеклопластиков при одинаковой приложенной циклической нагрузке 220 МПа показало [161], что усталостная долговечность образцов с добавкой 0.1 мас. % графена и однослойных УНТ увеличилась примерно в три и двенадцать раз, соответственно. Высокая эффективность последних очевидна.

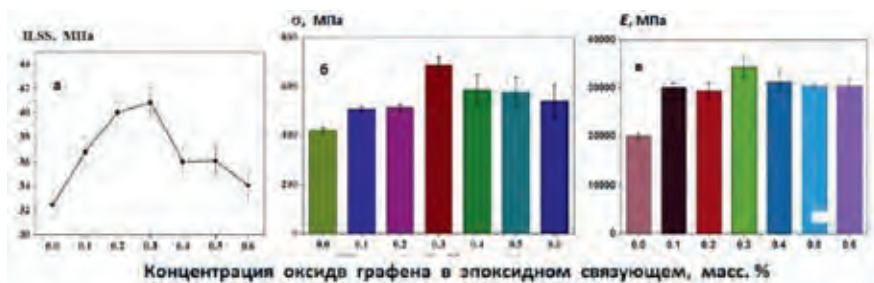


Рис. 23. Зависимость механических свойств углепластика от концентрации оксида графена: межфазная прочность на сдвиг (а), изгибные прочность (б) и модуль (в). Данные [159].

В работе [162] в связующее углепластика добавляли 1.5 мас. % многослойных УНТ, которые были ориентированы в поперечном направлении с помощью магнитного поля. Этому процессу способствовало добавление магнитных НЧ, которые в процессе отверждения прилипали к УНТ за счёт адсорбции. Такая процедура привела к значительному увеличению трансверсальной жёсткости углепластика (рис. 24).

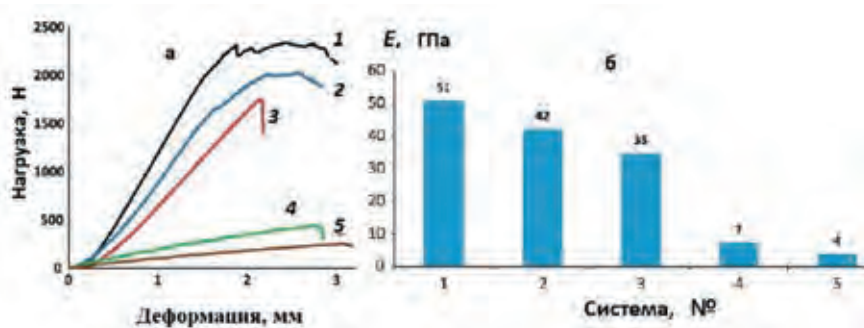


Рис. 24. Зависимость трансверсальных свойств углепластика (1–3) и матрицы (4, 5) от состава: кривые деформации (а), модуль (б). Углепластик с добавкой ориентированных УНТ (1), неориентированных УНТ (2), без добавки (3); матрица с добавкой УНТ (4), без добавки (5). Данные [162].

А.Э. Дворецкий и др. [163] предположили, что при изготовлении препрега с наномодифицированным связующим УНТ осаждаются в основном на поверхности жгутов углеродной ткани и образуют в межслоевом пространстве слой композита толщиной  $\sim 2$  мкм с содержанием УНТ  $\sim 0.5 \div 1$  мас. % вместо исходных 0.008 %. Авторы считают, что формированием именно такой структуры композита из чередующихся однонаправленных слоёв микроволокон и матов-прокладок из НЧ можно объяснить увеличение прочности межслоевого сдвига благодаря улучшению упруго-прочностных характеристик слоя связующего в зазоре между слоями волокон. Однако приведённые в обзоре [164] данные показывают, что в эпоксидных нанокompозитах порог перколяции находится в интервале  $10^{-3} \div 10^{-1}$  мас. %. Таким образом, нет нужды в допущении концентрирования УНТ в межфазном слое и запрете проникновения НЧ в межволоконное пространство.

В работе [165] показано, что среднее увеличение прочности и модуля упругости при изгибе углеродных тканых композитов при добавке 1.5 мас. % карбоксилированных многослойных УНТ повысились на 28 % и 19 %, соответственно. Кроме того, ударная вязкость выросла на 33 %. С помощью моделирования методом конечных элементов продемонстрировано, что при изгибе по оси доминируют волокна, а при изгибе поперёк оси доминирует матрица.

Диспергирование 0.5 мас. % фуллерена в матрице углепластика увеличило прочность на растяжение и сжатие всего лишь на  $2 \div 12$  %, зато вязкость межслоевого разрушения выросла примерно на 60 % [166]. Этот эффект обусловлен тем, что небольшое количество фуллерена ( $0.1 \div 1$  мас. %) увеличивает вязкость разрушения самой эпоксидной матрицы.

Такое же воздействие оказывает монтмориллонит (ММТ) [167]: вязкость межслоевого разрушения увеличивается на 85 % при введении в эпоксидную смолу 4 % НЧ, прочность на изгиб растёт на 38 % при добавке 2 % ММТ.

Для усиления межслоевой области эпоксидных стеклопластиков в работе [168] была использована смесь многослойных УНТ и ММТ при массовом соотношении 0.2:1. В результате прочность полученных композитов на межслоевой сдвиг, растяжение и изгиб улучшились на 31.0, 26.0 и 21.9 %, соответственно; модуль упругости увеличился на 23.6 %. Кроме того, работа



разрушения, полученная из кривых межслойного сдвига, была значительно увеличена, указывая на более сильное межфазное взаимодействие между волокном и матрицей, но также на синергетический эффект.

### 3.2.4. Самовосстановление композитов

Самовосстанавливающиеся (self-healing) полимеры и полимерные композиты, армированные волокном, обладают способностью к заживлению в ответ на повреждения, где бы и когда бы они ни возникали в материале [169–176]. В сущности, это «Альтернативный подход к 20 векам материаловедения» [169]. Самовосстановление в композитах реализуется двумя способами [171]: внешний (Extrinsic) и внутренний (Intrinsic). Первый использует высвобождение заживляющих веществ из контейнера (например, полых стеклянных трубок, капсул, микрососудов), который разрывается, когда трещина распространяется внутри материала, в то время как второй использует явления обратимой полимеризации или реакции межцепного обмена, которые запускаются под воздействием внешних факторов, таких как тепло, свет и т. д.

Пример первого подхода приведён в работе [172], в которой автономное самовосстановление межфазных повреждений в модельном однокомпонентном композитном материале достигается за счёт введения на границу раздела волокно – матрица капсул диаметром  $\sim 1.5$  мкм, заполненных дициклопентадиеновым заживляющим агентом, и катализатора Граббса (бис(три-циклогексилфосфин)бензилиденерутений(IV)дихлорид). Когда повреждение начинается на границе раздела, капсулы на поверхности волокна разрываются, и заживляющий агент высвобождается в плоскость трещины, где он контактирует с катализатором, инициирующим полимеризацию.

Второй подход связан с разработками нового поколения стекло- и углепластиков на основе разлагаемых термореактивных матриц, которые деполимеризуются в мягких условиях [173-176]. Легко перерабатываемые композиты на основе разлагаемых термореактивных связующих должны содержать различные контролируемые расщепляемые связи, такие как, например, сложноэфирные, ацетальные, дисульфидные, имеющие структуру гексагидротриазина и т. п. Проблема состоит в том, что пластику надлежит быть устойчивым в условиях эксплуатации, то есть введённые связи не должны бесконтрольно распадаться. Кроме того, при переработке или ремонте композитного материала арматура не должна заметно терять в свойствах. Работа А. Ruiz de Luzuriaga и др. [175] служит примером получения и применения углепластика с разлагаемой эпоксидной матрицей, синтезированной путём отверждения ДГЭБА 4-аминофенилдисульфидом.

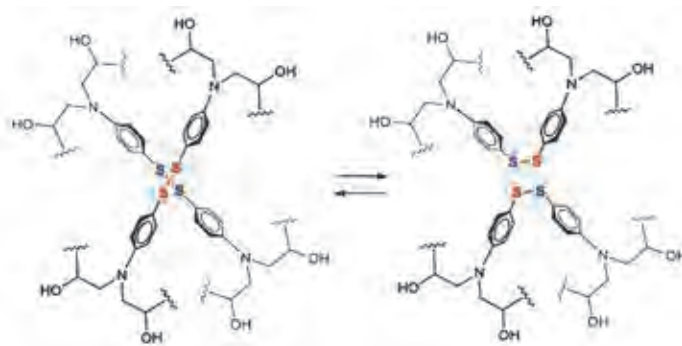


Схема 3. Обменная реакция в 4-аминофенилдисульфиде [175].

В качестве типичного примера восстановления композита приведём работу [176], в которой показано, что эпоксидный композит с дисульфидными связями может быть переработан в новые объёмные образцы горячим пресованием в течение 1 часа при 150°C и давлении 0.3 МПа. Этот процесс можно повторять несколько раз. Композит также поддаётся залечиванию. Как видно из рис. 25а и б, восстановленные композиты показывают даже немного повышенную по сравнению с исходным прочность на изгиб.

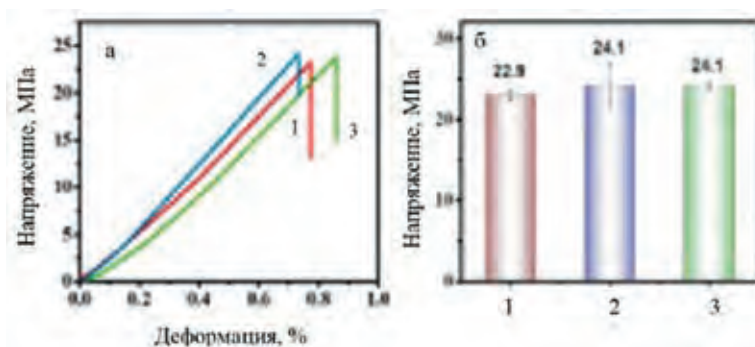


Рис. 25. Прочность на изгиб углепластика: кривые деформации (а) и прочность (б) исходного (1) и восстановленных образцов первого (2) и повторного (3) воздействия. Данные [176].

### 3.3. Термические свойства

Одним из ключевых свойств композитов является теплопроводность, к сожалению, недостаточно высокая для некоторых применений [177]. В работе [123] предложено использовать УНТ, электрофоретически нанесённые на тканое стекловолокно с целью улучшения свойств последнего. Поскольку стеклоткань не проводник, её закрепляли на стальной пластине и использовали в качестве отрицательного электрода, чтобы положительно заряженные НЧ могли к нему мигрировать. Другую стальную пластину использовали в качестве положительного электрода. Многослойные УНТ, внедряясь в стеклоткань, соединяют стекловолокна вместе, образуя токопроводящие пути. Более того, непрерывная и пористая сеть создаёт множество

проводящих каналов, так что теплопроводность композита значительно улучшается. По сравнению с чистым стеклопластиком теплопроводность композитов, обработанных УНТ в течение 3 минут, увеличилась при комнатной температуре и 77 К, соответственно, на 35.0 и 46.2 %. При длительности в 10 мин теплопроводность увеличилась на 55.4 и 61.9 %. Добавление углеродных НЧ в матрицу стеклопластика, в отличие от эпоксидных нанокompозитов [178], не показало значительного повышения термических свойств [179].

Напыление углеродных НЧ на волокна было использовано как простой метод для локального увеличения электрической проводимости и теплопроводности углепластика [180]: совместное применение УНТ и графеновых нанопластинок снизило удельное сопротивление композитов на четыре порядка и увеличило теплопроводность более чем в 7 раз. Как и в случае стеклопластиков, включение НЧ (на примере окиси графена) в матрицу углепластика в отношении термических свойств имеет минимальную эффективность [181].

Н. Nameed и др. [182] изучали влияние степени наполнения на свойства, в том числе термостойкость стеклопластика. Эпоксидная матрица содержала 10 мас. % добавки поли(стирол-*co*-акрилонитрила). На рис. 26 представлены кривые термогравиметрического анализа стеклопластика. Как видно, потеря веса при нагреве тем меньше, чем выше  $v_f$  – объёмная доля волокна. Даже учитывая уменьшение доли матрицы, можно сделать вывод о стабилизирующей роли стекловолокон: в таблице показан рост доли неразложившейся матрицы с увеличением  $v_f$ . Правда, эта тенденция сохраняется только при  $v_f \leq 0.4$ . Далее наблюдается снижение эффективности армирующего наполнителя.

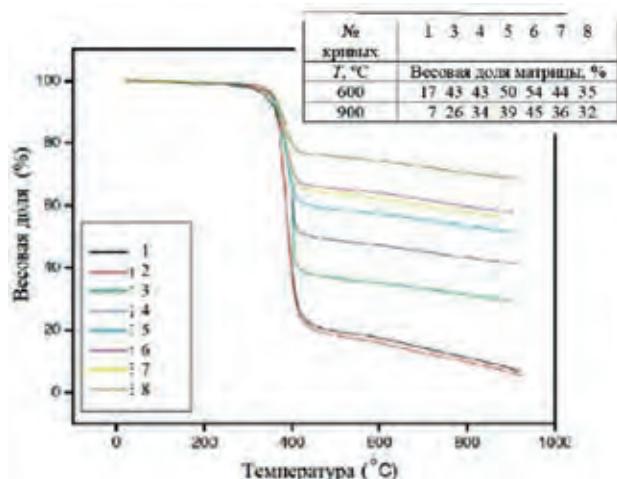


Рис. 26. Термогравиметрические кривые стеклопластика. Объёмная доля волокна,  $v_f$ : 0 (1, 2), 0.1 (3), 0.2 (4), 0.3 (5), 0.4 (6), 0.5 (7), 0.6 (8); 1 – эпоксидный полимер, 2 – то же с сополимерной добавкой. В таблице – доли неразложившейся матрицы. По данным [182].

По-видимому, это обусловлено уменьшением контактирующей с матрицей поверхности волокон из-за их агрегации, как происходит в случае дисперсных наполнителей [178].

### 3.4. Трибологические свойства

Минимальные затраты на изготовление, высокие жёсткость и твёрдость, защита от эрозии, способность выдерживать высокие температуры делают армированные волокном полимерные композиты подходящими для применения в узлах трения, например, в тормозах, шарнирных захватах, кранах, подшипниках качения, экскаваторах и т. д. [183, 184]. Трибологические качества материалов оценивают по величинам коэффициента трения (КОФ – coefficient of friction) и удельной скорости износа, как правило, их зависимости от приложенной нагрузки.

Н.К. Batra и др. [185] провели сравнительное исследование трибологических свойств композитов, армированных стеклянными, углеродными и арамидными волокнами. Результаты представлены на рис. 27.

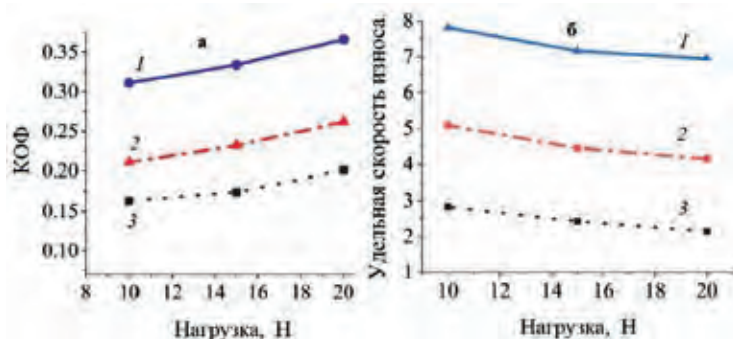


Рис. 27. Зависимости коэффициента трения (а) и удельной скорости износа (б) от нагрузки композитов, армированных стеклянными (1), арамидными (2) и углеродными (3) волокнами. Данные [185].

Естественно, обе трибологические характеристики зависят от нагрузки ( $H$ ) и типа волокна. Коэффициент трения, растущий с давлением, самый высокий для образца композита, армированного стекловолокном, и минимален для композита, армированного углеродными волокнами: при нагрузке 20 Н, соответственно, 0.361 и 0.201. Удельная скорость износа ( $w_s$ ) уменьшается с ростом нагрузки, но относительно типа волокна зависимость аналогичная: при 20 Н для стеклопластика  $6.94 \times 10^{-14} \text{ м}^3/\text{Н}\cdot\text{м}$  и углепластика  $2.14 \times 10^{-14} \text{ м}^3/\text{Н}\cdot\text{м}$ .

$$w_s = \frac{\Delta m}{lH\rho} \quad (19)$$

где  $l$ ,  $H$ ,  $\Delta m$  и  $\rho$  – расстояние скольжения, нагрузка, потеря массы и плотность изношенного материала, соответственно.

В предыдущей работе рассмотрены композиты на основе полиэфиримида. Результаты исследования трения показали [186], что в случае эпоксидной матрицы для стекловолокна износ больше, чем для углеродного волокна. Такие же данные получены в работе [187] и приведены в табл. 10.

Таблица 10. Зависимость трибологических характеристик от скорости трения при давлении 0.25 МПа [187]

Материал	Скорость, м/с	КОФ	$w_s \times 10^{15}$ , м <sup>3</sup> /Н·м
Стеклопластик	1	0.58	6.5
	3	0.58	15
	6	0.63	33
Углепластик	1	0.45	0.60
	3	0.38	0.80
	6	0.37	0.49

Включение в стеклопластики с эпоксидной матрицей микрочастиц Al, графита и SiC в значительной степени способствовало снижению трения и повышению износостойкости [188–191]. Композит, наполненный графитом, показал наиболее низкий коэффициент трения, что объясняется действием графита как твёрдого смазочного материала [189]. Механизмы смазки частицами можно кратко представить как образование трибоплёнки или эффект подшипников качения [192].

### Заключение

Во второй части рассмотрены волокнистые композиционные материалы с эпоксидной матрицей. Хотя главным элементом структуры армированных пластиков является однонаправленный слой, состоящий из параллельно ориентированных волокон, нитей, жгутов, лент или полотен, обсуждены все три составных компонента: волокнистые армирующие материалы, полимерные связующие (или матрицы) и фаза их раздела, поскольку они в разной степени и по своим механизмам определяют свойства композитов и их поведение при различных эксплуатационных воздействиях.

Обращено внимание на характерную особенность армированных пластиков – анизотропию их механических свойств, определяемую ориентацией волокон в матрице в одном или нескольких направлениях. Выбор ориентации обуславливается распределением напряжений в элементах конструкций. Это даёт возможность оптимизировать структуру материала и создавать конструкции с минимизированной материалоемкостью.

Полимерные армированные материалы рассмотрены как системы армирующих волокон, связанных между собой клеящей средой – полимерной матрицей. Поэтому для них особую роль играет прочность адгезионного взаимодействия матриц с весьма развитой поверхностью армирующих волокон. Не обойдены вниманием технологические вопросы пропитки и формирования композитов различными методами.

Широко представлены главные преимущества армированных пластиков – высокие упруго-прочностные характеристики. В меньшей степени затронуты их тепловые и трибологические свойства. И совсем не определены перспективные области использования волокнистых композитов, такие как ракетная и авиационно-космическая техника, транспорт, бронезащита

и спортивный инвентарь. В то же время по-прежнему весьма актуальны вопросы дальнейшего совершенствования свойств композитов – в первую очередь повышения их эксплуатационных характеристик [10, 143, 193].

Использование волокнистых композитов при изготовлении крупногабаритных изделий методом 3D печати имеет большие перспективы [194–196]. Действительно, предварительное выкладывание волокон существенно укрепляет формирующийся слой [197], а в принципе возможно и межслоевое связывание.

## Список литературы

1. *Rajak D.K., Pagar D.D., Menezes P.L., Linul E.* // *Polymers*. 2019. V. 11. No 10. P. 1667.
2. *Гутников С.И., Лазорьяк Б.И., Селезнев А.Н.* Стекланные волокна. М.: МГУ, 2010.
3. *Бартенев Г.М.* Строение и механические свойства неорганических стёкол. М.: Стройиздат, 1966.
4. *Jones F.R., Huff N.T.* The structure and properties of glass fibers. In: Ed. A.R. Bunsell. *Handbook of properties of textile and technical fibres*, 2018. P. 757.
5. *Арзомасов Б.Н.* Конструкционные материалы. М.: Машиностроение, 1990.
6. *Jones F.R.* Glass fibres. In: Ed. J.W. Hearle. *High-performance fibres*, Cambridge: Woodhead, 2001. P. 191.
7. Углеродные волокна и углекомполиты. Ред. Э. Фитцер. М.: Мир, 1991.
8. *Lavin J.G.* Carbon fibres. In: Ed. J.W. Hearle. *High-performance fibres*, Cambridge: Woodhead, 2001. P. 156.
9. *Frank E., Ingildeev D., Buchmeiser M.R.* High-performance PAN-based carbon fibers and their performance requirements. In: Ed. G. Bhat. *Structure and Properties of High-Performance Fibers*, 2017. P. 7.
10. *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.
11. *Monthieux M., Soutric F., Serin V.* // *Carbon*. 1997. V. 35. No 10-11. P. 1660.
12. *Li C., Xian G.* // *Mater.* 2019. V. 12. No 5. P. 724.
13. *De Greef N., Zhang L., Magrez A., Forró L., Locquet J.-P., Verpoest I., Seo J.W.* // *Diam. Relat. Mater.* 2015. V. 51. P. 39.
14. *Перепелкин К.Е.* Армирующие волокна и волокнистые полимерные композиты. Санкт-Петербург: Научные основы и технологии, 2009.
15. *Akato K., Bhat G.* High performance fibers from aramid polymers. In: Ed. G. Bhat. *Structure and Properties of High-Performance Fibers*, 2017. P. 245.
16. *Rebouillat S.* Aramids. In: Ed. J.W. Hearle. *High-performance fibres*, Cambridge: Woodhead, 2001. P. 23.
17. *Higashi F., Akiyama N., Ogata S.-I.* // *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* 1983. V. 21. No 3. P. 913.
18. *Preston J., Hofferbert W.L.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1979. V. 24. No 4. P. 1109.
19. *Ozawa S.* // *Polym. J. Japan.* 1987. V. 19. P. 199.
20. *Levchenko A.A., Antipov E.M., Plate' N.A., Stamm M.* // *Macromol. Sympos.* 1999. V. 146. P. 145.
21. *Papkov S.P.* // *Adv. Polym. Sci.* 1984. V. 59. P. 75.
22. *Цветков В.Н.* // *Высокомол. соед.* 1977. Т. 19. № 10. С. 2171.
23. *Flory P.J.* // *Proc. R. Soc. Ser. A.* 1956. V. 234. P. 60.
24. *Антипов Ю.В., Кульков А.А., Пименов Н.В.* // *Высокомол. соед.* С. 2016. Т. 58. № 1, С. 29.
25. *Перепелкин К.Е.* // *Рос. хим. журн.* 2002. Т. 46. № 1. С. 31.
26. *Naraguchi K., Kajiyama T., Takayanagi M.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1979. V. 23. No 3. P. 915.
27. *Перепелкин К.Е.* // *Хим. волокна.* 2005. № 4. С. 7.
28. *Zhang, Y., Huang, Y., He, J., Wu, L., & Xu, Z.* // *Compos. Interfac.* 2008. V. 15. No 6. P. 611.
29. *Hazarika, A., Deka, B. K., Kim, D., Kong, K., Park, Y.-B., & Park, H. W.* // *Compos. A.* 2015. V. 78. P. 284.
30. *Ly, M., Zheng, F., Wang, Q., Wang, T., & Liang, Y.* // *Tribol. Internat.* 2015. V. 92. P. 246.

31. Li S., Han K., Rong H., Li X., Yu M. // J. Appl. Polym Sci. 2013. V. 131. No 10. ID 40250.
32. Štěpánková M., Šašková J., Grégr J., Wiener J. // Chem. Listy. 2008. V. 102. No 4. P. 1515.
33. Haijuan, K., Peng, Y., Cuiqing, T., & Muhuo, Y. // RSC Adv. 2015. V. 5. No 72. P. 58916.
34. Deitzel J.M., McDaniel P., Gillespie J.W. High performance polyethylene fibers. In: Ed. G. Bhat. Structure and Properties of High-Performance Fibers, 2017. P. 167.
35. Van Dingenen J.L.J. Gel-spun high-performance polyethylene fibres. In: Ed. J.W. Hearle. High-performance fibres, Cambridge: Woodhead, 2001. P. 62.
36. Andrews J.M., Ward I.M. // J. Mater. Sci. 1970. V. 5. No 5. P. 411.
37. Чмель А., Валтонен А.И., Горикова И.А., Мирза А.В.. // Высокомол. соед. Б. 1991. Т. 33. № 7. С. 536.
38. Кузуб Л.И., Ефремова А.И., Распопова Е.Н., Свечникова О.С., Шут Н.И., Иржак В.И. // Высокомол. соед. Б. 1993. Т. 35. № 6. С. 308.
39. Распопова Е.Н., Иржак В.И. // Высокомол. соед. А. 1987. Т. 29. № 10. С. 2138.
40. Ефремова А.И., Кузуб Л.И., Лазоренко М.В., Иржак В.И., Шут Н.И. // Механика композит. материалов. 1988. № 6. С. 1001.
41. Ефремова А.И., Кузуб Л.И., Иржак В.И. // Механика композит. материалов. 1990. № 4. С. 736.
42. Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1990.
43. Малаховский С.С., Валуева М.И., Имамметдинов Э.Ш. // *Вопр. матер.* 2019. № 3. С. 116.
44. Luke S.S., Soares D., Marshall J.V., Shedd J., Keleş Ö. // Rapid Prototyp J. 2021. V. 27. No 7. P. 1346.
45. Куперман А.М. // Композ. нанострукт. 2010. № 1. С. 47.
46. Vargas R.E., Chapelle D., Perreux D., Delobelle B., Thiebaud F. // Compos. Struct. 2014. V. 116. P. 805.
47. Wendland B., Ramaswamy S., Schäfer J., Gries T. Three-dimensional composite manufacturing processes. In: Boisse P. (ed) Advances in composites manufacturing and process design. Cambridge: Woodhead Publishing, 2015. P. 131.
48. Fu J., Yun J., Jung Y. // J. Compos. Mater. 2016. V. 51. No 21. P. 2989.
49. Zhang L., Wang X., Pei J., Zhou Y. // J. Mater. Sci. 2020. V. 55. No 17. P. 7121.
50. Crosky A., Grant C., Kelly D., Legrand X., Pearce G. Fibre placement processes for composites manufacture. In: Boisse P. (ed) Advances in composites manufacturing and process design. Cambridge: Woodhead Publishing, 2015. P. 79.
51. Boon Y.D., Joshi S.C., Bhudolia S.K., Gohel G. // J. Compos. Sci. 2020. V. 4. No 2. P. 61.
52. Denkena B., Schmidt C., Völtzer K., Hocke T. // Compos. B. 2016. V. 97. P. 239.
53. Potter K., Ward C. Draping processes for composites manufacture. In: Boisse P. (ed) Advances in composites manufacturing and process design. Cambridge: Woodhead Publishing, 2015. P. 93.
54. Джавадян Э.А., Иванова Л.Л., Дудина Л.А., Куц П.П., Иржак В.И., Розенберг Б.А. // Механика композит. материалов. 1986. № 6. С. 1120.
55. Иржак В.И., Розенберг Б.А. // Механика композит. матер. 1985. № 4. С. 738.
56. Yan S., Zeizinger H., Merten C., Schmauder S. // Polym. Eng. Sci. 2021. V. 61. No 6. P. 1673.
57. Ramírez-Herrera C.A., Cruz-Cruz I., Jiménez-Cedeño I.H., Martínez-Romero O., Elías-Zúñiga A. // Polymers. 2021. V. 13. P. 1273.



58. *Vidil T., Tournilhac F., Musso S., Robisson A., Leibler L.* // Prog. Polym. Sci. 2016. V. 62. P. 126.
59. *Costa M.L., Botelho E.C., Rezende M.C.* // J. Mater. Sci. 2006. V. 41. No 13. P. 4349.
60. *Winter H.H.* // Progr. Colloid Polym. Sci. 1987. V. 75. P. 104.
61. *Sales R.C.M., Diniz M.F., Dutra R.C.L., Thim G.P., Dibbern-Brunelli D.* // J. Appl. Polym. Sci. 2010. V. 117. No 2. P. 664.
62. *Пономарёва Т.И., Джавадян Э.А., Альянова Е.Е., Иржак В.И., Розенберг Б.А.* // Механика композит. материалов. 1989. № 1. С. 92.
63. *Малкин А.Я., Култиухин С.Г.* Реокинетические закономерности структурирования (отверждения). В кн.: Реология в процессах образования и превращения полимеров. М.: Химия, 1985. С. 95.
64. *Пономарёва Т.И., Иванова Л.Л., Джавадян Э.А., Иржак В.И., Розенберг Б.А.* // Механика композит. материалов. 1986. № 5. С. 901.
65. *Ландау Л.Д., Лившиц Е.М.* Теория упругости. М., 1965.
66. *Пономарёва Т.И., Джавадян Э.А., Иржак В.И., Розенберг Б.А.* // Механика композит. материалов. 1988. № 2. С.347.
67. *Sabzevari S.M., Alavi-Soltani S., Minaie B.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2011. V. 106. No 3. P. 905.
68. *Patel A., Kravchenko O., Manas-Zloczower I.* // Polymers. 2018. V. 10. P. 125.
69. *Tziamtzi C.K., Chrissafis K.* // Polymer. 2021. V. 230. P. 124091.
70. *Mangialetto J., Verhelle R., Van Assche G., van den Brande N., van Mele B.* // Macromolecules. 2021. V. 54. No 1. P. 412.
71. *Gorovaya T.A., Korotkov V.N.* // Compos. A. 1996. V. 27. No 10. P. 953.
72. *Дудина Л.А., Анискина Т.А., Ефремова А.И., Золотухин С.П., Иржак В.И., Иванова Л.Л., Пономарёва Т.И., Штейнберг В.Г., Розенберг Б.А.* // Высокомогл. соед. Сер. Б, 1983, Т. 25, С. 594.
73. *Дудина Л.А., Алиев А.Д., Джавадян Э.А., Заспинок Г.С., Иванова Л.Л., Ильин М.И., Чалых А.Е., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С.* // Докл. АН СССР, 1981, Т. 257, № 3, С. 670.
74. *Анискина Т.А., Ефремова А.И., Золотухин С.П., Иванова Л.Л., Пономарёва Т.И., Штейнберг В.Г., Дудина Л.А., Иржак В.И., Розенберг Б. А.* // Механика композит. материалов. 1984. № 6. С. 1115.
75. *Гуревич Г.Н.* // Тр. Геофиз. ин-та АН СССР, 1953, No 21, С. 47.
76. *Глотова Ю.К., Бугаков И.И., Демидова И.И., Иржак В.И., Розенберг Б.А.* // Высокомогл. соед. Сер. А, 1983, Т. 25. № 9, С. 1938.
77. *Грищенко А.Е., Ручин А.Е., Королёва С.Г., Сказка В.С., Богданова Л.М., Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С.* // Докл. АН СССР. 1983. Т. 269. № 6. С. 1384.
78. *Богданова Л.М., Иржак В.И., Розенберг Б.А.* // Механика композит. материалов. 1984. № 4. С. 554.
79. *Богданова Л.М., Пономарёва Т.И., Иржак В.И., Розенберг Б.А.* // Высокомогл. соед. Сер. А, 1984, Т. 26. № 7, С. 1400.
80. *Александров В.Н., Богданова Л.М., Найдовская В.И., Тарасов А.И., Иржак В.И., Розенберг Б.А.* // Высокомогл. соед. Сер. Б, 1985, Т. 27. № 12, С. 914.
81. *Богданова Л.М., Грищенко А.Е., Иржак В.И., Николаев В.Я., Розенберг Б.А., Туров С.В.* // Высокомогл. соед. Сер. А, 1987, Т. 29. № 8, С. 1588.
82. *Rozenberg B.A., Irzhak V.I., Bogdanova L.M.* // Prog. Colloid Polym. Sci. 1988. V. 80. P. 187.
83. *Ростиаивили В.Г., Иржак В.И., Розенберг Б.А.* Стеклование полимеров. Л.: Химия, 1987.

84. *Egami T., Maeda K., Vitek V.* // *Phil. Mag.* 1980. V. 41A, № 6. P. 883.
85. *Srolowitz D., Maeda K., Vitek V., Egami T.* // *Phil. Mag.* 1981. V. 44A, № 4. P. 847.
86. *Mehdikhani M., Gorbatikh L., Verpoest I., Lomov S.V.* // *J. Compos. Mater.* 2018. V. 53. No 12. P. 1579.
87. *Душин М.И., Донецкий К.И., Караваев Р.Ю.* // *Труды ВИАМ.* 2016. № 6 (42). С. 68.
88. *Ledru Y., Bernhart G., Piquet R., Schmidt F., Michel L.* // *Compos. Sci. Technol.* 2010. V. 70. No 15. P. 2139.
89. *Kang M.* // *Compos. Sci. Technol.* 2000. V. 60. No 12-13. P. 2427.
90. *Bread J., Henzel Y., Trouch F., Gauvin R.* // *Polym. Compos.* 2003. V. 24. № 3. P. 409.
91. *Lee G.W., Lee K.J.* // *Polym. Polym. Compos.* 2003. V. 11. № 7. P. 563.
92. *Daniel I.M., Ishai O.* *Engineering mechanics of composite materials.* 2nd ed. New York: Oxford University Press, 2006.
93. *Dickson A.N., Ross K.-A., Dowling D.P.* // *Compos. Struct.* 2018. V. 206. P. 637.
94. *Agarwal B.D., Broutman L.J., Chandrashekhara K.* *Analysis and Performance of Fiber Composites.* 3-d Ed. Delhi: Wiley, 2015.
95. *Иржак В.И.* // *Высокомол. соед.* С. 2020. Т. 62. № 1. С. 51.
96. *Cech V., Palesch E., Lukes J.* // *Compos. Sci. Technol.* 2013. V. 83. P. 22.
97. *Zhang C., Gao J., Hankett J., Varanasi P., Kerobo C.O., Zhao S., Chen Z.* // *Langmuir.* 2021. V. 37. No 17. P. 5311.
98. *Jancar J.* // *J. Mater. Sci.* 2008. V. 43. No 20. P. 6747.
99. *Горбаткина Ю.А., Иванова-Мумжиева В.Г.* *Адгезия модифицированных эпоксидов к волокнам.* М.: Торус пресс, 2018.
100. *Drzal L.T., Herrera-Franco P.J.* *Measurement methods for fiber-matrix adhesion in composite materials.* In: *Adhesion Science and Engineering.* 2002. P. 605.
101. *Naya F., Molina-Aldareguía J.M., Lopes C.S., González C., LLorca J.* // *JOM.* 2016. V. 69. No 1. P. 13.
102. *Molina-Aldareguía J.M., Rodriguez M., González C., LLorca J.* // *Philos. Mag.* 2011. V. 91. No 7-9. P. 1293.
103. *Гуляев А.И.* // *Труды ВИАМ.* 2019. № 3(75). С. 68.
104. *Горбаткина Ю.А.* *Адгезионная прочность в системах полимер – волокно.* Москва: Химия, 1987.
105. *Kuttner C., Hanisch A., Schmalz H., Eder M., Schlaad H., Burgert I., Fery A.* // *ACS Appl. Mater. Interfac.* 2013. V. 5. No 7. P. 2469.
106. *Li Y., Li M., Gu Y., Zhang Z., Guan P.* // *Polym. Compos.* 2012. V. 33. No 8. P. 1387.
107. *Broughton W.R., Crocker L.E., Lodeiro M.J.,* *Characterising micro and nanoscale interfaces in advanced composites - a review.* Teddington, UK. National Physical Laboratory, 2006.
108. *Xu P., Feng T., Wang Y., Wang G., Wang H., Peng H., Qin F.* // *Compos. Commun.* 2021. V. 27. Article 100854.
109. *Schöneich M., Zamanzade M., Stommel M.* // *Compos. Sci. Technol.* 2015. V. 119. P. 100.
110. *Kim J.-K., Sham M.-L., Wu J.* // *Compos. A.* 2001. V. 32. No 5. P. 607.
111. *Иржак В.И., Кузуб Л.И.* // *Механ. композит. матер.* 1993. Т. 29. № 1. С. 10.
112. *Rebouillat S., Donnet J.B., Guo H., Wang T.K.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1998. V. 67. No 3. P. 487.
113. *Karger-Kocsis J., Mahmood H., Pegoretti A.* // *Prog. Mater. Sci.* 2015. V. 73. P. 1.
114. *Zhang R., Huang Y., Liu L., Tang Y., Su D., Xu L.* // *Mater. Design.* 2012. V. 33. P. 367.

115. Wu Q., Zhao R., Ma Q., Zhu J. // *Compos. Sci. Technol.* 2018. V. 163. P. 34.
116. Dai Z., Shi F., Zhang B., Li M., Zhang Z. // *Appl. Surf. Sci.* 2011. V. 257. No 15. P. 6980.
117. Mamalis D., Flanagan T., Ó Brádaigh C.M. // *Compos. A.* 2018. V. 110. P. 93.
118. Thomason J.L. // *Compos. A.* 2019. V. 127. Art. 105619.
119. Feresenbet E., Raghavan D., Holmes G.A. // *J. Adhes.* 2003. V. 79. No 7. P. 643.
120. Palola S., Vuorinen J., Noordermeer J.W.M., Sarlin E. // *Coat.* 2020. V. 10. No 6. P. 556.
121. Sun J., Yao L., Sun S., Qiu Y. // *Surf. Coat. Technol.* 2011. V. 205. P. 5312.
122. Liu T.-M., Zheng Y.-S., Hu J. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2010. V. 118. No 5. P. 2541.
123. Иржак В.И. // *Журн. физ. химии.* 2021. Т. 95. № 9. С. 1297.
124. Lv P., Feng Y., Zhang P., Chen H., Zhao N., Feng W. // *Carbon.* 2011. V. 49. No 14. P. 4665.
125. Ma L., Zhu Y., Feng P., Song G., Huang Y., Liu H., Guo Z. // *Compos. B.* 2019. V. 176. No 10. ID 107078.
126. Li J., Wu Z., Huang C., Li L. // *Compos. Sci. Technol.* 2014. V. 104. P. 81.
127. Chen W., Qian X.-M., He X.-Q., Liu Z.-Y., Liu J.-P. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2012. V. 123. No 4. P. 1983.
128. Rubio N., Au H., Leese H.S., Hu S., Clancy A.J., Shaffer M. S. P. // *Macromolecules.* 2017. V. 50. № 18. P. 7070.
129. Zdyrko B., Luzinov I. // *Macromol. Rapid. Commun.* 2011. V. 32. № 12. P. 859.
130. Xu L., Hu J., Ma H., Wu G. // *Radiat. Phys. Chem.* 2018. V. 145. P. 74.
131. Jia C., Yuan C., Ma Z., Du Y., Liu L., Huang Y. // *Mater.* 2019. V. 12. No 22. P. 3766.
132. Deng S.H., Zhou X.D., Zhu M.Q., Fan C.J., Lin Q.F. // *Expr. Polym. Lett.* 2013. V. 7. No 11. P. 925.
133. Chu J.-M., Claus B., Lim B.H., O'Brien D., Sun T., Fezzaa K., Chen W. // *J. Compos. Mater.* 2020. V. 54, No 4, P. 501.
134. Мухеев П.В., Горынин Г.Л., Борисова Л.П. // *Комп. иссл. модел.* 2020. Т. 12. № 3. С. 559
135. Иржак В.И., Кузуб Л.И., Никитина О.В., Розенберг Б.А., Ениколопан Н.С. // *ДАН СССР.* 1987. Т. 296. № 1. С. 147.
136. Guo F., Yan Y., Hong Y., Tian Z., Li Y. // *Compos Interfaces.* 2020 V. 27. No 2. P. 191.
137. Dong C., Davies I.J. // *Compos. B.* 2015. V. 72. P. 65.
138. Seshaiiah T., Vijaya Kumar Reddy K. // *J. Mech. Prod. Engin. Res. Devel.* 2018. V. 8. No 4. P. 379.
139. Wang H.W., Zhou H.W., Gui L.L., Ji H.W., Zhang X.C. // *Compos. B.* 2014. V. 56. P. 733.
140. Mouritz A.P. // *Compos. A.* 2007. V. 38. No 12. P. 2383.
141. Francesconi L., Aymerich F. // *Compos. A.* 2018. V. 114. P. 136.
142. *Heterophase Network Polymers. Synthesis, Characterization, and Properties.* Ed. B.A. Rozenberg, G.M. Sigalov. London: CRC Press, 2002.
143. Горбаткина Ю.А., Иванова-Мумжиева В.Г., Куперман А.М. // *Высокомогл. соед. А.* 2016. Т. 58. № 5. С. 439.
144. Козий В.В., Розенберг Б.А. // *Высокомогл. соед. А.* 1992. Т. 34. № 11. С. 3.
145. Williams, R.J.J., Rozenberg B.A., Pascault J.-P. // *Adv. Polym. Sci.* 1997. V. 38. P. 95.
146. Bogdanova L.M., Dzhavadyan E.A., Sigalov G.M., Rozenberg B.A. Cure Rate and CRIMPS Mechanism. In: *Heterophase Network Polymers. Synthesis, Characterization, and Properties.* Ed. B.A. Rozenberg, G.M. Sigalov. London: CRC Press, 2002. P. 119.

147. Розенберг Б.А. // Рос. хим. журн. 2001. Т. 45. № 5-6. С. 21.
148. Чалых А.Е., Герасимов В.К., Бухтеев А.Е., Шапагин А.В., Кудрякова Г.Х., Бранцева Т.В., Горбаткина Ю.А., Кербер М.Л. // Высокомол. соед. А. 2003. Т. 45. № 7. С. 1148.
149. George S.M., Puglia D., Kenny J.M., Parameswaranpillai J., Thomas S. // Indus. Engin. Chem. Res. 2014. V. 53. No 17. P. 6941.
150. Kuzub L.I., Komarov B.A., Irzhak V.I. // Intern. J. Polym. Mater. Polym. Biomater. 2001. V. 48. No 2. P. 225.
151. Girard-Reydet E., Sautereau H., Pascault J.-P., Keates P., Navard P., Thollet G., Vigier G. // Polymer. 1998. V. 39. No 11. P. 2269.
152. Hodgkin J.H., Simon G.P., Varley R.J. // Polym. Adv. Technol. 1998. V. 9. No 1. P. 3.
153. Rosetti Y., Alcouffe P., Pascault J.-P., Gérard J.-F., Lortie F. // Mater. 2018. V. 11. No 10. P. 1960.
154. Hydro R.M., Pearson R.A. // J. Polym. Sci. B. 2007. V. 45. No 12. P. 1470.
155. Liu J., Sue H.-J., Thompson Z.J., Bates F.S., Dettloff M., Jacob G., Pham H. // Macromolecules. 2008. V. 41. No 20. P. 7616.
156. Zhang H., Heng Z., Chen Y., Zou H., Liang M., Zeng Z. // J. Polym. Res. 2018. V. 25. No 4. Article 98.
157. Иржак Т.Ф., Иржак В.И. // Высокомол. соед. А. 2017. Т. 59. № 6. С. 485.
158. Wichmann M.H.G., Sumfleth J., Gojny F. H., Quaresimin M., Fiedler B., Schulte K. // Eng. Fract. Mech. 2006. V. 73. No 16. P. 2346.
159. Pathak A.K., Borah M., Gupta A., Yokozeki T., Dhakate S.R. // Compos. Sci. Technol. 2016. V. 135. P. 28.
160. 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.
161. Bourchak M., Algarni A., Khan A., Khashaba U. // Compos. Sci. Technol. 2018. V. 167. P. 164.
162. Aldajah S., Haik Y. // Mater. Design. 2012. V. 34. P. 379.
163. Дворецкий А.Э., Демичев В.И., Александров Н.Г., Шумов А.Е., Крестинин А.В. // Констр. композ. матер. 2017. № 3. С. 34
164. Chen Y., Pan F., Guo Z., Liu B., Zhang J. // J. Mech. Phys. Solid. 2015. V. 84. P. 395.
165. Soliman E., Kandil U., Taha M. // Materials. 2014. V. 7. No 6. P. 4640.
166. Ogasawara T., Ishida Y., Kasai T. // Compos. Sci. Technol. 2009. V. 69. No 11-12. P. 2002.
167. Xu Y., Hoa S.V. // Compos. Sci. Technol. 2008. V. 68. No 3-4. P. 854.
168. Zeng S., Shen M., Xue Y., Niu C., Zheng Y., Han Y., Tao W., Yang L. // Polym. Compos. 220. V. 41. No 2. P. 522.
169. Self-Healing Materials: An Alternative Approach to 20 Centuries of Materials Science. Springer Series in Materials Science, Ed. S. van der Zwaag. V. 100, 2007.
170. Wang C.H., Sidhu K., Yang T., Zhang J., Shanks R. // Compos. A. 2012. V. 43. No 3. P. 512.
171. Nagori I., Goud M., Rajput V. // Int. J. Tec. Innov. Mod. Eng. Sci. 2019. V. 5. No 5. P. 687.
172. Blaiszik B.J., Baginska M., White S.R., Sottos N.R. // Adv. Funct. Mater. 2010. V. 20. No 20. P. 3547.
173. Thomason J., Jenkins P., Yang L. // Fibers. 2016. V. 4. No 2. ID 18.
174. Wang B., Ma S., Yan S., Zhu J. // Green Chem. 2019. V. 21. P. 5781.
175. Ruiz de Luzuriaga A., Martin R., Markaide N., Rekond A., Cabañero G., Rodriguez J., Odriozola I. // Mater. Horiz. 2016. V. 3. No 3. P. 241.

176. *Chen L., Zhu S., Toendepi I., Jiang Q., Wei Y., Qiu Y., Liu W.* // *Polymers*. 2020. V. 12. P. 2375.
177. *Rafiee M., Nitzsche F., Laliberte J., Hind S., Robitaille F., Labrosse M.R.* // *Compos. B*. 2019. V. 164. P. 1.
178. *Irzhak V.I., Dzhardimalieva G.I., Uflyand I.E.* // *J. Polym. Res*. 2019. V. 26. No 9. Article 220.
179. *Rafiee M., Nitzsche F., Laliberte J., Thibault J., Labrosse M.R.* // *Polym. Compos*. 2019. V. 40. No S2. P. E1732.
180. *Li Y., Zhang H., Liu Y., Wang H., Huang Z., Peijs T., Bilotti E.* // *Compos. A*. 2018. V. 105. P. 9.
181. *Pathak A.K., Garg H., Singh M., Yokozeki T., Dhakate S.R.* // *J. Polym. Res*. 2019. V. 26. No 2. Article 23.
182. *Hameed N., Sreekumar P.A., Francis B., Yang W., Thomas S.* // *Compos. A*. 2007. V. 38. No 12. P. 2422.
183. *Kumar G.R., Vijayanandh R., Kamaludeen M.B., Balasubramanian S., Jagadeeshwaran P., Ramesh M.* // *Tribol. Ind*. 2020. V. 42. No 4. P. 608.
184. *Cheng B., Kortschot M.* // *J. Compos. Mater*. 2020. V. 54. No 28. P. 4535.
185. *Batra N.K., Dikshit I., Batra N.* // *J. Crit. Rev*. 2020. V. 7. No 19. P. 1812.
186. *Guermazi N., Haddar N., Elleuch K., Ayedi H.F.* // *Mater. Design*. 2014. V. 56. P. 714.
187. *Larsen T.Ø., Andersen T.L., Thorning B., Horsewell A., Vigild M.E.* // *Wear*. 2007. V. 262. No 7-8. P. 1013.
188. *Suresha B., Chandramohan G., Prakash J.N., Balusamy V., Sankaranarayanan K.* // *J. Miner. Mater. Charact. Engin*. 2006. V. 5. No1. P. 87.
189. *Suresha B., Chandramohan G., Renukappa N.M., Siddaramaiah.* // *J. Appl. Polym. Sci*. 2006. V. 103. No 4. P. 2472.
190. *Sarkar P., Modak N., Sahoo P.* // *Silicon*. 2017. V. 10. No 3. P. 715.
191. *Akshatha B.S., Gowda T.* // *Inter. J. Engin. Res. Technol*. 2015. V. 4. No 7. P. 282.
192. *Zhao J., Huang Y., He Y.* // *Friction*. 2021. V. 9. No 5. P. 891.
193. *Куперман А.М., Горбаткина Ю.А., Турусов Р.А.* // *Хим. физика*. 2012. Т. 31. № 8. С. 50.
194. *Che, Y., Ye L.* // *Compos. Sci. Technol*. 2021. V. 204. ID 108644.
195. *Hou Z., Tian X., Zheng Z., Zhang J., Zhe L., Li D., Polilov A.N.* // *Compos. B*. 2020. V. 189. ID 107893.
196. *Justo J., Távara L., García-Guzmán L., París F.* // *Compos. Struct*. 2018. V. 185. P. 537.
197. *He Q.H., Wang H.J., K.K. Fu, L. Ye.* // *Compos. Sci. Technol*. 2020. V. 191. ID 108077.

## Часть III. Эпоксидные нанокompозиты

### Глава 1. Нанонаполнители

Волокнистые наполнители, используемые в полимерных композитах для повышения их механических показателей, приводят к увеличению веса, хрупкости и непрозрачности материалов. Этим недостаткам лишены наночастицы (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 металлосодержащие (окислы, соли) НЧ. Кроме того, нужно учитывать их размерность. Когда все три измерения порядка нанометров, говорят об их изомерных НЧ. Более крупные рассматривают как трёхмерные НЧ. Мелкие размером порядка 1 нм (фуллерены, квантовые точки) относят к 0-мерным частицам. Нанотрубки, нановолокна или усы, когда два измерения имеют нанометровый масштаб, а третье много больше, образуя таким образом вытянутую структуру, являются одномерными НЧ. Расслоённый 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

К настоящему времени достигнуты значительные успехи в области синтеза и применения полимерных нанокompозитов (НК) на основе углеродных НЧ [4–6]. Распространёнными аллотропными модификациями углерода являются графит и алмаз. Но наиболее употребительны как наполнители в полимерных НК нанотрубки (УНТ) [7–9], нановолокна (УНВ) [10, 11], графен [12–15] и в меньшей степени фуллерены [16, 17]. Общим для них является состояние атомов углерода –  $sp^2$ , образующих гексагональную решётку. В отличие от этих НЧ наноалмазы (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 углеродных НЧ.

Таблица 1. Физические свойства различных углеродных НЧ [22].

Свойство	Углеродные НЧ			
	Графит	Алмаз	Фуллерен	ОСУНТ
Удельный вес (г/см <sup>3</sup> )	1.9–2.3	3.5	1.7	0.8
Электропроводность (См/см)	4000, 3.3*	10 <sup>-2</sup> –10 <sup>-15</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>2</sup> –10 <sup>6</sup>
Подвижность электронов (см <sup>2</sup> /(В·с))	2.0·10 <sup>4</sup>	1800	0.5–6	~10 <sup>5</sup>
Теплопроводность (Вт/(м·К))	298, 2.2	900–2320	0.4	6000
Коэффициент теплового расширения (К <sup>-1</sup> )	-1·10 <sup>-6</sup> 2.9·10 <sup>-5</sup>	(1~3)·10 <sup>-6</sup>	6.2·10 <sup>-5</sup>	Ничтожно мало
Теплостойкость на воздухе (°С)	450–650	<600	~600	>600

\*Первое число – вдоль слоёв, второе – поперёк.

### 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]. Получают УНТ несколькими способами [25, 26]: исторически первый [24] дуговой синтез, лазерный и некоторые другие методы испарения графита, пиролиз углеводородов, каталитическое выращивание путём разложения карбидов металлов и проч. Но в настоящее время все они вытеснены методами CVD (chemical vapor decomposition) – низкотемпературного (<800°С) химического осаждения из газовой фазы, поскольку таким приёмом можно контролировать ориентацию, выравнивание, длину нанотрубки, диаметр, чистоту и плотность УНТ [27, 28].

УНТ представляют собой регулярную сотовую структуру графеновых листов, свёрнутых в полый цилиндр, концы которого могут быть увенчаны полусферами фуллерена. Как впервые определил S. Iijima [24], шестичленные сотовые ячейки образованы углеродными атомами в sp<sup>2</sup>-гибридизации. Различают два вида УНТ: однослойные<sup>4</sup> (ОСУНТ) и многослойные (МСУНТ). Первые имеют диаметр 0.7÷3 нм. Диаметр вторых зависит от числа вставленных друг в друга цилиндров, связанных между собой 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  $\chi$  (длины к диаметру,  $l/d$ ) может иметь значение сотен и тысяч.

<sup>4</sup> В англоязычной литературе употребляется термин «одностенные» (single-wall carbon nanotubes).

По грубой оценке, [30] плотность ОСУНТ  $\sim 0.6$  г/см<sup>3</sup>, МСУНТ – лежит в пределах  $1 \div 2$  г/см<sup>3</sup> в зависимости от состава, преимущественно 1.3 г/см<sup>3</sup>. По сравнению с углеродными волокнами УНТ более рыхлые, а модуль и прочность у них выше (табл. 2).

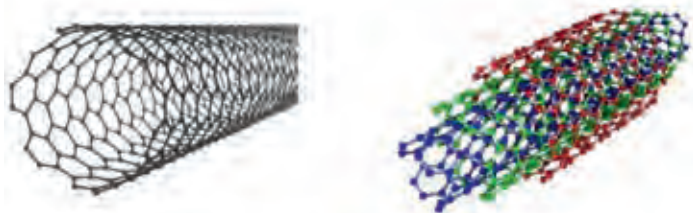


Рис. 1. Схематическое изображение ОСУНТ и МСУНТ.

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

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

При низких нагрузках УНТ ведут себя как упругие жёсткие материалы, однако при больших проявляются их пластические свойства [26, 29–31, 34, 35]. Возможность больших деформаций обусловлена структурными перестройками. Вначале это образование дефектов на поверхности в результате превращения четырёх шестичленных циклов в два пяти- и два семичленных, их накопление и дальнейшие перегруппировки такого типа. Уже вследствие этого происходит деформирование УНТ. Рост нагрузки ведёт 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. Всё это объясняет большую величину предельной деформации и, соответственно, прочности УНТ.



Электронные, следовательно, и электропроводящие свойства УНТ зависят от их хиральности<sup>5</sup>. Последняя возникает в процессе синтеза и характеризует способ сворачивания плоскости графена в цилиндр. В зависимости от угла наклона листа графена 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 решётки.

Предельные случаи имеют конфигурации зигзага и кресла. Хиральный угол  $\theta$  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.

$d = \frac{b\sqrt{3}}{2\pi}\sqrt{3n^2 + mn + m^2}$ ,  $b$  – длина С–С-связи (0.142 нм). Структура зигзага полностью симметричная (нулевая спиральность), кресла – спиральная под углом  $30^\circ$  (рис. 2).

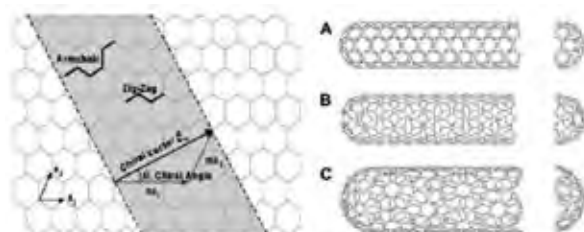


Рис. 2. Схематическое изображение, показывающее, как гексагональный лист графена сворачивают для формирования УНТ с различной хиральностью (А: кресло; В: зигзаг; С: хираль). Данные [22].

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 НК определяется не столько свойствами УНТ, сколько контактами между ними.

Подобно металлам УНТ обладают высокими значениями теплоёмкости (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, галоидирование, присоединение свободных радикалов и ион-радикалов, реакции Дильса-Альдера

<sup>5</sup> Хиральность (др.-греч. χεῖρ – рука) – свойство молекулы не совмещаться в пространстве со своим зеркальным отражением.

и т. п. Ковалентная модификация поверхности УНТ в определённой 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  $\pi$ - $\pi$ -связей [38, 39], такого влияния практически не оказывает. Способность УНТ вступать в химические реакции открывает широкий простор для их модифицирования [9, 40, 41].

Известно, что любой из методов синтеза УНТ ведёт к образованию их в виде агломератов. Диспергирование частиц наполнителя является важной задачей, поскольку обычно считается, что лучшая дисперсия даёт 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 агрегации [20, 42]. Первую задачу решают, используя в качестве механического воздействия ультразвуковые генераторы [43] или скоростные мешалки [44]. Вторую – 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, роднят 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  $10 \pm 2$  нм и аспектным отношением 110 и 37 были получены значения  $[\eta]$  100 и 48 мл/г. При более высоких концентрациях вязкость резко растёт, 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.

## Эпоксидные полимеры и композиты с эпоксидной матрицей

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

Таблица 3. Критические концентрации формирования сетки зацеплений УНТ

Полимерная матрица	Тип УНТ	Параметры УНТ		$\varphi_k$ , % 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 наравне 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  $\varphi_k$  с 2.5 до 1.5 вес. %.

Температурная зависимость величины  $\varphi_k$  (табл. 3, строки 3÷5) свидетельствует, по-видимому, о частичной агрегации последних, степень которой падает с температурой. Аналогичную закономерность обнаружили авторы работы [58].

В интервале концентраций УНТ 0.5÷2% в поликарбонате [55] тангенс угла потерь  $\text{tg}\delta$  перестаёт зависеть от частоты [60], что в полимерных системах служит признаком обратимого или необратимого гелеобразования [61, 62]. Таким образом, критическую концентрацию (табл. 3, строка 6) с полным основанием можно связать с формированием флуктуационной сетки.

Динамические испытания водных растворов МСУНТ (диаметр  $11\pm 3$ , длина  $910\pm 650$  нм) в интервале концентраций 0.4÷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  $\varphi$  растёт по степенному закону:

$$G' = 621\varphi^{2.6}$$

$$G'' = 122\varphi^{2.4}$$

Связь градиента скорости сдвига  $du/dy$  с напряжением  $\tau$  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 учётом ани-

зодиаметрической формы частиц. При низкой концентрации в сдвиговом течении последние ориентируются, понижая вязкость, как это показано на примере расплава полипропилена, наполненного УНТ [65]. Повышение концентрации ведёт к росту вязкости вследствие формирования лабильной сетки [66], которую характеризуют зависящие от концентрации  $\phi$  модуль сдвига  $k$  и напряжение её распада  $\sigma$ :  $k \propto \phi^{7.1}$ ,  $\sigma \propto \phi^{3.5}$ .

К сожалению, релаксационных данных по формированию сетки с участием УНТ крайне мало. Зато много результатов по порогу перколяции<sup>6</sup>, полученных путём измерения электропроводности (см. ниже, раздел 3.1.2). 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. 3). Следовательно, этим методом получают верхнюю оценку критической концентрации.

Приложение сдвигового напряжения, приводящего к ориентированию УНТ [65], повышает как величину  $\phi_c$  [57, 67, 68], так и порог перколяции [69]. Последний уменьшается при отжиге ориентированной системы [70].

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, 72]. Если продолжить аналогию с полимерами, то следует обратиться к работам Р. Flory [73], который предсказал возможность формирования в системах жесткоцепных и стержнеобразных макромолекул упорядоченных по ориентации структур, то есть фактически нематических жидких кристаллов. Критическую концентрацию  $\phi^*$  перехода от изотропного к локально упорядоченному состоянию в первом случае определяет параметр жёсткости  $f$ , равный доле гибких звеньев в цепи. Другими словами,  $f$  характеризует протяжённость прямолинейных участков. Во втором случае  $\phi^*$  зависит только от величины аспектного отношения  $\chi = l/d$ :

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

Действительно, изотропный водный раствор МСУНТ при концентрации выше 4.3 об. % расслаивается, образуя нематическую фазу [74]. Зародыши

<sup>6</sup> Теория перколяции исходит из того представления, что НЧ по мере роста их объёмной концентрации  $\phi$  собираются в кластеры всё большего размера и, достигнув некоторого значения  $\phi_c$ , образуют бесконечную структуру, так называемый перколяционный кластер. Величина  $\phi_c$  есть порог перколяции. См. раздел 3.1.2.

жидкокристаллического типа возникают при более низких концентрациях, определяемых вышеприведённым соотношением.

Серьёзным препятствием использования УНТ являются слишком большая сложность синтеза для производства крупномасштабных партий и высокая себестоимость. Компенсацией этого в определённой степени служат нановолокна или листы графена.

### 1.1.2. Нановолокна

Углеродные нановолокна (УНВ) представляют собой гибкие нити нанометрового размера (от 3 до 100 нм в диаметре и длиной  $1 \div 100$  мкм, aspect ratio порядка 100), состоящие из уложенных друг на друга слоёв графена с определённой ориентацией относительно оси волокна [10].

УНВ в основном синтезируют двумя способами [11]: методом каталитического осаждения из паровой фазы (CVD) и электропрядением. Первым путём получается так называемая турбостратная структура, причём, как правило, различают три структурных типа в соответствии с углом между слоями графена  $\gamma$  и осью роста, как показано на рисунке 3: трубчатый ( $\gamma = 0^\circ$ ), «рыбья кость» ( $0^\circ < \gamma < 90^\circ$ ) и пластинчатый ( $\gamma = 90^\circ$ ). Вид структуры определяется геометрическими формами металлических наночастиц (такими как Co, Fe, Ni) в качестве катализатора и исходным материалом синтеза – газообразным углеродом (CO или углеводородами) [75].

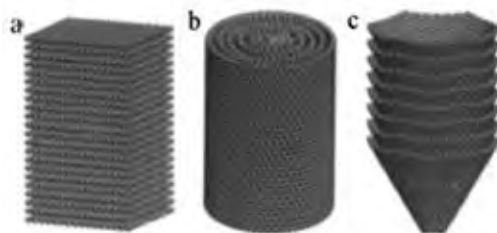


Рис. 3. Схематическое изображение структуры УНВ: а – пластинчатая, б – трубчатая, в – «рыбья кость». Данные [75].

УНВ структурно отличаются от УНТ, также синтезируемых методом CVD и содержащих полую сердцевину: как видно, последняя отсутствует в трубчатых УНВ, а другие состоят не из цилиндрических, а регулярно уложенных друг на друга по длине нити усечённых конических или плоских слоёв.

УНВ существенно отличаются от углеродных волокон (УВ) размером: не считая длины, диаметр последних составляет несколько микрометров. Турбостратная структура УНВ, произведённых способом электропрядения (electrospinning) [76], напоминает микроструктуру УВ: оба материала производятся с использованием полимерных прекурсоров формованием из раствора с последующей термической обработкой (см. выше, часть II, раздел 1.2).

УНВ демонстрируют свойства, присущие обычным УВ: высокие механические свойства (модуль до 700 ГПа, прочность до 12 ГПа) и электропроводность (порядка  $2.5 \times 10^6$  См/м параллельно и  $1 \times 10^4$  См/м перпендику-

лярно слоям графена) [10]. Кроме того, большое отношение поверхности к объёму делает их особенно полезными для применений, в которых важен контакт с окружающей средой. В частности, УНВ используют для сорбции и хранения таких газов, как  $H_2$ ,  $CO_2$  [10, 76].

### 1.1.3. 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 графит применяют как исходный материал для производства графена благодаря тому, что в природе доступно достаточное его количество 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 одиночный лист атомов углерода был получен путём микромеханического расщепления графита с последующей идентификацией и отбором монослоёв с использованием комбинации оптической микроскопии, сканирующей электронной микроскопии и атомно-силовой микроскопии. Эта новаторская работа<sup>7</sup> проложила путь к интенсивному росту исследования графена.

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

В настоящее время существует несколько методов получения графена, включая механическое отщепление слоёв от термически расширенного и/или интеркалированного графита, восстановление оксида графита (рис. 4) [86], химическое разложение углеводородов в газовой фазе с осаждением на подложке продукта (CVD) и т. д. [77]. Каждый из них имеет свои достоинства и недостатки [84]. Механическое расслоение даёт качественный продукт, правда, с невысоким выходом [88, 89]. Эти методы, включающие использование скотча для отслаивания слоёв графена от пиролитического графита (Scotch-Tape), остаются наиболее популярными и успешными для получения одного или нескольких слоёв графена [90]. Вместе с тем есть

<sup>7</sup> В работе принимали участие сотрудники ИПТМ РАН (Черноголовка).

мнение [84, 90, 91], что этот подход непригоден для крупномасштабного использования из-за низкого выхода графена.



Рис. 4. Схема получения графена из графита. Данные [84].

Различные отрасли промышленности занимаются производством графена и его производных в тоннах или сотнях тысяч квадратных метров плёнок, используя технологию CVD [85, 92–94]. Однако в этом случае образовавшиеся частицы графена сильно различаются по толщине, площади и форме. Ещё одним серьёзным 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 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 объёмах. 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 путём расщепления УНТ [96]. Это достигается химическими методами, включающими реакции, которые разрывают углерод-углеродные связи (к примеру,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{KMnO}_4$  в качестве окислителей); физико-химическими методами – встраиванием УНТ в полимерную матрицу с последующей обработкой плазмой Ar, интеркалированием и расслаиванием МСУНТ с использованием кислотной и последующей обработкой жидким  $\text{NH}_3$  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]. Опти-

мизация структуры композитов достигается путём функционализации НЧ. Графен может быть нековалентно функционализирован без искажения морфологической структуры путём образования  $\pi$ - $\pi$ -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 [107] или grafting-to [108]. 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 сначала 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]. Степень прививки 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 решётку с длиной связи 0.141 нм. Модуль Юнга и коэффициент Пуассона различных модификаций графена, согласно теоретическим расчётам [111], составляют 3.2÷5 ТПа и 0.15÷0.26. Плотность графена 0.77÷2 г/см<sup>3</sup>, площадь поверхности ~2600 м<sup>2</sup>/г [112]. Он имеет сверхвысокую подвижность носителей заряда (~2×10<sup>5</sup> см<sup>2</sup>/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 рассматривают как безмассовые частицы, которые движутся с эффективной скоростью ~10<sup>6</sup> м/с. Эта уникальная зонная структура делает 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 запрещённую зону в несколько сотен Мэв, нарушив симметрию между слоями. Трёхслойный 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. 5, *a, b*). Кроме этого, свою роль играют топологические (рис. 5, *c-e*) и химические дефекты.



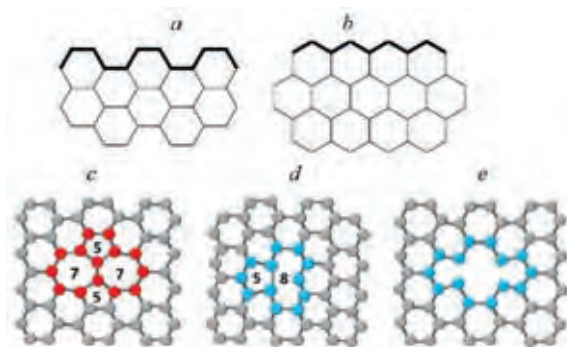


Рис. 5. Схематическое изображение структуры графена. Типы боковых краёв: кресло (*a*), зигзаг (*b*); типы топологических дефектов: Стоуна-Уэйлса (*c*), моновакансия (*d*), бивакансия (*e*). Данные [84, 85].

Графит является очень мягким материалом, со слоевой структурой. Эти графеновые слои находятся на расстоянии 0.337 нм, связи  $\pi$ -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, твёрдость, пористость, поверхностные эффекты и химическая реакционная способность [113].

Плотность натурального графита варьирует от 2.20 до 2.30 г/см<sup>3</sup>. Средние значения плотности для некоторых наиболее часто используемых сортов находятся между 1.40 и 1.78 г/см<sup>3</sup>. Значение удельной теплоёмкости  $c_p$  графита варьирует от 0.1723 при 300 К до 0.527 кал/г·К при 3000 К. Ряд других свойств приведён в табл. 4.

Таблица 4. Свойства кристаллического графита [112]

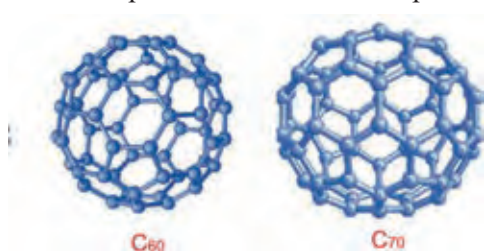
Свойство	Вдоль плоскости	Поперёк плоскости
Удельное сопротивление (мкОм·м)	0.40	60
Модуль упругости (ГПа)	1020	36
Предел прочности при растяжении (ГПа)	96	34
Теплопроводность (Вт/м·К)	2000	10
Тепловое расширение (1/°C)	$-0.5 \times 10^{-6}$	$27 \times 10^{-6}$

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

### 1.1.4. Фуллерены, наноалмазы и квантовые точки

Фуллерены [4, 6, 16, 17] представляют собой сферические структуры, в которых расположены атомы углерода в форме шестиугольников и 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 H.W. Kroto, R.E. Smalley и R.F. Curl 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 1.01 нм со средней длиной связи 0.144 нм, но связи между шестиугольниками и шестиугольниками немного короче (0.138 нм), чем между шестиугольниками и пятиугольниками (0.145 нм). Атомы углерода находятся в гибридизации  $sp^2$ .  $C_{60}$  плавится при температуре выше  $280^{\circ}\text{C}$ , имеет плотность  $1.72 \text{ г/см}^3$ , теплопроводность  $0.4 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$  и удельное сопротивление порядка  $10^{14} \text{ Ом}\cdot\text{м}$ .

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

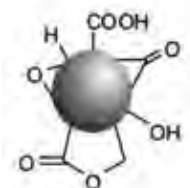
В отношении химических реакций фуллерены подобны УНТ и графену. Электрофильные двойные [6–6] связи легко реагируют с нуклеофилами и радикалами, которых фуллерен может поглотить довольно много. Нуклеофильное присоединение даёт, как правило, моноаддукты. Когда атом углерода  $C_{60}$  принимает участие 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 молекуле в некоторой степени к угловому напряжению).

Определённый интерес могут представлять молекулярные донорно-акцепторные комплексы с переносом заряда. Уникальной химической особенностью фуллеренов благодаря наличию сферической полости является образование металлофуллеренов, эндодральных 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  $4\div 6 \text{ нм}$  с достаточно узким распределением), демонстрируют уникальное сочетание химических, физико-химических (в частности, теплофи-

зических) и механических свойств [116–118]. Впервые их синтезировали К.В. Волков, В.В. Даниленко и В.И. Елин в 1963 г. путём разложения взрывоопасных смесей с отрицательным кислородным балансом в неокисляющей среде [119].

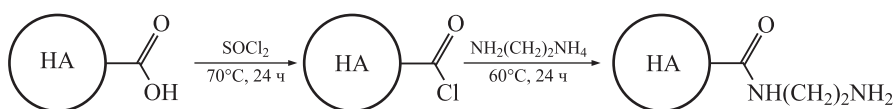
В алмазе [6, 18, 19, 117] атомы углерода находятся в  $sp^3$ -конфигурации, все связи являются сигма-связями, расположенными в тетраэдрической решётке с длинами, равными 0.154 нм. В случае детонационного алмаза на поверхности частиц обычно присутствуют кислородсодержащие группы, гидроксильные, карбоксильные, кетоны и т. п. Поверхность детонационного НА может быть, по меньшей мере, частично покрыта фрагментами графита. НА с адсорбированным водородом не образуется при детонационном синтезе, но является продуктом CVD-метода [117].



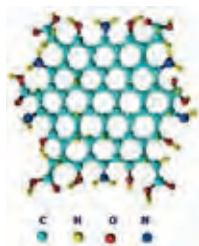
Для сохранения свойств алмаза применяют отжиг, который должен проходить при температуре ниже 800°C. Выше этого предела для частиц размером ~5 нм наблюдается значительная графитизация. Более крупные частицы выдерживают более высокие температуры; тем не менее на их поверхностях также образуются протяжённые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

Удельная поверхность порошкообразного НА составляет 400÷500 м<sup>2</sup>/г, удельная масса порядка 1 г/см<sup>3</sup> (ср. плотность алмазного ядра ~3 г/см<sup>3</sup>).

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 путём grafting-to, так и grafting-from [117, 118]. В частности, аминирование НА (схема) позволило при синтезе эпоксидного НК обойтись без специального отверждающего агента [120].



В последнее время всё большее внимание привлекают люминесцентные углеродные частицы (квантовые точки) [6, 20, 21, 121-124], которые получают путём 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, лёгкие 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 определённой формы, но фрагменты графена со-

держат, помимо гексагональных, дефектные участки, влияющие на люминесцентные свойства. Размер УКТ – несколько нанометров, молекулярная масса составляет от тысяч до десятков тысяч. На поверхности большое количество -ОН, -СООН, -NH<sub>2</sub> и других групп, которые обеспечивают, с одной стороны, хорошую растворимость в воде, с другой – возможность получения за счёт 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 (nano-clay), такие как монтмориллонит, лапонит, бентонит, вермикулит, каолинит, хлорит и т. д. Они существуют в виде листов толщиной от одного до нескольких нанометров и протяжённостью 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 счёт 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<sub>2</sub> – от 36 до 54, MgO – от 0.2 до 26, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – от 0.15 до 30, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – до 29, H<sub>2</sub>O – от 12 до 26. Кроме того, могут присутствовать окиси железа, хрома, никеля, меди, цинка, калия, кальция, натрия.

Структура ММТ в нанометровом масштабе представляет собой трёхслойные пакеты ~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. 6). На микронном уровне эти пакеты собраны в первичные частицы и обращены друг к другу одноимённо заряженными слоями кислородных 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 межслоевое пространство, вызывая его расширение, изменяющееся в широких пределах – от 0.96 нм (при отсутствии полярных молекул между элементарными слоями) до полного разделения пакетов.

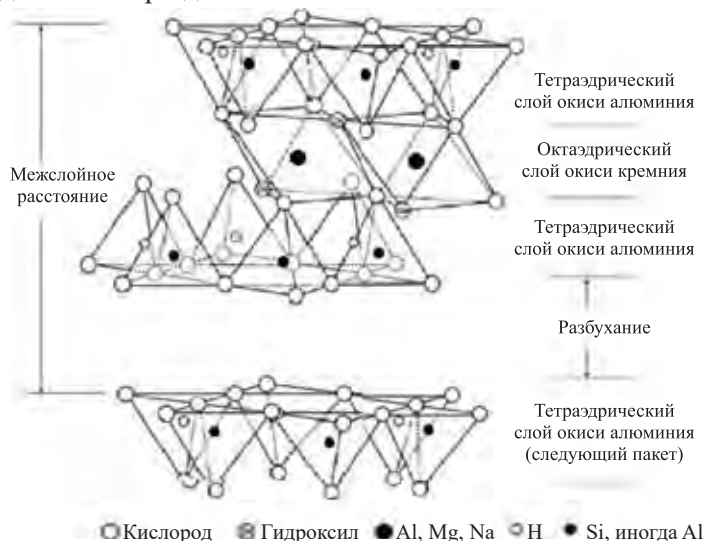


Рис. 6. Схематическое изображения ММТ. Данные [131].

В обычных условиях ММТ с натрием в качестве обменного катиона имеет один слой воды в межслоевом пространстве, при этом межплоскостное расстояние составляет  $\sim 1.25$  нм.

В ходе формирования НК пакеты должны быть расслоены, чтобы получить большую площадь контакта с матрицей (рис. 7). 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 гидроксиэтильная, полиоксиэтиленовая, бензильная, винильный радикал и другие.

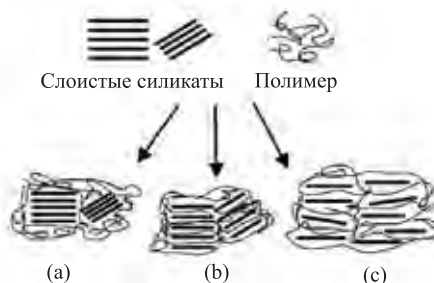


Рис. 7. Схема взаимодействия слоистых силикатов с полимерной матрицей: (а) разделение на фазы – образование микрокомпозита, (б) интеркалирование и (в) расслоение – образование нанокompозита. Данные [134].

Органомодификация ММТ решает сразу несколько проблем, связанных с совмещением глинистого минерала с полимерами: частично нарушает иерархическую структуру расположения нескольких десятков или даже сотен алюмосиликатных слоёв, увеличивает 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'-ДАДС и нашли, что его можно разбить на три этапа (рис. 8). 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 образуются ионные связи. С этой целью L. Yang и др. [137] использовали 2-(3,4-дигидроксифенил)этиламин, который был вовлечён в окислительную полимеризацию, и поверхность ММТ была покрыта полученным полимером. Расстояние между слоями увеличилось во время полимеризации.

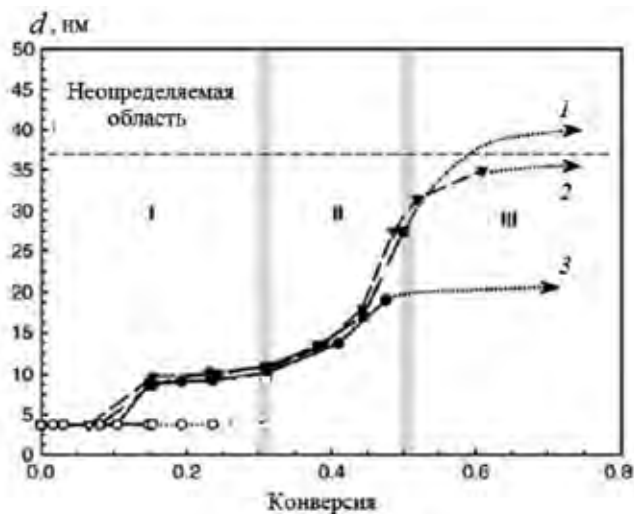


Рис. 8. Изменение расстояния  $d$  между пакетами ММТ в ходе изотермического отверждения ДГЭБА при 140 (1), 130 (2) и 120 (3) °C. Римскими цифрами обозначены этапы процесса расслоения. Стрелки указывают ожидаемую тенденцию расслоения. Данные [135].

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 К. Jlassi и др. [138] готовили эпоксидный нанокompозит на основе бентонита, который модифицировали путём ионного обмена дифениламин-4-диазонием.

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

### 1.2.1. Галлузитные нанотрубки.

Нанотрубчатые галлузиты природного происхождения представляют особый класс наполнителей для промышленно значимых полимеров [141–143]. Использование таких натуральных нанотрубок существенно улучшает свойства композитного материала. НК с галлузитными нанотрубками (ГНТ) обеспечивают 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 использовать каолинит вместо широко используемых ММТ из-за трудностей в производстве полимерно-ММТ нанокompозитов для промышленного применения.

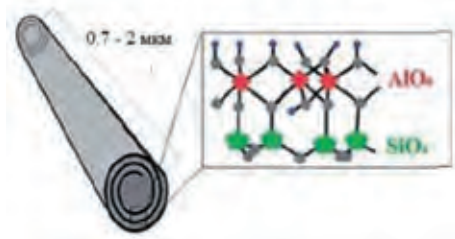


Рис. 9. Схематическое изображение ГНТ [133].

ГНТ представляет собой каолиновый лист, свёрнутый в многослойную трубку с внешним диаметром  $50\div 100$  нм, внутренним диаметром  $10\div 20$  нм и длиной от 700 нм до 2 мкм (рис. 9). Расстояние между слоями составляет 0,7 нм. Особенность химической структуры ГНТ состоит в том, что внутренняя поверхность слоёв 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 приёмом ковалентной функционализации является прививка силанов [143, 145–147]. Действительно, Р. Sun и др. [145] успешно привили АПЭС, 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 АПЭС на гидроксильные группы внутренних стенок, краёв и внешних поверхностей нанотрубок, но и другие процессы, в которых олигомерные АПЭС конденсируются с непосредственно привитыми АПЭС и образуют сшитую структуру. Помимо этого, в работе [147] ковалентную модификацию структуры внешней и внутренней поверхности ГНТ осуществляли путём полимеризации  $\epsilon$ -капролактона: адсорбированные в атмосфере азота молекулы мономера и катализатора (октоат олова) вступают в реакцию при  $120^\circ C$ .

Окиси алюминия и кремния имеют разные ионизационные свойства и поверхностный заряд, что показывает дзета-потенциал их коллоидов в воде: первая 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 адсорбируют 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 путём их функционализации – создания защитного лигандного слоя. Большинство из них трёхмерные и используются как таковые для придания полимерам специфических свойств. Например, НЧ  $ZnO$  придают композитам одновременно высокую прозрачность для видимого света и высокую эффективность 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 выступают как квантовые точки (МКТ), то есть являются нульмерными [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 МКТ  $ZnO$  высокой чистоты. Коллоидные МКТ были синтезированы гидролизом дигидрата ацетата цинка в метанольном растворе в присутствии КОН без добавления органических защитных агентов и очищены



модифицированным методом осаждения-редиспергирования. Для контроля состояния дисперсности квантовых точек ZnO вместо органических агентов использовали нанопластинки (аспектное отношение  $\chi \cong 100$ ) расслоенного  $\alpha$ -ZrP.

В. Talluri и Т. Thomas [155], используя ТЭА в качестве защитного агента, синтезировали МКТ ZnO с размером меньше 2 нм. В этой работе был осуществлён режим желудочного созревания (см. ниже, раздел 1.3.2.2.3), существо которого сводится к получению монодисперсных коллоидных НЧ из полидисперсных путём добавления значительного количества подходяще выбранного поверхностно-активного вещества [156]. Тем же способом были синтезированы МКТ CuO такого же размера [157].

Слоистые дихалькогениды переходных металлов, такие как MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, MoTe<sub>2</sub>, TaSe<sub>2</sub>, NbSe<sub>2</sub>, NiTe<sub>2</sub>, а также BN и Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, являются полупроводниками и не придают существенной электропроводности эпоксидным композитам. Путём расслоения из них удаётся создать двумерные НЧ [3, 158] и использовать их для синтеза НК [159].

Одним из хорошо изученных семейств ван-дер-ваальсовых твёрдых тел являются слоистые халькогениды металлов (MX), наиболее распространённым из которых является MoS<sub>2</sub>. Дихалькогениды переходных металлов стехиометрии MX<sub>2</sub> (M = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Re; X = S, Se, Te) кристаллизуются в слоистые двумерные структуры, в которых гексагонально упакованные октаэдры MX (для металлов d<sup>0</sup>, d<sup>3</sup> и некоторых d<sup>1</sup>) или тригональные призмы (для металлов d<sup>1</sup> и d<sup>2</sup>) имеют общие рёбра с шестью ближайшими соседями в каждом слое. Другие семейства ван-дер-ваальсовых твёрдых веществ, которые могут быть расслоены, включают гексагональный BN, производные оксида ванадия и другие MX, такие как Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> и  $\beta$ -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 объёмных 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. Жидкостное расслоение восполняет недостатки механического расщепления, обеспечивая крупномасштабное изготовление ультратонких MX с хорошими фотоэлектрическими свойствами. В работе [159] именно этим способом получены двумерные НЧ MoS<sub>2</sub> толщиной ~1 нм (4÷5 слоёв) 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 MX. Метод химического расслоения заключается во внедрении интеркаляторов в прослойку объёмных кристаллов MX, которые затем при обработке ультразвуком расслаиваются до ультратонких нанолитов. Наиболее распространёнными 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 определённого 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<sub>2</sub> или WS<sub>2</sub> [161]. В работе [162] получили НЧ WS<sub>2</sub> следующим способом: сначала тонкие плёнки окиси ванадия были нанесены на подложку Si/SiO<sub>2</sub>, а на втором этапе, происходящем в вакууме при высоких температурах (750÷950°С), эти плёнки были сульфуризированы.

### 1.3.2. Синтез металлических наночастиц

Чисто металлические НЧ (МНЧ) обычно получают непосредственно в формирующейся матрице (*in situ*). Основным химическим методом синтеза МНЧ, используемым при умеренных температурах, служит восстановление химически связанных атомов металлов (прекурсоров). Превращение возникающих одиночных нуль-зарядных атомов (мономеров) в МНЧ включает стадии нуклеации с образованием первичных кластеров или стабильных частиц, их роста путём присоединения мономеров, возможного последующего укрупнения путём 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  $\sigma$  – радиус и поверхностное натяжение КЗ,  $\Delta\mu$  – разность химических потенциалов жидкости и пара,  $V_b$  – объём молекулы.

КЗ будет нестабильным, если  $r < r_c$ , и стабилизируется, когда  $r \geq r_c$ . Приведённые 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 10).

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.

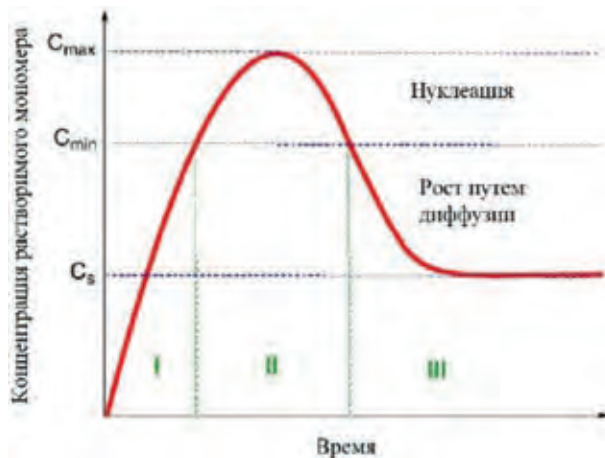


Рис. 10. Схема LaMer. Пояснения в тексте.

Превышение величины  $C_{min}$  даёт старт собственно нуклеации («взрывная» нуклеация). Из-за баланса между скоростью подачи растворённого вещества и скоростью его расхода на зарождение и рост генерируемых КЗ концентрация достигнет пика,  $C_{max}$ , а затем начнёт снижаться в связи с увеличением потребления растворённого вещества на рост НЧ и снова дойдёт до критического уровня  $C_{min}$ , знаменуя окончание стадии нуклеации (область II). Затем концентрация растворённого 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 ме-

тодом малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР). Прекурсор  $\text{AgClO}_4$  восстанавливали в водном растворе боргидридом натрия  $\text{NaBH}_4$ . Как показано на рис. 11, кинетика зарождения МНЧ соответствует схеме LaMer'a:

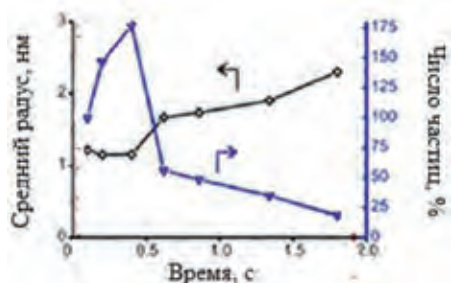


Рис. 11. Кинетика изменения среднего радиуса и числа частиц за первые 2 сек. Данные [167].

Однако очевидно, что стадия зарождения НЧ  $\text{Ag}$  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. 11).

Убедительные свидетельства наличия трёх стадий в процессе зарождения МНЧ представлены в работе T.J. Woehl и др. [172], в которой электронную микроскопию использовали как для инициирования 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 большинство попыток, как теоретических, так и экспериментальных, получить представление о том, как это могло бы быть реализовано, оказалось неудачным [169, 173, 174].

Почти одновременно с работой LaMer'a J. Turkevich и др. [175] опубликовали свои исследования по синтезу НЧ золота путём восстановления  $\text{HAuCl}_4$  цитратом натрия. Было показано, что «взрывной» нуклеации не наблюдается, наоборот, кинетическая кривая накопления КЗ имеет S-образный вид с более или менее протяжённым периодом индукции. Авторы предположили, что такое течение процесса обусловлено предваряющими нуклеацию окислительно-восстановительными реакциями, приводящими к превращению катионов золота в нуль-зарядный атом, а цитрат-ион в ацетондикарбоновую кислоту. При этом пересыщение системы мономером,  $\text{Au}(0)$ , отсутствует.

Позднее было установлено, что S-образная кинетика присуща многим металлам с переменной валентностью (см., например, обзоры [169, 176]). Для описания таких процессов M.A. Watzky и R.G. Finke [177] предложили простую двухступенчатую схему (2):



Первая ступень – медленный процесс зарождения «кинетически эффективных» кластеров В из прекурсора А, вторая – быстрая реакция роста частицы. В первоначальных исследованиях, в частности в работе [177], А представлял собой комплекс  $[(n-C_4H_9)_4N]_5Na_3[(1,5\text{-циклооктадиен})IrP_2W_{15}Nb_3O_{62}]$ , В – каталитическая поверхность нанокластера  $Ir_n(0)$ .

На рис. 12 приведены полученные Л.И. Кузуб и др. [178] с использованием поверхности плазмонного резонанса (ППР) данные по накоплению НЧ Ag при восстановлении прекурсора олигостирилмонокарбоксилата серебра (ОСК-Ag) смолой ЭД-20.

В серии работ R.G. Finke и др. [176, 179] двухступенчатый механизм получил развитие как в отношении объектов (на других авторов см. ссылки в [169, 174, 176]), так и в плане кинетической обработки эксперимента по расходу прекурсора и гидрирования циклогексена на каталитической поверхности В. Исследования [179] показали, что величина констант влияет на число каталитически активных зародышей, а именно – их концентрация уменьшается. 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.), увеличением отношения  $k_2A_0/k_1$  при практически неизменном размере:  $d \approx 2$  нм.

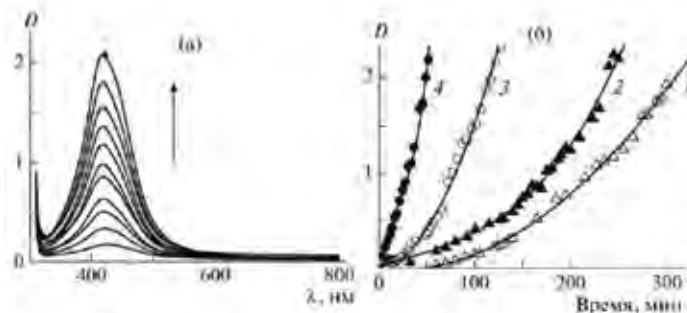


Рис. 12. Спектры ППР (а) и кинетические кривые накопления наночастиц серебра (б) в реакции ОСК-Ag ( $M = 1000$ , концентрация 0.29 мас. %) с эпоксидной смолой ЭД-20. а – направление стрелки показывает увеличение времени реакции,  $D_{\max} = 2$  при продолжительности 50 мин и  $T = 75^\circ\text{C}$ ; б –  $T = 60$  (1), 65 (2), 70 (3) и  $75^\circ\text{C}$  (4). Данные [178].

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 определённой мере на эти запросы отвечает работа J. Polte и др. [181], в которой методами МУРР и рентгеновской спектроскопии в об-

ласти края полосы поглощения (XANES), сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, UV-vis-спектроскопии изучали кинетику формирования НЧ золота при восстановлении  $\text{HAuCl}_4$  цитратом натрия. Авторы делят весь процесс на три этапа. На первом в течение 20 минут наблюдается быстрое зарождение МНЧ ( $r \approx 2$  нм) и их слияние до частиц с  $r \approx 4$  нм. На втором этапе от 25 до 50 минут частицы растут до  $r \approx 5.2$  нм, а полидисперсность уменьшается до 14 %. При этом число частиц остаётся почти постоянным.

Обычно считают [176], что темпы роста сферических частиц зависят от потока мономера, подаваемого к частицам, вследствие чего полидисперсность уменьшается. Такой режим диффузии протекает за несколько секунд, а не минут или даже часов, как в данной работе. Это расхождение авторы объясняют тем, что соответствующее снижение скорости обусловлено медленным падением концентрации  $\text{Au(III)}$ . Это означает, что частицы растут диффузионным путём, но скорость восстановления мала: химическое восстановление  $\text{Au(III)}$  становится лимитирующим фактором, что и определяет темпы роста МНЧ. Третий этап (от 50 до 70 минут) включает в себя быстрый расход оставшегося  $\text{Au(III)}$  (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 реакции 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, медленный процесс образования нуль-зарядных атомов неминуемо ведёт 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,  $[\text{RN}(\text{CH}_3)_3][\text{Au}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_2]$  ( $\text{R} = \text{C}_8\text{H}_{17}$ ,  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$  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 путём присоединения к комплексам, состоящим 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, димер<sup>8</sup> не может формироваться. Тример образуется путём ассоциации трёх мономерных карбоксилатов, причём 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,  $0.93 \times 10^{-5}$  и  $1.53 \times 10^{-5}$  моль/л, а критическая концентрация мицеллообразования лаурата –  $1.9 \times 10^{-5}$  моль/л [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 путём восстановления алкилкарбоксилатов в среде ТЭА при 78°C. При этом оказалось, что в ряду – деканоат, мирилат и стеарат – растёт 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 растёт 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».

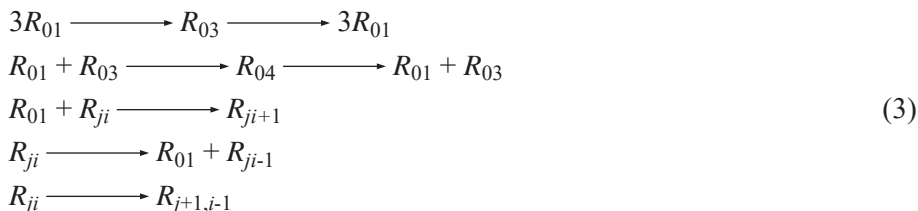
В условиях мицеллярного раствора возможным источником нуль-зарядного металла будет реакция прямого восстановления в мицелле (если комплекс трактовать как мицеллу). Очевидно, что такие атомы будут сосредоточены в поверхностном слое частицы. При этом побочный продукт реакции, остаток карбоксилата, будет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

Эти соображения положены в основу теории формирования МНЧ из прекурсоров типа карбоксилатов серебра путём их восстановления [191]. Модель формирования МНЧ представляется следующим образом. Кар-

---

<sup>8</sup> Мономером, димером, тримером и т. п. будем называть неассоциированный карбоксилат и комплексы, содержащие 2, 3 и т. д. молекул соли.

боксилаты 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:



$$i = 0, 1, 2, \dots, j = 3, 4, \dots$$

Здесь  $R_{ji}$  – кластеры, состоящие из  $i$  молекул карбоксилата и  $j$  атомов нуль-зарядного 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 трёх молекул карбоксилата, реакции с константами  $k_3$  и  $k_4$  отвечают присоединению одной молекулы к кластеру  $R_{ji}$  и её 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. 13а). С увеличением константы  $k_1$  растёт максимальная скорость, сокращается индукционный период (рис. 13а, 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. 13б), значение которого тем ниже, чем больше  $k_1$ . Вместе с тем масса НЧ вне зависимости от константы пропорциональна конверсии (рис. 13б, врезка).



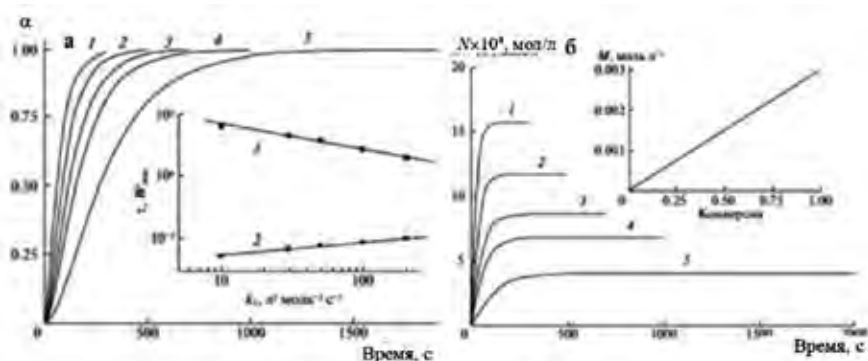


Рис. 13. а. Кинетические кривые расхода карбоксилата.  $k_1$ ,  $\text{l}^2\text{-mole}^{-2}\text{-s}^{-1}$ : 200 (1), 100 (2), 50 (3), 30 (4), 10 (5). На врезке 1 –  $\tau$ , с, 2 –  $W_{max}$ ,  $\text{c}^{-1}$ ,  $\alpha = 1 - R_{01}/0.003$ . б. Изменение числа  $N$  и массы  $M$  (врезка) НЧ.  $k_1$ ,  $\text{l}^2\text{-mole}^{-2}\text{-s}^{-1}$ : 10 (1), 30 (2), 50 (3), 100 (4), 200 (5). Данные [191].

Особенности механизма формирования НЧ видны на следующем примере. Л.М. Богданова с соавторами [192] отверждала эпоксидную смолу ЭД-20 ТЭА в присутствии мирилата 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 счёт присоединения нуль-зарядных атомов, вторичные реакции типа коалесценции или Оствальдовского созревания. Действительно, в изотермическом режиме при  $70^\circ\text{C}$  процесс тормозится из-за стеклования. Повышение температуры до  $130^\circ$  ведёт к его реанимации. В случае 3 % мирилата объёмная концентрация НЧ растёт, причём по сравнению с изотермическим отверждением число их остаётся на прежнем уровне, но увеличивается размер. Однако при 5%-ном содержании объёмная концентрация НЧ не растёт, хотя размер их становится больше, а число проявляет тенденцию к снижению, то есть налицо процесс агрегации.

### 1.3.2.2. Вторичные реакции металлических наночастиц

Вышеизложенное рассмотрение процессов образования МНЧ не в полной мере учитывали возможность вторичных реакций – взаимодействия их 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. Дреус 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 серьёзные упрощающие допущения, главным образом, относительно вида кинетических констант, и отсутствие прямого сопоставления расчётных 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 Авраами-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 объёма МНЧ, отнесённые 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 Авраами  $n$  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 ведёт к сферической форме НЧ серебра, более низкая – к огранённой), 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 трёхмерной 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 путём изменения относительных скоростей процессов (ориентированная агрегация), а также исходной концентрацией составляющих её 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, её можно рассматривать как слияние агрегатов. Таким образом, коалесценция представляет собой как бы завершение процесса агрегации в то время, как агломерацию можно рассматривать как его начало. В определённом 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 определённых кристаллографических гранях, что ведёт 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, благодаря тому, что при совместном их действии стабилизируется грань  $\{100\}$ .

Используя метод молекулярно-динамического (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 ведёт к формированию стабильных аморфных наноструктур: нанопроволок в одномерном случае и наноплёнок для двумерных агрегатов. Однако при повышении температуры свыше 900 К они плавятся и перестраиваются в трубчатую структуру, состоящую из трёх слоёв.

Немаловажную роль в определении морфологии агрегатов играет кинетика процесса их 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 объём, диаметр увеличивается с ~2.4 до ~3.2 нм. Предполагается, что кинетика процесса подчиняется второму порядку относительно концентрации первичных частиц, причём энергия активации  $E_a = 137 \pm 9$  кДж/моль. На втором этапе диаметр МНЧ растёт 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 оба значения энергии активации почти сравниваются. Процесс на второй стадии интерпретируется как Оствальдовское созревание.

Аналогичным образом протекает укрупнение квантовых точек ZnO<sub>2</sub> [208, 209], хотя величины энергий активации несколько различаются:  $54 \pm 5$  кДж/моль для первой стадии и  $22 \pm 3$  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] путём 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, или OR) является одним из механизмов роста частиц, когда крупные частицы растут за счёт мелких. Это происходит благодаря перераспределению атомов путём их десорбции из мелких частиц с последующим 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, мольный объём и растворимость мономера,  $C$  – его концентрация,  $S = C/C_0$ ,  $\sigma$  – 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 расчёты [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 разбить на две стадии. Первая – агрегация, которую авторы описывают уравнением Ерофеева – Аврамы, и вторая – ОС. Этот механизм отражают уравнение (7) и рис. 14.

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

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

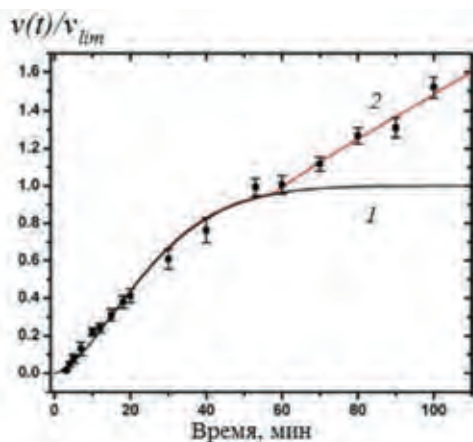


Рис. 14. Кинетика роста среднего объёма AgНЧ (точки). Кривые: 1 – первый член и 2 – общее уравнение (7). Данные [216]

На первой стадии, длящейся до момента  $\tau_{OR}$ , как видно из данных, приведённых на рис. 14, преобладает агрегация (кривая 1). ОС привносит заметный вклад в общий процесс роста объёма частиц (кривая 2) после момента времени  $\tau_{OR}$ , который, таким образом, можно рассматривать как время «включения» ОС.

Как показывают многочисленные эксперименты, реализация ОС зависит от среды. Так, например, по данным A. Layek и др. [218] НЧ ZnO растут за счёт ОС в этаноле быстрее, чем в метаноле (константы скорости при 298 К равны, соответственно,  $7.5 \times 10^{-3}$  и  $3 \times 10^{-4}$  нм<sup>3</sup>/с), при практически равных значениях энергии активации.

L. Zhao и др. [219] нашли, что скорость ОС уменьшается с увеличением pH. При pH = 4.2 AuНЧ быстро вырастают в сферические нанокристаллы. При pH = 7.0 процесс замедляется, и в продуктах возникают AuНЧ, имею-

щие форму «цветка» с короткими ветвями. При  $pH = 11.0$  с очень низкой скоростью образуются исключительно «цветки».

Моделирование [218, 220] показало, что процесс синтеза НЧ ZnO состоит из четырёх последовательных этапов: зарождение (время протекания  $\tau_n$ ) и рост путём молекулярной диффузии ( $\tau_g$ ), коагуляционный рост за счёт ориентированного присоединения ( $\tau_{coag}$ ) и, наконец, рост по механизму ОС ( $\tau_{OC}$ ). При этом  $\tau_n \ll \tau_g \ll \tau_{coag} < \tau_{OC}$ . 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  $45 \pm 14$  до  $13 \pm 5$  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 дижестивного<sup>9</sup> 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, 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 получают частицы Au/Pd со структурой ядро-оболочка и средним диаметром  $6.6 \pm 0.5$  нм. Путём ДС N. Agora и др. [223] синтезировали интерметаллические НЧ AuIn<sub>2</sub> и Ag<sub>3</sub>In. 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 подкреплён 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 B.L.V. Prasad [226] придают ДС большую значимость для синтеза сложных наноструктурных материалов.

<sup>9</sup> Дижестив – послеобеденное «винопитие» в противоположность аперитиву.

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

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

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

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

Графическое представление уравнения (8) даёт рис. 15. На графике горизонтальная прямая изображает величину  $\mu(r^*)/RT$ , кривые 1 и 2 –  $\mu(r)$ , первая при  $z \neq 0$  и вторая при  $z = 0$ .

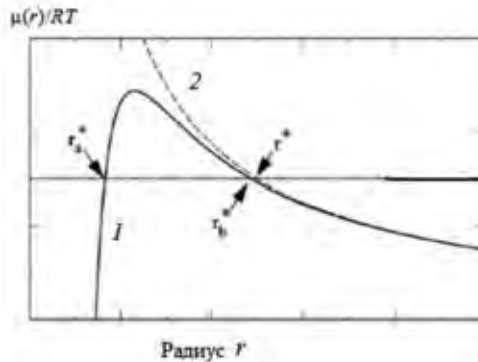


Рис. 15. Кривые  $\mu(r)/RT$  при  $z \neq 0$  (1) и  $z = 0$  (2). Горизонтальная прямая  $\mu(r^*)/RT$ . Данные [227].

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  $\mu(r^*) \geq \mu(r)$ . В то же время при  $r < r_a^*$  и  $r > r_b^*$  НЧ будут расти, так как  $\mu(r^*) \geq \mu(r)$ . При  $z = 0$  (кривая 2) уравнение (8) ведёт к условию реализации процесса ОС, поскольку при  $r < r^*$  (единственная критическая точка)  $\mu(r^*) < \mu(r)$ : частицы, чей радиус больше  $r^*$ , будут расти за счёт тех, чей радиус меньше  $r^*$ , в полном соответствии с механизмом ОС.

Казалось бы, предлагаемая модель даёт адекватное толкование явлению ДС. Однако в работах, описывающих детали экспериментов, нет оснований для вывода, что всё дело в наличии заряда у НЧ. Кроме того, наличие крити-

ческой точки  $r_b^*$  на кривой 1 означает ограничение сверху по размеру НЧ, способных к распаду, тогда как в эксперименте такого не наблюдали. Коротко говоря, «Механизм уменьшения размера частиц в ДС ещё 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, причём 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 счёт 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 ВiНЧ (диаметром 80÷150 нм) в растворе олеиламина (ПАВ) и дихлорбензола. НЧ висмута служили источником мономерного Вi(0). Процесс состоял в образовании и росте малых частиц за счёт больших (ДС) при одновременном наличии ОС. Общее число частиц некоторое время увеличивалось, а потом переходило в режим колебаний. Суммарный объём колебался около некоторого уровня, очевидно заданного суммарным объёмом исходных НЧ. Аналогичные колебания испытывали размеры каждой из наблюдаемых частиц и их ансамбли.

На рис. 16 показаны траектории изменения объёма близко лежащих частиц P1 и P2. Видно, что их размеры меняются в противофазе, демонстрируя совместное проявление ДС (рост одной частицы от нулевого объёма до равного со второй размера) и ОС (дальнейший рост первой, приводящий к исчезновению второй). При этом суммарный их объём максимален, когда только одна из них остаётся, и минимален при равных размерах.

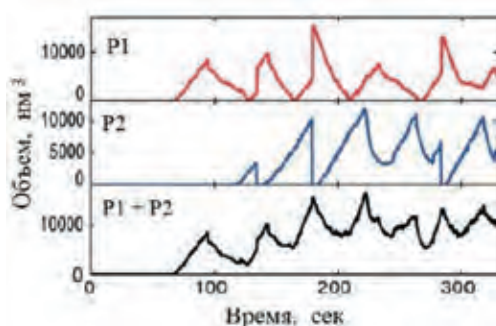


Рис. 16. Траектория объёма частиц P1 и P2. Данные [244].



Другими словами, в первом случае концентрация мономера в диффузионном слое, окружающем частицы, минимальна, во втором – максимальна. При этом скорость роста НЧ подчиняется закону  $dr/dt \propto r^{-1}$  (рис. 17а), тогда как зависимость скорости уменьшения радиуса от  $r$  изображается растущей, хотя и немонотонной, кривой (рис. 17б). 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.

Все выше приведённые 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).

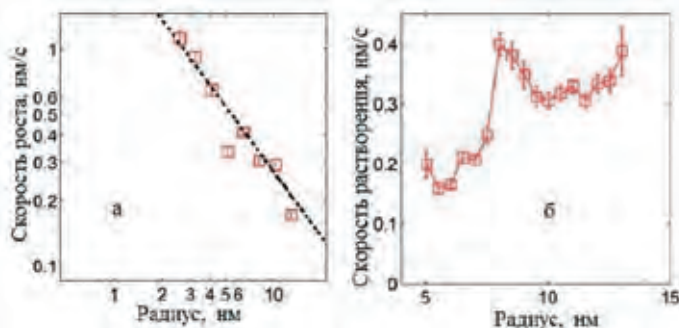


Рис. 17. Кинетика роста (а) и растворения (б) НЧ. Данные [229].

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 возрастёт, так что для всех НЧ будет  $dr/dt < 0$ . Одновременно с растворением исходных НЧ протекает процесс зарождения и роста частиц, в отсутствие пересыщения, вероятно, по механизму, рассмотренному, в частности, в статьях [176, 178, 181]. Частицы растут диффузионным путём, но скорость их роста мала: лимитирующим фактором, определяющим темпы роста, становится скорость генерирования мономера за счёт распада исходных НЧ.

В работах [155-157] обращено внимание на роль  $\zeta$ -потенциала НЧ. В первую очередь за наблюдаемый процесс ДС ответственны взаимодействия кислоты и основания, то есть поверхностно-активные 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 объёме из наличных  $C$  мономеров способны образовать НЧ только

$\Delta = C - C_0$ .<sup>10</sup> Объём НЧ плюс  $\Delta$  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. 18). 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  $n$ ).

$n$	4	6	8
$x_{st}$	$1.51 \times 10^{-2}$	$1.47 \times 10^{-4}$	$2.15 \times 10^{-6}$

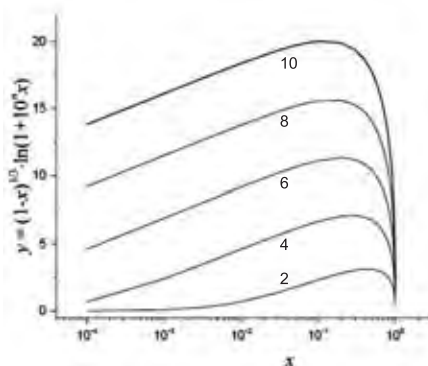


Рис. 18. Графическое представление  $y(x)$  – второго члена правой части уравнения (11). На кривых приведены значения показателя  $n$ .

Очевидно, что ДС в этом случае не реализуется.

Таким образом, схемы ЛСВ недостаточно для объяснения дальнейшего развития процесса ДС и колебательного механизма. Если обратно пропорциональную зависимость скорости роста НЧ от её радиуса можно истолковать, базируясь на уравнении (6) (при  $r/r_{cr} \gg 1$ ), то для скорости растворения это уравнение не годится: согласно (6) уменьшение размера НЧ

<sup>10</sup> В принципе, в величину  $\Delta$  можно включить объём меньшей 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 её стабилизирует, но с другой, делает её метастабильной, признаком чего является снижение температуры плавления, причём основным фактором является энергия межцепного взаимодействия лигандов [252].

Структуру лигандных оболочек изучали Р.К. Ghorai и S.C. Glotzer [253] путём моделирования методом молекулярной динамики (МД) 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  $\text{CH}_2$ -групп), ниже которой упорядочение не происходит.

Зависимость конформации лиганда от размера НЧ отображает рис. 19, на котором показаны расстояния  $d$  от поверхности ядра НЧ до функциональной (S) и «хвостовой» ( $\text{CH}_3$ ) групп молекулы алкантиола  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{SH}$ .

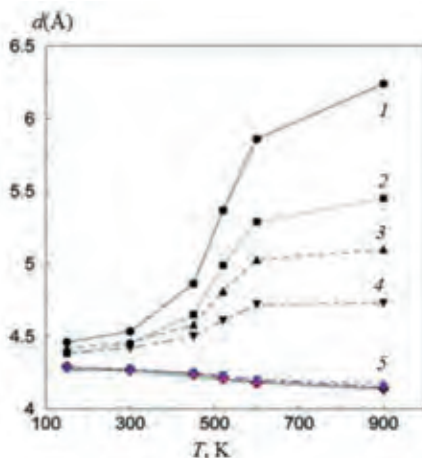


Рис. 19. Зависимость конформации лиганда  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{SH}$  от температуры и размера AuНЧ. Диаметр, нм: 3 (1), 5 (2), 7 (3) и 11 (4). 5 – длина связи S-Au. Данные [253].

Видно, что первая величина не зависит от размера частицы и слегка уменьшается с температурой. Вторая, отражающая конформацию лигандов, увеличивается по мере роста температуры и тем сильнее, чем меньше диаметр AuНЧ. Следовательно, процесс растворения НЧ сопровождается распрямлением молекул лиганда. Это создаёт условия для усиления межмолекулярного взаимодействия между ними вплоть до кристаллизации [253]. Образование такой плотной структуры по мере уменьшения размера НЧ способно замедлить процесс её растворения. Возможно, причудливый вид кривой на рис. 17б связан со структурными переходами в лигандном слое, которые, в свою очередь, обусловлены изменением размера НЧ.

Таким образом, необходимо учитывать, что изменение размера НЧ сопровождается трансформацией 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, т. е. уравнение (11) дополнить [251] выражением  $\exp\{-k\tau\}$ :

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

Результаты численного решения уравнения (12) представлены на рис. 20 ( $x_0 = 0.5$ ,  $k = 0.1$ ,  $B$  варьируется в зависимости от величины  $n$ ). Как видно (рис. 20a), 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. 20b), а затем растёт. Следовательно, объём НЧ падает.

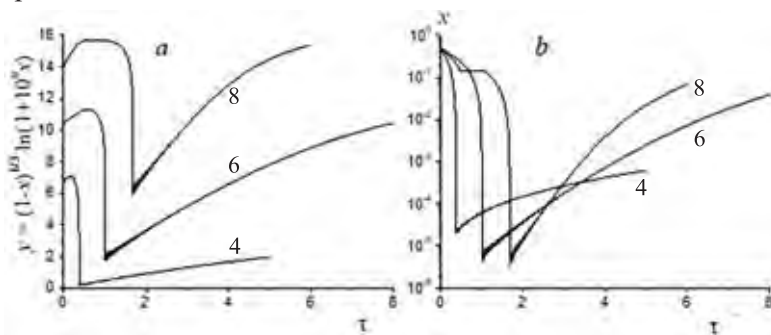


Рис. 20. Кинетические зависимости для  $y$  (a) и  $x$  (b). На кривых приведены значения показателя  $n$ .

Ясно, что сильный рост величины  $x$  невозможен: превышение пороговой концентрации мономерных единиц ведёт к нуклеации и росту новых НЧ, то есть в этом случае реализуется процесс ДС.

#### 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 ведёт 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 ещё потому, что МНЧ с органической оболочкой обладают повышенной способностью к сольubilизации 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, определённым 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 даёт 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 объёме раствора, в котором содержатся молекулы мономера (нуль-зарядный атом) и стабилизирующего агента. Мономер с течением времени переходит в твёрдую фазу. Так происходит рост НЧ. Одновременно с процессом роста из объёма того же раствора на её 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 поверхностной межфазной энергии  $\sigma$ , но также постоянной Толмена  $\delta$ , 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 сильно 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 растворённого адсорбата, причём внимание сконцентрировано на его конкуренции с мономером за место на поверхности частицы. В процессе роста её свободная поверхность будет увеличиваться вместе с объёмом и уменьшаться за счёт 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. Принималось также, что при достижении определённой 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 расчёта «без перемешивания», когда концентрация изменяется только за счёт 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 о механизме их образования, понимать, как они зависят от физических и химических условий проведения реакции.

## Глава 2. Синтез нанокомпозитов

### 2.1. Влияние углеродных наполнителей на процесс синтеза

Учитывая молекулярную структуру различных 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 также могут быть вовлечены определённым образом в процесс формирования матрицы.

#### 2.1.1. Углеродные нанотрубки

В работе [275] было исследовано изотермическое отверждение тетраглицидил-4,4'-ДАДМ 4,4'-ДАДС'ом в присутствии МСУНТ. Типичная методика приготовления реакционной смеси для кинетических исследований процесса приведена ниже, а методы, описанные в других публикациях, могут отличаться от неё только в 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. Кинетику анализируют, используя уравнение<sup>11</sup> (13).

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

В работе было установлено, что с увеличением концентрации УНТ постоянная  $k_1$ , которая определяет начальную скорость реакции, а соответствующая энергия активации падает. Автокаталитическая константа  $k_2$  практически не зависит от наличия трубок. Н. Хіе 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 прово-

<sup>11</sup> Уравнение (6) из I части.

дили 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 незавершённость 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 ДГЭБФ, в то время как при более высоких концентрациях (1.5 %) замедляют эту реакцию. Авторы полагают, что скорость процесса контролируется вязкостью системы.

S.B. Susin и др. [279] рассматривали отверждение эпоксидной смолы как образование гетерогенной фазы. Кинетику процесса и роль МСУНТ обсуждали с этой точки зрения. Авторы считают, что трубки ограничивают локальный свободный объём 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  $E_1$ . Увлечение концентрации наполнителя приводит к росту  $E_2$ .

Отметим, что методы, использующие зависимость максимума кривой тепловыделения 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 в зависимости от типа исследования или природы эпоксидных смол могут быть успешно использованы [281]. Например, люминесцентная спектроскопия позволяет с высокой точностью определять степень конверсии на конечной стадии реакции, что вряд ли достижимо другими методами. Анализ с помощью реометра даёт информацию о времени гелеобразования, которую нельзя получить другим способом.

Исследования методом ДСК [282] показали, что МСУНТ с функционализацией COOH действуют в качестве катализаторов, стимулируя начальную стадию отверждения ДГЭБА. Этот ускоряющий эффект заметен даже при 1 мас. % МСУНТ. Нефункционализированные МСУНТ уменьшают степень



сшивания, о чём свидетельствует более низкие значения теплоты реакции и 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].

Результат работы [285] свидетельствует, 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 аминогруппами 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 в концентрациях 0.5 и 1 мас. % снижают скорость отверждения ДГЭБА 2-этил-4-метилимидазолом [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, просвечивающей электронной микроскопии и калориметрии [289]. Образцы МСУНТ имели разные значения удельной поверхности  $S$ . Кинетическое исследование реакции показало, что этот фактор решающий: при равных начальных скоростях затем происходит замедление процесса, так что время достижения  $W_{max}$  увеличивается тем больше, чем выше значение  $S$ . После этого наблюдался обратный эффект, а именно ускорение и с увеличением  $S$  растёт конечное тепловыделение. Реокинетическое исследование показало, что время резкого увеличения вязкости системы (точка гелеобразования) также растёт. Однако изменение концентрации МСУНТ (до 5 %) оказывает незначительное влияние на кинетику реакции.

Кинетические особенности процесса можно понять, если исследовать микрофотографию эпоксидной композиции, которая получена на начальной стадии отверждения, проводимой в присутствии МСУНТ (рис. 21).



Рис. 21. Микрография НК в начальной стадии отверждения эпоксидной матрицы в присутствии СООН-функционализованного УНТ. Данные [289].

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

Анализ литературы, выполненный А. Allaoui и N. El Bounia [290], привёл 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'-ДАДМ 4,4'-ДАДС'ом. Согласно этой работе эффект связан с наличием гидроксильных и карбоксильных групп на поверхности ОГ.

Кинетика неизотермического отверждения ДГЭБА с жидким полиамидоамином в присутствии функционализованного амином ОГ была исследована в работе [292] с использованием уравнения (13). Показано, что для систем без какого-либо наполнителя и в присутствии ОГ, содержащих  $\text{NH}_2$ -группы, параметры этого уравнения одни и те же. Однако нефункционализированные ОГ немного замедляет процесс.

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

В работе [295] были собрани эпоксидно-графеновые НК с концентрацией наполнителя от 0.3 до 10 мас. %, путём катионной УФ-фотополимеризации карбоксилата 3,4-эпоксициклогексилметил-3',4'-эпоксициклогексана, инициированной триарилсульфонием гексафторатимоната.

ИК-спектральный анализ отверждения ДГЭБА 4,4'-ДАДМ'ом 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 эпоксидного полимера. Очистка ОГ ведёт к увеличению этого параметра, хотя  $T_g$  матрицы всё равно выше.

В работе [297] изучено влияние различных графитовых наполнителей (графита с большой площадью поверхности, оксида графита и расслоённого 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, причём эффект наиболее выражен для расслоённого оксида графита. В присутствии графитовых наполнителей скорость процесса формирования НК и тепловой эффект реакции возрастают, а гель-точка смещается в сторону меньших времен. В случае бензилового 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 ненаполненным полимером свидетельствует о каталитическом эффекте графита с большой площадью поверхности ( $\sim 308 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и ОГ. Каталитический эффект графита был подтверждён для реакции эпоксистирила 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'-ДАДМ'ом [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-глицидоксипропилтриметоксисилоном, на кинетику отверждения эпоксидной смолы Sусот 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 нановолокна могут быть расположены в следующей последовательности: необработанные, 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 модифицирована окислительной полимеризацией анилина (по терминологии авто-ров, «нанотравяное» покрытие).

L. Vertuccio и др. [302] провели сравнительное исследование кинетики отверждения N,N'-тетраглицидилметиленадианилина 4,4'-ДАДС'ом при наличии 0.5 мас. % углеродных наноаполнителей (МСУНТ, углеродных нановолокон и карбоксилированного расслоённого графита) в интервале температур 180÷220°C. Экспериментальные данные изотермического ДСК анализировали, используя уравнение (14). См. также часть 1 уравнение (7).

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

$$\text{где } f_d(\alpha) = \frac{1}{1 + \exp[C(\alpha_{\max} - \alpha)]}$$

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

Таблица 5. Параметры уравнения (14) при 200°C.

наполнитель	$k_1$ , мин <sup>-1</sup>	$k_2$ , мин <sup>-1</sup>	$m$	$n$	$m+n$	$\alpha_c$	$\alpha_{\max}$	$E_1$ , 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

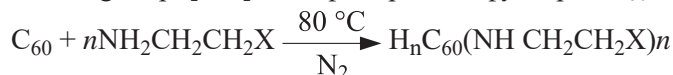
Максимальная  $\alpha_{\max}$  и критическая  $\alpha_c$  степени отверждения, как и константы скорости реакции  $k_1$  и  $k_2$ , увеличиваются с температурой, последние согласно выражению Аррениуса. Видно, что наполнители в данной концентрации слабо влияют на кинетику процесса, хотя константа  $k_1$ , 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  $E$ .

### 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 не подвержены спутыванию [303].

В работе [304] эпоксидную смолу ER113 отверждали МТГФА'ом. Введение 0.02 % фуллерена C<sub>60</sub> повысило температуру стеклования с 124 до 134°C.

X. Wang и др. [305] модифицировали фуллерен C<sub>60</sub>:

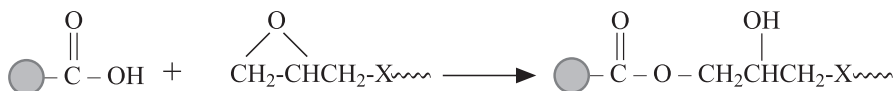


где X = -NH<sub>2</sub> или -ОН, n = 14 и 25 (амин), 8 и 15 (гидроксил).

Производные фуллерена определяют свойства композита, полученного отверждением 1,2,3-трис-(2,3-эпоксипропокси)-пропана этилендиамином. Композиты, скорее всего, образуют сшитую структуру с ковалентными

связями между  $C_{60}$  и эпоксидной матрицей, зависящей от химической структуры и содержания производных фуллеренов: при 0.06 мас. % и меньших значениях  $n$   $T_g$  растёт, при 0.36% и больших значениях  $n$   $T_g$  падает.

Y.-J. Zhai и др. [306] диспергировали карбоксилированные наноалмазы в ДГЭБА с применением ультразвукового жидкостного процессора и затем смешивали с ТЭТА 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 ДГЭБФ к поверхности обработанного кислотой НА. Необработанный, карбоксилированный и эпоксидированный НА были смешаны с ДГЭБФ и 4,4'-ДАДС'ом в различных массовых 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 3 мас. % НА демонстрирует самую низкую энергию активации, высокое содержание НА замедляет реакцию, возможно из-за агломерации.

В. De и др. [308] получили НК отверждением предварительно синтезированной (поликонденсация смеси ДГЭБА + ЭХГ с триэтаноломином) сверхразветвлённой эпоксидной смолы с растворёнными углеродными квантовыми точками (УКТ) (0.1, 0.5 и 1.0 мас. %) поли(амидоамином) при 100°C. Благодаря большому количеству функциональных поверхностных групп в процессе реакции отверждения образуется предотвращающая агломерацию тонкая дисперсия УКТ, химически связанных с полимерной матрицей. Замечено, что расстояние между частицами увеличилось после образования нанокомпозитов. В то же время для высоких концентраций УКТ в эпоксидной матрице наблюдали тенденцию к агрегации. Большое число полярных функциональных поверхностных групп способствует взаимодействию НЧ УКТ, так как при этой концентрации не все функциональные группы расходуются в реакциях химического связывания с полимерной матрицей. В работе [309] сверхразветвлённую эпоксидную смолу готовили по той же методике с использованием тех же реагентов в тех же условиях, но в присутствии 1 мас. % УКТ, содержащих натриевую соль реакционноспособных групп – фенольной и карбоновой кислот. Образование натриевой соли повышает реакционную способность фенольных и карбоксильных групп за счёт увеличения нуклеофильности. В этом случае реакция эпоксидов с натриевой солью УКТ проходит по механизму анионной полимеризации. Полученный реактив отверждали полиамидоамином сначала при комнатной температуре в присутствии небольшого количества ТГФ или этанола. Затем растворители и другие летучие вещества удаляли в вакууме 24 ч, и продолжили отверждение при 100°C в течение 45 мин.

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

## 2.2. Минеральные наполнители

Как показано в 1 главе 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]. Вторым фактор – функционализация НЧ.

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

Для расслоения глинистых частиц требуется движущая сила процесса формирования матрицы, чтобы преодолеть силы притяжения между силикатными слоями. Предварительная, перед реакцией, интеркаляция реагентов в межслоевое пространство НЧ глины 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 нанокмпозитов.

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 в работе [317] для ММТ, немодифицированного и с интеркалированным 3-аминопропилэтоксисиланом. Вместе с тем сообщалось [318], что при отверждении ДГЭБА МТГФА'ом с добавлением 1 % имадазола в качестве катализатора, ММТ, обработанный солью алкиламмония, содержащим длинную углеводородную цепь, 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. Ещё 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 объёме 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. 8). 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 ДАДС, вели отверждение в неизотермическом режиме. Аналогичный приём 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 удаётся сократить до десятков минут за счёт применения в качестве катализатора комплекса  $\text{BF}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ .

При ограниченном включении полимерных цепей между слоями глины с соответствующим небольшим увеличением межслоевого расстояния на несколько нанометров образуются так называемые интеркалированные НК. Расслоившиеся структуры образуются, если слои глины хорошо отделены друг от друга и индивидуально диспергированы в полимерной матрице.

F. Shiravand и др. [319] показали, что внутри межпакетного пространства протекает катионная полимеризация ТГАФ, которая приводит к расслоению ММТ, тогда как с ДАДС эпоксидный олигомер реагирует вне НЧ. Повышение температуры способствует первой реакции: предельные конверсии внутри и вне НЧ 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 подъёме температуры (2.5 и 5 град/мин). В этом случае методом МУРР показано, что ММТ в матрице расслоены. В работе [321] в качестве отвердителя применили сверхразветлённый полиэтиленимин с концевыми аминогруппами и также добились эффективного расслоения. Сравнение трёх систем: триглицидил-*n*-аминофенол/ДАДС, ДГЭБА/полиэфирдиамин и ДГЭБА/сверхразветлённый полиэтиленимин, – показало [322], что способность к расслоению ММТ уменьшается в указанной последовательности.

T.V. Tolle и D.P. Anderson [323] с применением метода МУРР определили, что для НК: обработанный октадециламмонием ММТ/ДГЭБА, отверждённых МФДА, – с ростом температуры отверждения растёт межпакетное расстояние и тем сильнее, чем ниже скорость повышения температуры.

В работе [324] с применением рентгеновской дифракции рассмотрены композиты на основе трёх различающихся по функциональности эпоксидных смол: ДГЭБА, ТГАФ и тетраглицидилового эфира 4,4'-ДАДМ, в качестве отвердителя диэтилтолуолдиамин. Бифункциональная смола ДГЭБА

лучше расслаивает ММТ, чем смолы с более высокой функциональностью. Для всех смол было обнаружено, что более высокие температуры отверждения приводят к усилению интеркаляции и расслаивания,

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

Таким образом, морфологическую структуру НК со слоистыми силикатами, соотношение расслоившихся и в разной степени интеркалированных НЧ определяют состав системы и условия проведения процесса отверждения.

Л. 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  $\Delta H$ . Тепловой эффект во время отверждения состоит из теплоты отверждения олигомера внутри межслоевого пространства,  $\Delta H_1$  и эндотермической теплоты, необходимой для преодоления сил притяжения между силикатными слоями,  $\Delta H_2$ . Если  $\Delta H = \Delta H_2 - \Delta H_1 < 0$ , глина имеет тенденцию к расслоению, в противном случае она сохраняет своё интеркалированное состояние.

Расслоение глины может происходить только на 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 преодоления 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 произведётся 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, их межслоевое пространство недоступно для любых сорбатов. В то же время внутренняя поверхность, представляющая собой группы октаэдрических решёток гиббсита (Al-OH), активно сорбирует практически любые молекулы [327]. Возможно, этими свойствами объясняются кинетические особенности отверждения НК ДГЭБА/ГНТ диэтилентриамином (ДЭТА) и 4,4'-ДАДМ'ом [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 ДЭТА методом модулированной ДСК, что позволило не только регистрировать скорость, но также оценивать по ходу процесса теплоёмкость системы. Было показано, что наполнитель повышает скорость реакции, но при этом понижается предельная теплота. Измерением вязкости подтверждено ускорение формирования полимерной сетки в присутствии НЧ, причём 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 качественно так же, как НЧ  $Al_2O_3$ . Авторы работы [330] заключили, что каталитический эффект НЧ обязан адсорбированной 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, причём 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. НК присущи более высокие по сравнению с чистой матрицей величины предельной теплоты и температуры стеклования, причём 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 M. 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 растёт в случае микрокомпозита и падает в случае НК.

O. Zabihi с соавторами [334] отверждали ДГЭБА пропилениминовым дендримером, несущим 8 концевых групп  $-NH_2$ , 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  $m = 1$ . Относительно других систем, включая чистую матрицу, данные отсутствуют. Аналогичный результат продемонстрирован в статье [335], в которой доказано, что кинетика отверждения диглицидилового эфира глицерина 3,3'-димилглютаровым ангидридом в присутствии  $Al_2O_3$  подчиняется уравнению (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 теплоёмкости [337] показали, что взаимодействие НЧ  $\text{SiO}_2$  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  $\text{SiO}_2$  обусловлен присутствием гидроксильных групп на их поверхности. Замена последних на эпоксидные группы ликвидирует влияние НЧ на кинетику реакции ДГЭБА с МФДА. Исследование, выполненное в работе [341] методом ДСК, подтверждает, что реакции отверждения эпоксидной смолы амином не могут серьёзно регулироваться необработанными частицами диоксида кремния. В то же время НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  с нанокремниевым покрытием увеличивают энтальпию отверждения эпоксидной смолы ТЭТА'ом 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 нанокмпозитов *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  $\text{CH}_3$ ) [182],  $[\text{RN}(\text{CH}_3)_3][\text{Au}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_2]$  ( $\text{R} = \text{C}_8\text{H}_{17}$ ,  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$  и  $\text{C}_{14}\text{H}_{29}$ ) и  $[(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2\text{N}(\text{CH}_3)_2][\text{Au}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_2]$  [184]; популярностью пользуются соли органических кислот с достаточно большим (даже высокомолекулярным [343–345]) 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-гексилдеcanoат  $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{CH}(n\text{-C}_6\text{H}_{13})\text{COOAg}$ , *cis*-9-октадеcanoат  $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOAg}$  и недеcanoат  $\text{Ag CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COOAg}$  [184–186, 346–351].

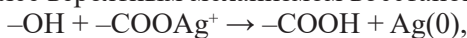
Работ, в которых изложены методы получения *in situ* эпоксидных нанокмпозитов с металлическими наночастицами, не так много.

Примером служит работа [352], в которой показано, как одновременно формируются НЧ серебра и сетчатая матрица. Под действием УФ-облучения 2,2'-диметокси-2-фенилацетофенон распадается на радикалы. Диметоксифенилкарбониевый радикал, реагируя с  $\text{AgSbF}_6$ , восстанавливает катион серебра до  $\text{Ag}(0)$  за счёт переноса электрона, а сам превращается в карбониевый катион, способный инициировать полимеризацию диэпоксида. Увеличение концентрации соли серебра понижает скорость полимеризации и предельную конверсию, но повышает температуру стеклования.

L. Vescovo с соавторами [353] варьировали концентрацию  $\text{AgSbF}_6$  в широких пределах и определили выход НЧ серебра (рис. 22). Частично эти

результаты подтверждены в работе [354]. Как видно, конверсия почти полная (Ag составляет 31 % от массы прекурсора). В работах Y. Yagci и др. [355–357] НЧ серебра были получены с тем же прекурсором,  $\text{AgSbF}_6$ , но с разлагаемым при облучении видимым светом 3,5-бис-(4-метоксифенил) дитиено[3,2-*b*;2,3*d*]-тиофеном [355]. По аналогичной методике синтезировали эпоксидные НК с НЧ серебра [356] и золота [357], только в качестве источника радикалов использовали 2,3-борнандион (камфорохинон). Прекурсор для золота –  $\text{HAuCl}_4$ .

J. Lu с соавторами [358] синтезировали НЧ серебра *in situ* путём восстановления  $\text{AgNO}_3$  в эпоксидной смоле Тритоном-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 [359], что здесь роль облучения незначительна, более вероятным механизмом восстановления является реакция



где -ОН – концевая группа восстанавливающего агента.

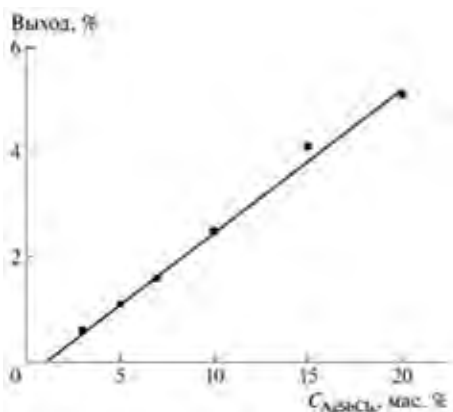


Рис. 22. Зависимость выхода НЧ серебра от концентрации прекурсора. Данные [354].

В работе [360] синтезировали комплекс ацетата серебра и 2-этил-4-метилимидазола в эпоксидной смоле, во время отверждения которой в результате термического разложения комплекса  $\text{Ag}^+$  восстанавливался до  $\text{Ag}(0)$ . Так генерировались *in situ* НЧ серебра. Агентом отверждения служил имидазольный продукт распада комплекса.

Л.М. Богданова с соавторами [361-363] отверждали эпоксидную смолу ЭД-20 ТЭА в присутствии мирилата серебра. В процессе полимеризации одновременно происходило восстановление последнего и образование НЧ серебра. В качестве агентов восстановления являются как амин, так и эпоксидная группа. 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 счёте, стеклования системы. В принципе, это может

перевести из кинетической в диффузионную область любую стадию процесса формирования НЧ.

В стеклообразной эпоксидной матрице вследствие низких значений коэффициентов диффузии положение и величина НЧ, по-видимому, надежно зафиксированы. 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 [363] было обнаружено, что при хранении стеклообразных плёнок эпоксидных нанокмпозитов, содержащих НЧ серебра, при комнатной температуре и при естественном освещении с течением времени оптическая плотность  $D_{max}$  поверхностного плазмонного резонанса (ППР) уменьшается. 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. 23.

Одной из причин падения  $D_{max}$  может быть «растворение» НЧ. На возможность протекания такого процесса указывает явление дижестивного созревания, которое представляет собой перекачку атомов от крупных металлических НЧ в более мелкие (см. раздел 1.3.2.2.3). Очевидно, что первой стадией процесса служит разборка НЧ на нуль-зарядные атомы и кластеры серебра. В обычных условиях в последующем они могли бы сформировать 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-зарядных атомов и кластеров серебра.

В результате этого процесса пограничная зона, окружающая НЧ, расширится, количество «растворённых» в матрице атомов/кластеров серебра возрастёт, 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 нуль-валентными атомами и кластерами серебра пограничной зоны, окружающей НЧ.

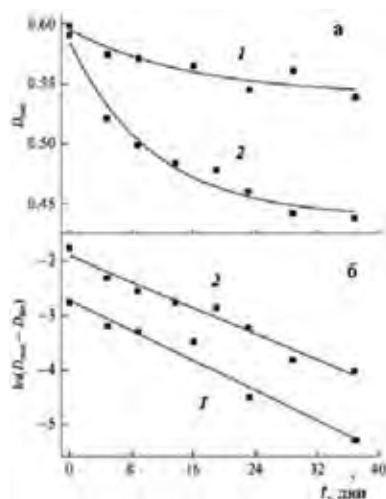


Рис. 23. Изменение оптической плотности (а) и полулогарифмическая анаморфоза зависимости  $\ln(D_{max}-D_{lim})$  от времени (б) при хранении в темноте (1) и при естественном освещении (2).  $D_{lim} = 0.534$  (1) и  $0.42$  (2). Данные [363].

Более значительное понижение величины  $D_{max}$  при выдержке плёнок на свету, по сравнению с выдержкой в темноте, вероятнее всего связано с известным свойством светочувствительности частиц серебра (см., например, [364]).

### Глава 3. Структура и свойства нанокомпозитов

Свойства полимерных НК определяются структурой матрицы, типом, свойствами и характером распределения НЧ по объёму и, наконец, величиной и природой межфазного слоя [365]. 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 объёму приведены выше, глава 1. Однако проблема формирования и структуры межфазного слоя осталась неотражённой.

##### 3.1.1. Межфазный слой

Межфазный слой в полимерных волокнистых композитах независимо от природы волокна и матрицы простирается до микрометров (часть II раздел 3.1, см. также [365]). Очевидно, в случае НК следует ожидать аналогичный результат. Более того, следствием нано размеров частиц является огромная величина удельной поверхности, на порядки больше, чем у волокон. Вследствие этого даже при низком наполнении межфазная область весьма велика и её вклад в свойства композита может быть существенным. Прямые расчё-

ты [366] демонстрируют влияние, которое даже небольшая объёмная доля наполнителя оказывает на окружающую матрицу. Например, всего 1 об. % наносфер (радиус 2 нм) при толщине межфазного слоя в 6 нм даёт объёмную 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 объёма.

Как сказано выше, поверхностная энергия НЧ довольно велика, и они способны адсорбировать различные молекулы. При этом следует иметь в виду, что структура адсорбционных слоёв различна для одномерных углеродных и галлузитных нанотрубок, двумерных графена и слоистых силикатных глин типа ММТ, трёхмерных металлосодержащих НЧ, нуль-мерных нанодIAMAZOV, фуллеренов и квантовых точек. Адсорбция вносит свой вклад в образование 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 методами grafting-from и grafting-to.

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 расширения наполнителя и матрицы межфазный слой может быть в определённой степени деформирован.

Важность межфазного слоя иллюстрирует рис. 24, из которого видно, что именно этот структурный элемент определяет механические свойства композита: напряжение концентрируется на межфазной границе [367].

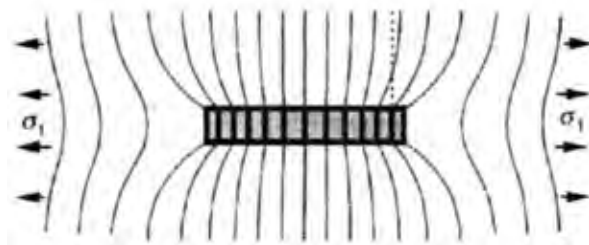


Рис. 24. Схема деформации полимерной матрицы и частицы наполнителя под действием растягивающего напряжения  $\sigma_1$ , действующего на матрицу. Данные [367].

Для электропроводящих НК важнейшее значение имеет слой матрицы между НЧ, который обеспечивает туннельную передачу заряда [368]. Фактически его следует рассматривать как межфазный слой.

Температура стеклования композитов 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 [369]. Эксперимент показал, что межфазная энергия  $\gamma\Delta_{eff}$  этой системы коррелирует со степенью прививки и соотношением молекулярных масс матрицы и привитых полимеров. Значения  $T_g$  различаются в зависимости от обоих параметров и, как показано в работе, количественно согласуются с изменением межфазной энергии, а именно  $\Delta T_g/\gamma\Delta_{eff} \approx -2 \times 10^4 \text{ К} \cdot \text{м}^2/\text{Дж} \cdot \text{Вт} \cdot \text{ч}$ .

### 3.1.1.1. Одномерные наночастицы

Роль матрицы и НЧ можно видеть на примере работы K.W. Putz и др. [370], в которой показано, что влияние добавки МСУНТ на  $T_g$  зависит от плотности сетки матрицы:  $T_g$  растёт 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 низкой плотностью сшивки является значительным.

Образование межфазных слоёв при наличии ковалентной функционализации доказано в [371]. ОСУНТ, МСУНТ и углеродные нановолокна были обработаны смесью азотной и серной кислот, в результате на поверхности образовались карбоксильные группы. Последние были превращены в сложноэфирные группы по реакции с ФГЭ. Матрицу получали путём отверждения ДГЭБА полиэфиртриамином. Разница в рецептуре отражается на структуре межфазного слоя, что проявилось в релаксационных спектрах. На рисунке 25 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 температуре.

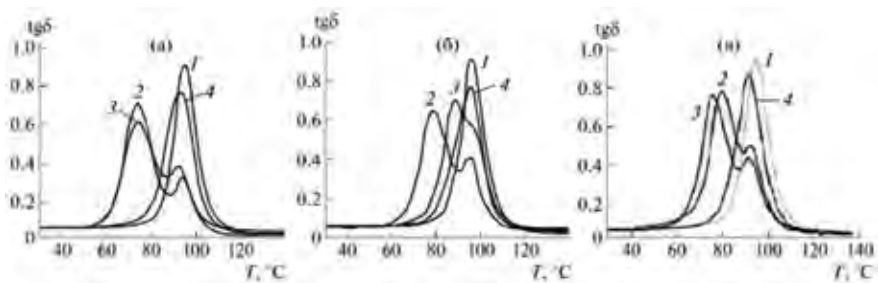


Рис. 25. Температурная зависимость  $\text{tg}\delta$  эпоксидных матриц и эпоксидных НК, содержащих 1 мас. % (а) ОСУНТ, (б) МСУНТ и (в) нановолокон. Чистая матрица (1) и эпоксидный композит с немодифицированными НЧ (2) и НЧ, модифицированными группами СООН (3) и привитыми фрагментами сложного эфира (4). Данные [371].

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 у матрицы. Авторы [371] 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 в межфазном слое.

J.N. Coleman и др. [372] оценили толщину межфазного слоя  $b$  в композите УНТ/ПВС в зависимости от радиуса трубки  $r$  (Табл. 6).

Таблица 6. Зависимость относительной толщины межфазного слоя  $b/r$  от радиуса  $r$  УНТ [372].

$2r$ , 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

Видно, что  $b/r$  тем больше, чем меньше диаметр УНТ, хотя толщина межфазного слоя соизмерима с величинами  $r$ .

В первом приближении объём межфазного слоя УНТ  $v_{int}$  равен:

$$v_{int} = \pi b(2r + b) \quad (15)$$

И если объём НЧ УНТ  $v_1 = \pi r^2$ , то:

$$v_{int} / v_1 = \frac{b}{r} \left( 2 + \frac{b}{r} \right) \quad (16)$$

Учитывая данные таблицы 6, получаем, что объём межфазной области превышает объёмную долю УНТ от 2.3 до 33.5 раза.

S. Wang и соавт. [373] оценили прочность на сдвиг ( $\tau$ ) границы раздела ОСУНТ/эпоксидная матрица как 306 МПа, предположив, что трубки не кластеризованы и что прививка диэтилтолуолдиамин приводит в среднем к образованию одной связи на 25 атомов углерода. В соответствии с теми же расчётами  $\tau$  в случае немодифицированных ОСУНТ составляет ~50 МПа. Однако следует учитывать, что  $\tau$  зависит от радиуса УНТ. Например, согласно данным [374], полученным вытягиванием 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 [375] посредством молекулярной динамики оценивали величину межфазной связи УНТ/ДГЭБА при комнатной температуре. В исследовании сравнивали 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 дивакансиями рассматривали в группе дефектов. Анализ взаимодействия между УНТ и ДГЭБА привёл к вы-



воду о ковалентном сшивании, хотя не было исключено взаимодействие Ван-дер-Ваальса. При этом установлено, что ковалентное сшивание более вероятно 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 [376] показывали, что диаметр УНТ влияет на толщину области раздела УНТ/ДГЭБА, но этот эффект зависит от степени сшивания эпоксидной матрицы. На толщине межфазного слоя в определённой степени сказывается тип отвердителя.

Метод вытягивания [374, 375, 377-381] позволяет оценить межфазное напряжение сдвига (МНС) – важный параметр, характеризующий межфазное взаимодействие (рис. 26).

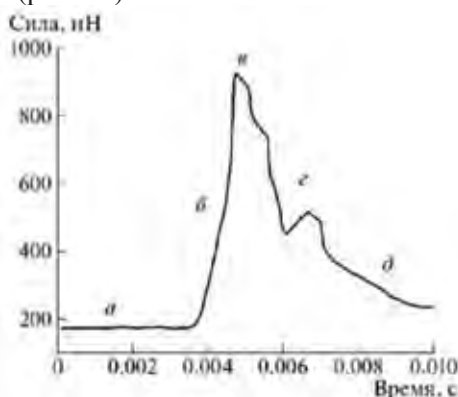


Рис. 26. График изменения усилия отрыва во времени: (а) УНТ встроен в полимерную матрицу; (б) по мере вытягивания УНТ из полимера изгибается консоль; (в) при максимальной силе достигается максимальный изгиб консоли; (г) затем происходит отрывание и (д) полное отделение УНТ от полимера. Данные [375].

Анализ опубликованных экспериментальных данных и различных вычислительных результатов, выполненный J.M. Wernik и др. [378], показал, что как первые, так и вторые не дают оснований для однозначных заключений. Так, экспериментальные испытания на вытягивание нанотрубок привели к выводу, что эти механизмы могут преувеличивать значения МНС полимерных композитов.

Например, в работе [375] с применением сканирующего зондового микроскопа при вытягивании нанотрубки из матрицы продемонстрировано, что МНС между МСУНТ и эпоксидной матрицей находится в диапазоне 35÷376 МПа. Однако использование в аналогичных экспериментах атомно-силового микроскопа [378] показало, что в системе МСУНТ/полиэтилен-бутеновая матрица среднее значение МНС составляет ~47 МПа.

Атомистический подход к проблеме [381] позволил оценить влияние на МНС таких факторов, как длина внедрения УНТ, число взаимодействий Ван-дер-Ваальса, толщина границы раздела, диаметр УНТ. Некоторые результаты приведены в таблице 7.

Таблица 7. Результаты извлечения УНТ с различными диаметрами [381].

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 [380] моделировали метод вытягивания с целью анализа влияния волнистости, аспектного отношения  $\chi$ , диаметра УНТ, объёмной доли, коэффициента Пуассона и модуля матрицы на межфазное напряжение сдвига. Результаты показали, что с увеличением длины волны волнистости и объёмной доли УНТ максимальное значение МНС увеличивается.

Заметим, что в обзоре [377] содержится обстоятельный анализ современных методов исследования межфазных слоёв в УНТ-содержащих композитах.

Как выше сказано (раздел 1.2.2), особенностью химической структуры галлузитовых 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 [382]. 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-( $\beta$ -аминоэтил)- $\gamma$ -аминопропилтриметоксисилан, хлорид цетилтриметиламмония [383] и (3-аминопропил)триметоксисилан [384]. Гомогенизация в шаровой мельнице значительно уменьшала размер кластеров ГНТ и приводила к более равномерному их распределению в матрице. При определённых обстоятельствах, например, при механохимической обработке при наличии воды, высоком давлении и повышенных температурах или при длительном воздействии возможна интеркаляция в межслоиное пространство ГНТ [383].

Результаты комплексного исследования образцов эпоксидных полимеров, отверждённых в присутствии УНТ [385], 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. 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 разобшения агрегатов за счёт функционализации поверхности НЧ прибегают к их расслоению путём интеркалирования (рис. 7). 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'-ДАДС'ом (рис. 8).

Немаловажное значение имеет тот факт, что площадь поверхности двумерной НЧ существенно больше одномерной. Поэтому общий объём 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. [386] использовали метод молекулярной динамики для расчёта адсорбции на шаровых НЧ и получили:

$$\frac{\sigma_r}{\sigma_f} = \frac{r}{r + 0.8} \quad (17)$$

где  $\sigma_r$  и  $\sigma_f$  – площади, занимаемые молекулами алкантиола на AuНЧ с радиусом  $r$  (нм) и на плоской поверхности.

P.P. Vijayan и др. [387], используя соотношение (18), оценили объёмную долю интерфазы ( $v_{\text{int}}$ ) в эпоксидных НК, в которой в качестве наноглины использовали модифицированный триметилстеариламмонием слоистый силикат исходный и при наличии бутадиен-нитрильного каучука с концевыми карбоксильными группами.

$$tg\delta = \frac{tg\delta_m}{1 + 1.5B\phi} \quad (18)$$

Здесь  $tg\delta$  и  $tg\delta_m$  – значения тангенса угла потерь НК и матрицы с объёмной долей наполнителя  $\phi$ , а  $B$  – параметр, по существу, характеризующий объём межфазного слоя. Расчёты показали, что при концентрации наполнителя 0.015 мас. % соответствующие значения  $v_{\text{int}}$  составляют 0.0699 и 0.1223.

### 3.1.1.3. Нуль- и трёхмерные наночастицы

Если углеродные НЧ, фуллерены и наноалмазы (НА), вводятся в реакционную смесь и отверждение происходит в их присутствии, то металл-содержащие нередко образуются в ходе реакции *in situ*. Особенность формирования НЧ в отверждающейся эпоксидной матрице заключается в том, что данный процесс протекает в условиях нарастающей вязкости и, в конечном счёте, стеклования системы. Действительно, как показано в работе [192], в изотермическом режиме при 70°C образование НЧ тормозится из-за стеклования. Повышение температуры до 130°C ведёт к его «реанимации». Вместе с тем доказана возможность получения НЧ золота в ПММА матрице, содержащей  $\text{HAuCl}_4$ , при воздействии УФ излучения при различных температурах, не превышающих температуру стеклования ПММА [388].

Отличительной особенностью НА [116, 389] по сравнению с УНТ и другими углеродными НЧ является наличие огромного числа различных функциональных групп, которые покрывают поверхность НА. Слои поверхностных функциональных групп является неотъемлемым свойством этого материала. Химия поверхности НА богата, и любая степень их функционализации может быть достигнута без ущерба для свойств алмазного ядра [118]. В частности, аминирование НА позволило сформировать НК эпоксид/НА без специального отверждающего агента [120]. Влияние высокой

концентрации и малых размеров НА на прочность межфазного слоя способствует повышению механических свойств эпоксидных НК [390].

Качество дисперсии фуллерена  $C_{60}$  в эпоксидном композите обеспечивают химические реакции поверхности наполнителя с матрицей. Исследования показали, что именно межфазная адгезия имеет решающее значение [391, 392]. Среди ковалентных производных фуллеренов следует упомянуть так называемые фуллеренолы. Полигидроксильрованные фуллеренолы содержат различное количество гидроксильных групп [17].

НЧ фуллерена подавляют разрушение межфазного слоя в волокнистых композитах по механизму рассеивания энергии [393]. По-видимому, этим же можно объяснить синергетический эффект фуллерена и оксида графена на механические свойства сшитых полиуретанов [394].

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 [395] 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 [396] 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, преимущественно принимают горизонтальное положение на поверхности. В результате лиганды на небольших металлсодержащих НЧ обычно локализуются путём скручивания вокруг ядра. Крупные частицы сорбируют большое количество лигандов, которые контактируют друг с другом и уменьшают вероятность 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 квантовых точек (КТ). Последние обычно стабилизируются путём модификации поверхности с использованием адсорбированных макромолекул или ковалентной связи с лигандами [397].

Для стабилизации полярных трёхмерных 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, 398–402]. Характерной особенностью НК является резкое изменение свойств в узком диапазоне концентраций НЧ. Рост вязкости трактуется как образование упругой сетки [403]. Формирование сетки проявляется также в механических, электрофизических и других свойствах композитов [404–409] и формулируется как перколяция.

Теория перколяции [410, 411] основана на идее, что при увеличении объёмной концентрации  $\varphi$  НЧ объединяются в постоянно увеличивающиеся кластеры и при достижении определённого значения,  $\varphi = \varphi_c$  образуют бесконечную структуру, называемую перколяционным кластером. Значение  $\varphi_c$  называется порогом перколяции.

Все кластеры имеют фрактальную структуру [412–414]. «Путешествие» по связям (модель «муравей в лабиринте»), 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 соотношениями<sup>12</sup> (19):

$$\varphi_{\infty} \begin{cases} 0, & \varphi \geq \varphi_c \\ (\varphi - \varphi_c)^{\beta}, & \varphi < \varphi_c \end{cases} \quad (19)$$

Вводится также представление о корреляционной длине (характерном размере) конечного кластера  $\xi$ :

$$\xi \propto (\varphi_c - \varphi)^{-\nu}, \quad \varphi < \varphi_c \quad (19a)$$

Значения критических показателей  $\beta$  и  $\nu$  сильно варьируют в зависимости от условий, хотя теоретически для трёхмерной 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 [415–418], но ни одной из них не удалось объяснить все различные экспериментальные результаты, поскольку в таких системах играют роль многие факторы, в частности межфазное взаимодействие [419–421].

Как выше сказано, при достижении критической концентрации  $\varphi_c$  свойства НК меняются кардинальным образом, что обусловлено возникновением перколяционного кластера (рис. 27) контактирующих друг с другом НЧ.

<sup>12</sup> На самом деле зависимость более сложная, во многих случаях S-образная [17].

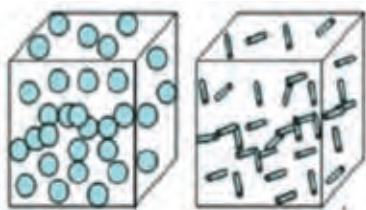


Рис. 27. Схематическое изображение НК с перколяционными кластерами, образованными сферическими и стержнеобразными НЧ. Данные [416].

Для сферических частиц установлена не зависящая от типа решётки величина порога перколяции  $\phi_c \cong 0.16$  с точностью порядка 10% [411]. В случае анизодиаметричных НЧ, таких как нанотрубки и графен, дело обстоит не так просто. Сложность связана с тем, что возможны различные варианты взаимных контактов и ориентации НЧ. В целях её преодоления предложена теория исключённого объёма [32, 398, 399].

### 3.1.2.1. Теория исключённого объёма

Основная идея подхода заключается в том, что порог перколяции связан не с физическим объёмом самого объекта, а с его исключённым объёмом. Так, если  $N_c$  является критической концентрацией числа объектов в системе,  $V$  – объём одного из этих объектов, а  $\langle V_e \rangle$  – соответствующий исключённый объём, то свойство инвариантности величины  $N_c V$ , установленное для перколяции как образование сетки, больше недействительно, а инвариант (то есть нечувствительный к структуре решётки параметр) равен  $N_c \langle V_e \rangle$ .

В качестве НЧ в работе [422] рассматривается цилиндр, увенчанный полусферами, что позволяет в пределе получать сферу или стержень. Объём такой частицы  $V$  определён уравнением (20)

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3 + \pi r^2 l \quad (20)$$

Здесь  $l$  – длина,  $r$  – радиус цилиндра. Важной характеристикой является его аспектное отношение  $\chi = (2r+l)/2r$ .

Для  $\langle V_e \rangle$  теория [422] даёт следующее выражение:

$$\langle V_e \rangle = [8(4/3) \pi r^3 + 8\pi l r^2] + 4l^2 r \langle \sin \gamma \rangle_{\mu} \quad (21)$$

$\langle \sin \gamma \rangle_{\mu}$  – среднее значение для случая, когда диапазон углов ориентации лежит в пределах телесного угла  $\gamma$  вокруг оси  $z$ .

Первый член в формуле (21) – исключённый объём, окружающий НЧ, а второй был предложен в [423] при условии  $l \gg r$  для характеристики влияния распределения ориентаций на исключённый объём. Для исключённого объёма системы объектов А. Celzard и др. [32] путём моделирования системы бесконечно тонких цилиндров получили нижнюю оценку 1.4 и для случая  $\chi = l/2r \rightarrow 1$  верхнюю границу 2.8. Таким образом,  $\phi_c$  находится в пределах:

$$1 - \exp\left(\frac{-1.4V}{\langle V_e \rangle}\right) \leq \phi_c \leq 1 - \exp\left(\frac{-2.8V}{\langle V_e \rangle}\right). \quad (22)$$

В работе [32] получена связь величины порога перколяции с ориентацией цилиндрических частиц (табл. 8). Заметим, что этот подход должен учитывать, что для достижения порога перколяции достаточно иметь относительно небольшую долю, порядка 30 %, контактирующих элементов [411].

Таблица 8. Зависимость порога перколяции от угла ориентации НЧ [32]

$\gamma$ , град.	$\sin\gamma$	$\varphi_c$ , 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	$0.58 \leq \varphi_c \leq 1.15$

Идея исключённого объёма, выражаемая уравнением (22), определяет «геометрические» пределы порога перколяции. Истинные значения  $\varphi_c$  могут отличаться от них достаточно сильно. В частности, это связано с наличием межфазных слоёв, «прокладок» матрицы между НЧ.

Толщина слоя  $\delta$  между частицами вносит относительно малый вклад в эффективные свойства композитов с микрочастицами, но поскольку  $\delta$  может быть сравнима с размером НЧ, её потенциальное влияние в НК существенно. В частности, перколяция может иметь место при объёмных долях ниже теоретических пороговых значений из-за возможности передачи внешнего воздействия через последовательность НЧ- $\delta$ -НЧ, другими словами, через «псевдоперколяционный» контакт [422].

Естественно, в этом случае величина  $\varphi_c$  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. % [402]. 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 [424]. Вероятность процесса электронного туннелирования  $p$  определяет формула (23):

$$p = p_0 \cdot \exp(-2\delta/\varepsilon) \quad (23)$$

Здесь  $p_0$  – константа,  $\varepsilon$  – характерная длина туннелирования, обычно величина порядка нескольких нм.

При этом критические значения  $\delta$  отвечают соотношениям  $\delta_c/l \propto \chi^{-2}$  для стержней и  $\delta_c/D \propto \chi^{-1}$  для дисков [424], в которых  $\chi = D/t$ , отношение диаметра диска к его толщине.

Если механизм электропроводности более или менее ясен, то объяснить «псевдоперколяционный» контакт механических свойств гораздо труднее. Как показало моделирование композита – параллельные стержни в матрице – методом микромеханики, с увеличением модуля упругости межфазного слоя толщиной около 15 нм наблюдается рост как трансверсального, так и продольного модулей. При этом механический перколяционный эффект проявлялся даже при умеренной межфазной жёсткости [422].

Порог электрической перколяции является нижним пределом порога жёсткости. Действительно, когда проводящий путь сформирован, составляющие его УНТ ещё лабильны и не могут нести нагрузку. Только ту концентрацию, которая обеспечивает достаточно сильные взаимодействия между УНТ с образованием жёсткой связи, можно рассматривать как порог перколяции. Согласно [425] «механический»  $\varphi_c = 8.2/\chi$ , «электрический» –  $5.8/\chi$ .

В работе [426] 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 исключённого объёма [423]:  $\varphi_c = \pi/2\chi$ .

### 3.1.2.2. Аналитическая теория

Различные теоретические подходы, такие как [417, 422], 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 [427]. Суть их модели сводится к следующему. Весь объём системы делится на кубические элементы с длиной ребра  $L$ . Каждый куб содержит одну проводящую НЧ. Общее число кубических элементов равно общему количеству НЧ. Объёмная доля наполнителя  $\varphi$  равна:

$$\varphi = \frac{V_{NP}}{L^3} \quad (24)$$

где  $V_{NP}$  – объём НЧ.

Если  $L$  равно сумме геометрического размера частицы (например, диаметра шара  $D$ ) и толщины слоя  $\delta$  матрицы, который обеспечивает туннельную передачу заряда, то весь объём станет проводящим. Согласно [427] это порог перколяции:

$$\varphi_c = \frac{V_{NP}}{(D+\delta)^3} \quad (25)$$

Порог перколяции  $\varphi_{c3}$  3-мерных проводящих сферических НЧ равен [427, 428]:

$$\varphi_{c3} = \frac{\pi D^3}{6(D+\delta)^3} \rightarrow \frac{\pi}{6} \cong 0.523, \quad (26)$$

при  $D \gg \delta$ .

Двумерные НЧ, содержащиеся в полимерных НК, моделировали в виде тонкой круглой пластинки толщиной  $t$  и диаметром  $D$ , диспергированной матрице [417, 418]. Если дробь  $D/t = \chi$ , представляющее собой аспектное отношение, больше 1, необходимо учитывать ориентацию НЧ.

Порог перколяции  $\varphi_{c2}$  двумерных НЧ определится как:

$$\varphi_{c2} = \frac{\pi D^2 t}{4(\langle \cos \gamma \rangle \cdot (D + \delta))^3} \rightarrow \frac{27\pi}{4\chi} = \frac{21.2}{\chi}, \quad (27)$$

где  $\gamma$  – угол между направлениями ориентации НЧ и образца, угловые скобки обозначают усреднение; в трёхмерном пространстве для случайного распределения ориентации  $\langle \cos \gamma \rangle = 1/3$ .



Итак,  $\varphi_{c2}$  обратно пропорционально аспектному отношению  $\chi$ .

Одномерные НЧ, содержащиеся в полимерных НК, моделировали в виде тонкого стержня с толщиной  $d$  и длиной  $l$ ,  $\chi = l/d$  [429]. Порог перколяции,  $\varphi_{c1}$ , определяется:

$$\varphi_{c1} = \frac{\pi d^2 l}{4(\langle \cos \gamma \rangle \cdot (l + \delta))^3} \rightarrow \frac{27\pi}{4\chi^2} \cong 21.2/\chi^2 \quad (28)$$

Однако в [398] высказано мнение, что  $\varphi_{c1} \propto \chi^{-1}$  при  $\chi \leq 15$ , в случае больших значений  $\varphi_{c1} \propto \chi^{-2}$ .

Естественно, порог перколяции зависит от структурных характеристик НЧ. Улучшение дисперсности НЧ в полимерной матрице может снизить значение порога перколяции. На рисунке 28 представлены данные J. Li и др. [430] по влиянию степени дисперсности и аспектного отношения  $\chi$  частиц на величину  $\varphi_{c1}$ . Эти авторы рассмотрели поведение цилиндрических НЧ по модифицированным (учёт агрегации) формулам (26) и (29) в предположении, что агрегированные НЧ образуют сферические клубки. Если объёмная доля  $\varepsilon$  цилиндрических наполнителей включена в сферические агломераты, то:

$$\varphi_c = 0.523\varepsilon + (1 - \varepsilon) \frac{21.2}{\chi^2} \quad (29)$$

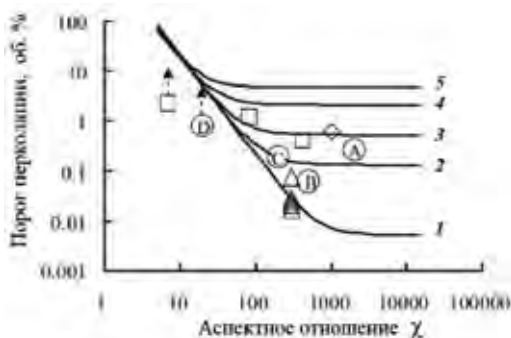


Рис. 28 Связь значений порога перколяции с параметрами  $\chi$  и  $\varepsilon$ . Кривые – расчёт по (29), точки – эксперимент для многослойных УНТ в эпоксидной матрице: А, В, С, D [430]; □ [431]; ◇ [432]; Δ [433].  $\varepsilon = (1) 0.01, (2) 0.05, (3) 0.1, (4) 0.2$  и  $(5) 0.4$ . Данные [430].

Это приближение является упрощением экспериментально наблюдаемых агломератов и не учитывает факты изогнутости и наличия трёхмерной сетки УНТ. Однако ранее такую модель успешно применяли для изучения влияния сферических включений на упругие свойства композитов, армированных УНТ [404, 434]. К тому же Г.В. Козлов и И.В. Долбин [435] продемонстрировали возможность представления агрегата УНТ как клубка разветвлённой макромолекулы.

Как видно, с ростом  $\chi$   $\varphi_c$  достигает плато, и только агрегация становится решающим фактором. Чем меньше степень агрегации  $\varepsilon$ , то есть чем выше дисперсность НЧ, тем ниже порог перколяции. В то же время значение  $\varphi_c$  нечувствительно к размеру агрегатов при  $\chi < 10$ . Представленные на рисунке 28 данные эксперимента, полученные по электропроводности на постоянном ([430, 432]) и переменном ([431, 433]) токе, относятся к НЧ, различающихся как по аспектному отношению, так и по способу смешивания, следствием чего является разная степень агрегирования.

В работе [436] приведены многочисленные данные по порогу перколяции для полимерных НК с УНТ ( $\chi$  порядка 1000) в качестве наполнителя (Рис. 29). Приведённые данные показывают, что в отличие от других полимеров в эпоксидных НК, как правило,  $\varphi_c$  находится в интервале  $10^{-3}$ -  $10^{-1}$  мас. %. Если исходить из модели, то по формуле (28)  $\varphi_c$  однослойных УНТ должна быть порядка  $10^{-5}$ , что согласуется с предельными значениями (объёмная концентрация многослойных УНТ приблизительно вдвое выше массовой и обе величины близки в случае однослойных).

На взгляд авторов [430], экспериментальные результаты согласуются с расчётными. Однако, если сравнить то, что даёт теория, с данными компьютерного моделирования, увидим, что предложенная модель даёт преувеличенные значения  $\varphi_c$  [437]. Как выше сказано, для композита, содержащего случайно расположенные наполнители сферической формы и близкого размера, значение  $\varphi_c$  приблизительно равно 0.16 [411]. В то же время формула (26) даёт величину 0.523. Дело в том, что модель требует, чтобы для перколяции все элементарные объёмы стали проводящими. Между тем для её осуществления достаточно иметь относительно небольшую долю. Так, в рамках задачи узлов<sup>13</sup> на кубической решётке эта доля примерно равна 0.31 [411]. Учитывая это обстоятельство, получаем:  $0.523 \times 0.31 = 0.162$ , то есть совпадение с данными компьютерного моделирования. Следовательно, каждое рассчитанное в соответствии с моделью значение порога перколяции должно быть умножено на 0.31.

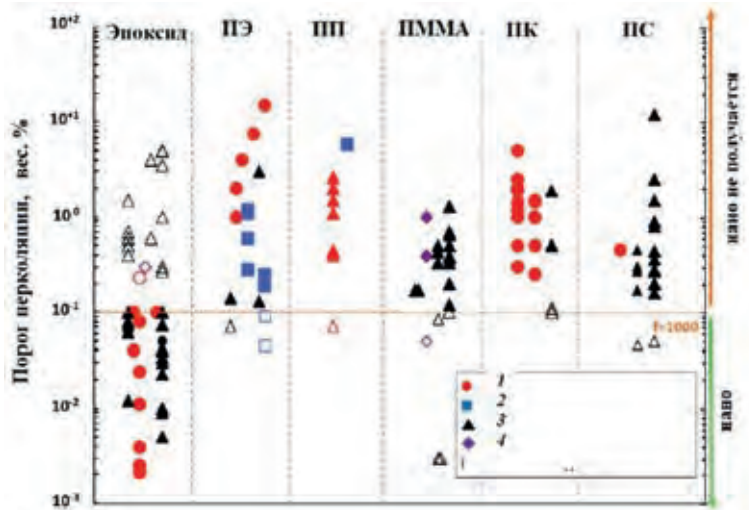


Рис. 29. Пороги перколяции для ряда УНТ/полимерных композитов (экспериментальные данные, опубликованные в литературе). Смешение при сдвиге (1), сжатие порошка-расплава наполнителя и матрицы (2), перемешивание раствора (перемешивание или обработка ультразвуком) (3), другие процессы (4). Сплошные и открытые символы соответствуют типичным и редким экспериментальным порогам. Данные [436].

<sup>13</sup> Согласно теории протекания (перколяции) на решётке в задаче узлов определяют долю проводящих узлов.

С учётом вышеприведённой поправки

$$\varphi_{c2} = \frac{6.57}{\chi} \quad (27a)$$

$$\varphi_{c1} = \frac{6.57}{\chi^2} \quad (28a)$$

Это означает, что расчётные данные рис. 28 сильно завышены, а УНТ агрегированы в большей степени, чем это следует из рисунка.

Кроме этого, метод усреднения вызывает сомнения. В работе [427], на которую ссылаются авторы, проведено усреднение по углам ориентации НЧ, отсюда коэффициент 1/3. Но логичнее было бы получить среднее значение порога перколяции, имея в виду прямую зависимость последнего от угла ориентации НЧ  $\gamma$  [32, 69, 438], 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,

$$\langle \cos^3\gamma \rangle \cdot \varphi_{c1} = \langle \varphi_{c1\gamma} \cos^3\gamma \rangle = B \frac{\pi}{4\chi^2} \quad (32)$$

Аналогичное соотношение получается для дисков:

$$\langle \cos^3\gamma \rangle \cdot \varphi_{c2} = \langle \varphi_{c2\gamma} \cos^3\gamma \rangle = B \frac{\pi}{4\chi^2} \quad (33)$$

где  $\cos\gamma = D\gamma/D$ .

Таким образом, усреднять следует так:  $\langle \cos^3\gamma \rangle$ , а не  $\langle \cos\gamma \rangle^3$ .

В свете вышесказанного формула (29) примет вид:

$$\varphi_c = 0.162\varepsilon + (1 - \varepsilon) B \frac{\pi}{4\chi^2} \quad (29a)$$

Вычислить коэффициент  $B$  можно, опираясь на данные зависимости  $\varphi_{c1} = f(l\gamma)$ . Например, в работе [32] получена связь величины порога перколяции с углом ориентации цилиндрических частиц  $\gamma$  (табл. 8).

Пользуясь этими данными, получаем:

$$B = \langle \varphi_{c1\gamma} \cos^3\gamma \rangle \cdot \left( \frac{\pi}{4\chi^2} \right)^{-1} = \frac{\sum_\gamma \varphi_{c1\gamma} \cos^3\gamma}{\sum_\gamma \cos^3\gamma} = \frac{4}{1.774} = 2.25 \quad (34)$$

По-видимому, угловая зависимость  $\varphi_c$  может объяснить результаты экспериментов [439, 440] по влиянию скорости сдвига на порог перколяции (рис. 30). Как показано в таблице 8, высокой степени ориентации ( $\gamma = 0$ ) соответствует большая величина  $\varphi_c$ . 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. Вепнам и др. [438]: минимальное удельное сопротивление имело место для невысокой, а не идеальной степени ориентации плёнки нанотрубок.

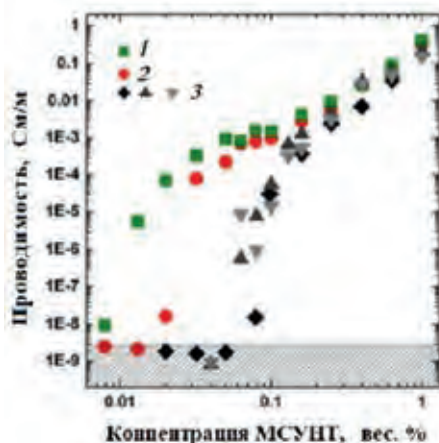


Рис. 30. График проводимости НК МСУНТ/эпоксид как функции массовой доли нанотрубок для различных методов подготовки образца. Скорость перемешивания дисперсии до отверждения в течение 5 мин. при 80 °С, об/мин: (1) 50, (2) 500 и (3) 2000. Данные [439].

Сравнение различных подходов к проблеме порога перколяции показывает следующее. Компьютерные модели убедительно решают частные задачи, не всегда поддающиеся обобщению. Идея об исключённом объёме даёт возможность получать ориентировочную оценку  $\varphi_c$ . Простую модель J. Li можно использовать для расчёта величины порога перколяции полимерных НК, но с существенными поправками [437]: во-первых, необходимо учитывать множитель 0.31 [411]; во-вторых, более корректно усреднять ориентацию анизодиаметричных НЧ. Следовательно, уравнение (29а) приводит к более низким значениям порога перколяции, 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.

В работах [414, 441] на основе соотношения (29) даётся трактовка высокого значения степени усиления НК графен/полиуретан при объёмном наполнении 0.4÷0.6. Агрегирование графена ведёт к образованию высоко-модульных кластеров фрактальной структуры, которые обеспечивают рост модуля согласно модели «термита» [412].

## 3.2. Свойства нанокompозитов

### 3.2.1. Механические свойства

Использование НЧ в качестве усилителей эпоксидных полимеров предполагает решение общих для полимерных композиционных материалов задач, а именно, диспергирование агрегатов и обеспечение передачи напряжения от матрицы к наполнителю за счёт создания соответствующего межфазного взаимодействия. Это требует учёта химических особенностей процессов отверждения эпоксидного связующего, химической, топологической и физической структуры сформировавшегося НК. 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  $\chi$ . Так, в случае однонаправленно ориентированных волокон при малом объёмном 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,  $\varphi_f$  – объёмная доля волокна. Параметр  $A$  является функцией величин продольного модуля  $E_f$  и аспектного отношения волокна  $\chi$ , как показано на рис. 31. 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]:

$$E_c = \frac{3}{8}E_{11} + \frac{5}{8}E_{22} \quad (36)$$

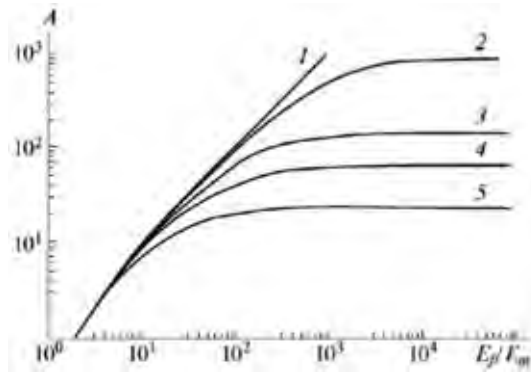


Рис. 31. Зависимость модуля Юнга однонаправленного композита (параметра  $A$ ) от характеристик волокна.  $\chi^1 = 0$  (1), 0.01 (2), 0.03 (3), 0.05 (4) и 0.10 (5). Данные [442].

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, причём  $E_{tr} \gg E_m$ .

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 даёт параметр  $A$ . Как видно из формулы (38) и рис. 31, при низком наполнении ( $\varphi < 0.01$ ) эффективность волокна проявляется только при  $\chi > 10$ .

В основном используется модифицированная формула Tsai-Halpin:

$$\frac{E_c}{E_m} = \frac{1 + 2\chi\eta\phi_f}{1 - \eta\phi_f}, \quad (39)$$

$$\text{где } \eta = \frac{E_f - E_m}{E_f + 2\chi E_m}.$$

При этом считают [444], что замена  $\chi \rightarrow \chi \cdot \exp\{-a - b\phi_f\}$  позволяет учесть агломерацию многослойных УНТ (рис. 32). По оценке длина агломерата составляет 120 мкм, диаметр 120 нм.

В идеальном случае (модель Келли) прочность композита  $\sigma_c$  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  $\sigma_f$  и  $\sigma_m$  – прочность волокна и матрицы;  $\eta$  – фактор ориентации, равный 0.2 для случайного распределения волокон по направлениям [445];  $\xi$  – коэффициент, учитывающий степень реализации свойств волокна;  $\tau$  – сдвиговая прочность межфазного слоя.

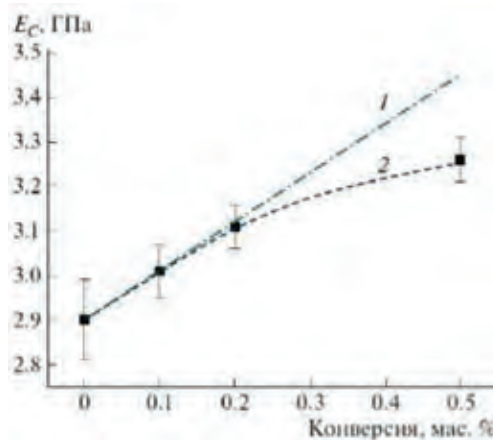


Рис. 32. Зависимость модуля упругости эпоксидного нанокмпозита от концентрации многослойных УНТ (точки). 1 – уравнение (39), 2 – уравнение (39) с поправкой на агломерацию:  $a = 9.15$ ,  $b = 0.12$ . Данные [444].

И аналогично (39) (включая поправку на агломерацию):

$$\sigma = \sigma_m \frac{1 + \xi\eta\phi_f}{1 - \eta\phi_f} \quad (41)$$

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 ( $\sigma$ ), предельного удлинения ( $\epsilon$ ) и динамического модуля ( $E_{20}$ ) НК от концентрации МСУНТ [446].

Концентрация, мас. %	$E$ , МПа	$\sigma$ , МПа	$\epsilon$ , %	$E_{20}$ , 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 концентрации 0.5 % МСУНТ – рост на 46 % при комнатной температуре.

Авторы [446] считают, что поскольку модуль Юнга ( $E$ ) связан с амплитудой  $\beta$ -релаксации, более высокое значение  $E$  обусловлено её 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.

Таблица 10. Сравнительные механические свойства эпоксидных НК [447].

Образец	Растяжение			Изгиб		
	$E$ , МПа	$\sigma$ , МПа	$\epsilon$ , %	$E$ , МПа	$\sigma$ , МПа	$\epsilon$ , %
Эпоксид	3366	30.2	1.12	3045	66.2	1.99
Композит	3647	43.5	1.49	3401	98.5	3.66

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.

Наиболее сильное влияние на механические свойства НК оказывает функционализация УНТ. Так, например, в работе [286] показано, что модуль эпоксидных НК, содержащих 3 % необработанных и функционализированных путём обработки смесью аминокислотной и полифосфорной кислот МСУНТ, увеличился на 32 и 53 %, соответственно.

Х. Chen с соавторами [448] показали, что предел прочности при растяжении эпоксидного НК (1.5 мас. % наполнителя) увеличивается от 39 МПа (матрица) до 46 в случае необработанных и до 59 МПа для функционализированных аминокислотами МСУНТ.

Свойства эпоксидных НК зависят не только от типа функциональных групп, но и от структуры молекул, пришитых к поверхности УНТ. Так, в работе [449] ДСУНТ (с примесью одно-, трёх- и многослойных), первоначально обработанные кислотой, вступали в реакцию с диаминами: 1,12-диаминододеканом (I), 7,10-триокса-1,13-тридекандиамином (II) и 4,4'-(4,4'-метилена-бис-(4,1-фенилен)-бис-(метилена))дианилином (III). Эпоксидные НК,

содержащие 0.1 мас. % ДСУНТ, имели следующие значения модуля сдвига  $G'$  при  $T < T_g$ : 989 (I), 993 (II) и 1393 МПа (III), тогда как для матрицы  $G' = 731$  МПа.

В работе [450] ОСУНТ, модифицированные аминами: 1,12-диаминододекан, 4,7,10-триокса-1,13-трикандиамин, 4,4'-(4,4'-метилена-бис-(4,1-фенилен)-бис-(метилена))дианилин, – использовались как наполнители ДГЭБА в концентрации 0.1 мас. %. Действительный модуль ( $G'$ ) НК ниже температуры стеклования увеличился в 1.9 раза и почти в 4 раза выше  $T_g$ .

Экспериментальные данные [451] показывают, что существуют различные механизмы диспергирования, которые управляют способностью нанодисперсии усиливать композит. В работе сделано предположение, что сосуществуют два механизма, не приводящие к падению объёмной доли НЧ:

1. Арматура состоит из цилиндрических агломератов с постоянной длиной, размер которых в процессе обработки ультразвуком уменьшается от первоначального диаметра  $D_n$  до  $D_1$ .
2. Арматура состоит из хорошо диспергированных УНТ, а процесс обработки приводит к уменьшению первоначальной длины  $L$  до её доли.

На рис. 33 показано влияние обоих механизмов на модуль Юнга композита с концентрацией УНТ 1 %. Расчёт 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. Эксперимент даёт 2.18 ГПа. Аналогично для 0.5 %-ной концентрации по расчёту 2.17, а в эксперименте – 2.27 ГПа. Согласно принятому подходу, любое значение выше расчётного означает, что первый механизм преобладает над вторым. Наоборот, любое значение ниже расчётного означает, что дисперсия неэффективна или что длина армирующего элемента существенно уменьшена [451].

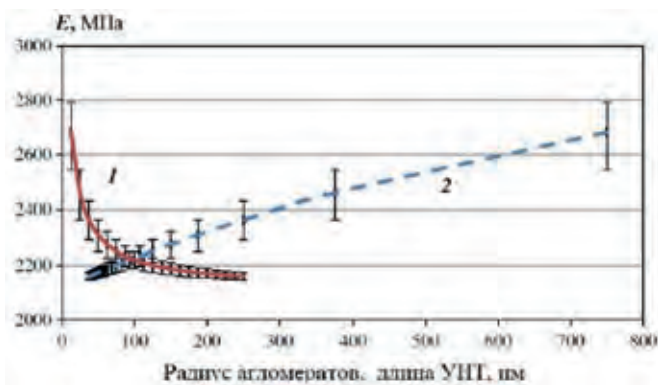


Рис. 33. Влияние механизма диспергирования УНТ на модуль Юнга НК: распад агломератов (1) и сокращение длины УНТ (2). Расчёт по уравнению 39. Данные [451].

С этих же позиций в работе [451] подошли к вопросу о прочности (уравнение 41). Расчётное значение предела прочности для концентраций 0.5 и 1.0 % составляет 24.7 и 25.2 МПа, соответственно, экспериментально определённые 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 ГНТ проявляют более высокую поверхностную энергию, чем немодифицированные, и намного повышают их смачиваемость эпоксидной смолой, а пришитые к ним аминные молекулы, возникающие в результате функционализации, эффективно ингибирует повторную агломерацию ГНТ в процессе отверждения смолы. Но функционализация также усиливает адгезию на границе раздела фаз между ГНТ 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 влияния на механические свойства композитов матрицы, структура которой изменяется из-за влияния НЧ на процесс её формирования. Каталитический эффект поверхностных групп приводит к фронтальной автокаталитической реакции (см. рис. 21), следствием чего является неоднородная микрофазовая структура полимера (рис. 34) [289].

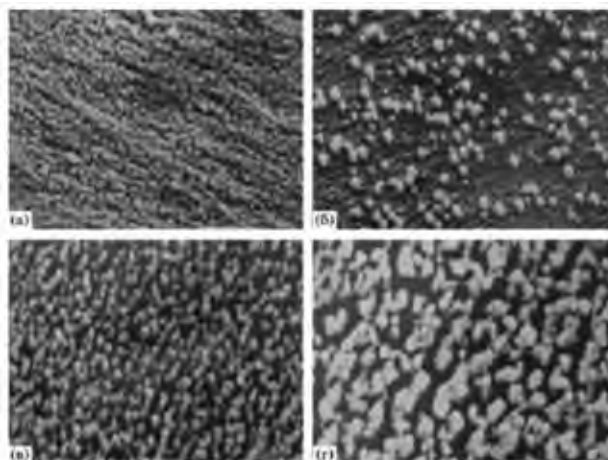


Рис. 34. СЭМ микрофотографии образцов эпоксидных НК с содержанием МСУНТ 0 (а), 0.01 (б), 0.10 (в) и 0.5 мас. % (г). Увеличение 20000. Данные [289].

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, соответственно, прочность образцов. В связи с этим очевидно, что классические аддитивные формулы для расчёта физико-механических параметров НК имеют ограниченное применение.

Смешивание эпоксидной смолы с 2.3 мас. % галлузитовых нанотрубок увеличивает ударную вязкость в 4 раза при изгибе без уменьшения модуля упругости, прочности и термостойкости [452]. Вязкость разрушения эпоксидных НК, модифицированных НЧ галлузита, заметно увеличивается, при этом в наибольшей степени растут коэффициенты интенсивности кри-

тического напряжения  $K_{1C}$  (до 50 %) и критической энергии деформации  $G_{1C}$  (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, ухудшая при этом механические характеристики НК. Модификация поверхности частиц позволит получить более однородное их распределение в матрице и, следовательно, НК с повышенными механическими свойствами [454].

### 3.2.1.2. Двумерные наночастицы

S.I. Hussein [455] исследовал некоторые механические свойства эпоксидных НК с содержанием графена 1, 3, 5, 7 и 9 мас. %. При концентрации 5 мас. % полученные значения ударной вязкости, твёрдости и прочности на сжатие по сравнению с матрицей увеличились до 5.04 кДж/м<sup>2</sup>, 79.8 и 27.85 МПа, соответственно. 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 межфазный слой и межфазное взаимодействие наполнителя с полимерной матрицей, тогда как УНТ могут взаимодействовать с полимерами только через одномерные линейные контакты [129, 406, 456].

Сравнительные данные по испытаниям на растяжение эпоксидного НК с МСУНТ и графеном приведены в табл. 11 [406]. Как видно, графен придаёт жёсткость композиту в большей степени, чем МСУНТ: модуль выше, прочность ниже, коррелируя со снижением удлинения до разрыва.

Таблица 11. Механические свойства армированных НК: модуль  $E$ , разрывные напряжение  $\sigma$  и удлинение  $\varepsilon$  [406]

Материал	Концентрация, мас. %	$E$ , ГПа	$\sigma$ , МПа	$\varepsilon$ , %
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	4.3
	0.50	2.30	64	3.8
	0.75	2.39	68	3.7
	1.50	2.47	69	3.7

В работе [457] также показано, что по модулю графен более эффективен, чем УНТ: при 0.1 мас. %  $E$  растёт на 23 % против 2.6. Однако с прочностью ситуация обратная: рост  $\sigma$  на 0.9 и 27.6 %, соответственно.

В то же время величина  $K_{1C}$  растёт по сравнению с матрицей 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. 35). 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. 35а, модуль упругости композита практически не чувствителен к размеру наполнителя. Другое дело трещиностойкость (рис. 35б): величина коэффициента концентрации напряжений  $K_{Ic}$  растёт 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 существенной становится их численная концентрация, которая тем больше, чем меньше размер.

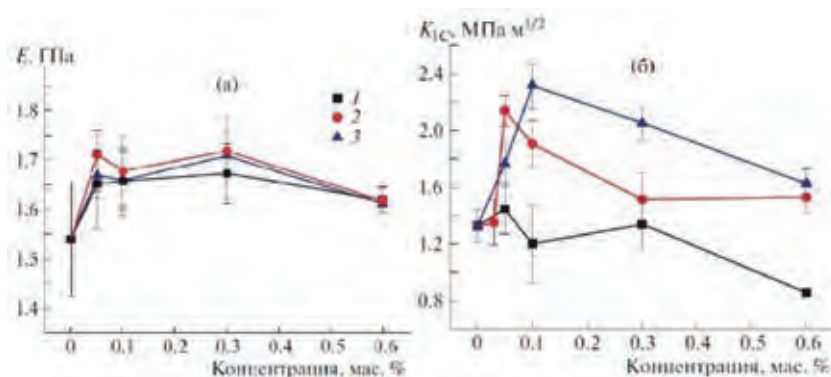


Рис. 35. Зависимость модуля упругости (а) и трещиностойкости (б) от концентрации. Размер НЧ графена 10.79 (1), 1.72 (2) и 0.70 мкм (3). Данные [459].

К. Wang и др. [460] изучали механизм упрочняющего действия двумерных НЧ 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 пути роста 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, происходит межслойное отслоение. Именно в этом месте образуются микротрещины. При дальнейшей нагрузке соседние микротрещины будут вытягиваться в длину, пронизывать связки матрицы между ними и в итоге разовьются в макроскопическую трещину.

По-видимому, этим механизмом можно объяснить особенности поведения НК при растяжении [460]: с увеличением концентрации ММТ модуль растёт, но предел прочности спадает. Вместе с тем при 2.5 мас. % коэффициенты  $K_{Ic}$  и  $G_{Ic}$  достигают максимальной величины. Очевидно, что

с ростом концентрации НЧ, с одной стороны, растёт доля межфазного слоя НЧ-матрица, ведущая к увеличению модуля, с другой – растёт их количество, 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 счёт трения при вытягивании трубки из эпоксидной матрицы. Это замедляет распространение трещин. Прочность на разрыв также может быть повышена за счёт использования УНТ, которые перекрывают трещину и препятствуют её раскрытию. Аналогичные механизмы ужесточения наблюдались для НК с графеном.

В многослойных НЧ трение монотонно уменьшается по мере увеличения числа слоёв [462]. Поскольку лёгкость сдвига между слоями снижает в композитах способность переносить напряжения, то однослойный графен для армирования в НК должен быть оптимальной формой материала.

Иллюстрацией к этому выводу служат результаты работы [463], представленные на рис. 36. 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 слоёв 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  $\chi$  существенная разница по толщине. Поэтому наблюдается такое различие относительно влияния размера НЧ на модуль и сходство в случае прочности (НЧ графена по размеру много меньше графитовых).

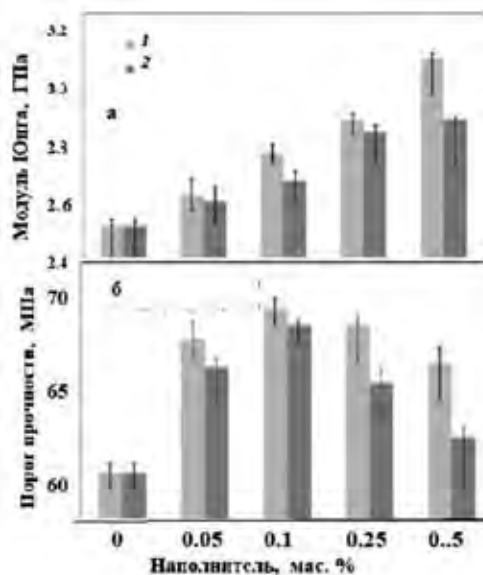


Рис. 36. Зависимость модуля Юнга (а) и предела прочности (б) эпоксидных НК от концентрации НЧ графена (1) и графита (2). Данные [463].

НЧ оксида графена (ОГ) обладают химически активной поверхностью благодаря наличию гидроксильных, карбоксильных, карбонильных, эпоксидных групп [464]. Это обстоятельство позволяет рассчитывать на их армирующую способность. Кроме того, ОГ можно функционализировать за счёт реакций указанных групп. В работе [465] оксид графена модифицировали при помощи 3-глицидоксипропилтриметоксисилана, в работе [466] использовали ДГЭБА. В табл. 12 представлены данные по механическим свойствам эпоксидной матрицы и соответствующих композитов.

Таблица 12. Механические свойства эпоксидных нанокompозитов с модифицированными ОГ [465, 466]

Материал	Концентрация, мас. %	$E$ , ГПа	$\sigma$ , МПа	$\varepsilon$ , %	$K_{IC}$ , МПа·м <sup>1/2</sup>
Матрица	0	3.15	53	3.75	0.50
Оксид 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
Функционализированная ДГЭБА оксид 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
Функционализированная силаном оксид графена	0.10	3.32	81	–	0.69
	0.25	3.46	79	–	–
	0.50	3.60	72	–	–

Видно, что эпоксидный полимер становится жёстким после добавления ОГ, причём функционализация последнего усиливает эффект. Использовали низкую концентрацию добавки. С её увеличением модуль растёт, но прочность падает, коррелируя с уменьшением разрывного удлинения (для сравнения см. табл. 10).

У. Ni с соавторами [467] смогли преодолеть эту тенденцию, создав трёхмерный 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 трёхмерный графеновый продукт 3ДГ с величиной удельной поверхности ~200 м<sup>2</sup>/г, который был использован для армирования эпоксидной матрицы.

На рис. 37 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).

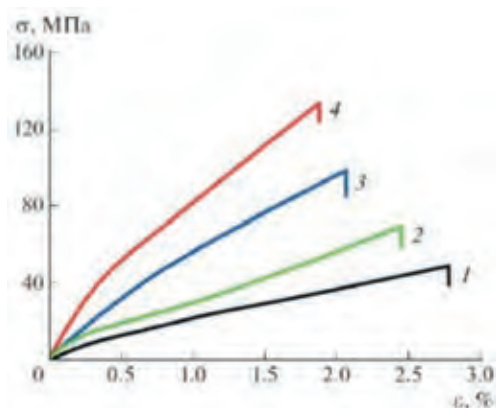


Рис. 37. Кривые растяжения матрицы (1) и эпоксидных нанокмпозитов с ОГ (2, 3) и с 3ДГ (4). Концентрация 0.2 (2, 4) и 0.1 мас. % (3). Данные [467].

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 объяснён расслоением ММТ и подтверждён рентгенографически. 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,  $\text{SiO}_2$  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/ $\text{SiO}_2$  [470].

Материал	$\sigma$ , МПа	$\epsilon$ , %	$K_{1c}$ , МПа·м <sup>1/2</sup>
Матрица	58.2	0.49	0.52
Эпоксидный нанокмпозит/ $\text{SiO}_2$	87.4	0.76	0.93
Эпоксидный нанокмпозит/ММТ + $\text{SiO}_2$	94.9	2.91	1.06
Эпоксидный нанокмпозит/ММТ	87.4	3.7	0.56

Добавка  $\text{SiO}_2$  значительно увеличивает трещиностойкость  $K_{1c}$  и прочность при растяжении  $\sigma$ , но предельное удлинение  $\epsilon$  возрастает незначительно, что указывает на ужесточение матрицы. Включение ММТ, напротив, способствует повышению  $\epsilon$  и  $\sigma$ , но незначительно увеличивает  $K_{1c}$ . Все указанные величины существенно возрастают в случае добавки смешанных НЧ ММТ +  $\text{SiO}_2$ . По-видимому, эффективность наполнителей различна из-за различия их формы. Действительно,  $\text{SiO}_2$  – сферические частицы, ММТ – пластины с аспектным отношением  $\sim 1000$ , смешанные же НЧ имеют сложную форму пластин с присоединёнными к ним шарами. Если

основным механизмом разрушения НК является распространение трещин путём отслоения матрицы от НЧ, то становится понятным синергетический эффект смесового наполнителя, в котором весьма сложный профиль поверхности предопределяет удлинение пути развития трещины и увеличение энергии разрушения композита.

D.K. 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 имеется свидетельство наличия нескольких агломерированных доменов. Результаты по растяжению представлены на рис. 38. 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.

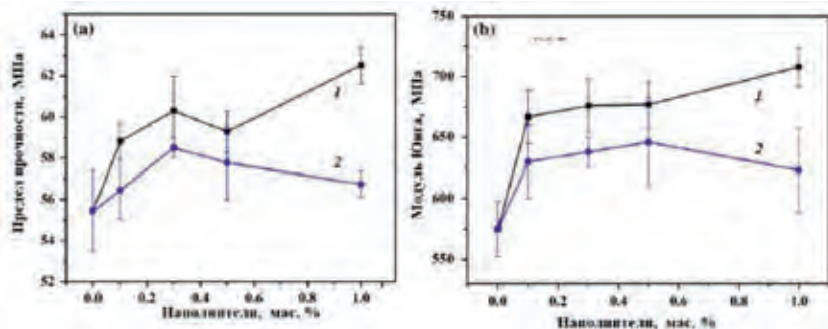


Рис. 38. Зависимость предела прочности (а) и модуля Юнга (б) НК от концентрации НЧ оксида графена (1) и лапонита (2). Данные [471].

В отличие от графена слоистые дихалькогениды переходных металлов, такие как  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WS}_2$ ,  $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{MoTe}_2$ ,  $\text{TaSe}_2$ ,  $\text{NbSe}_2$ ,  $\text{NiTe}_2$ , а также  $\text{BN}$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  являются полупроводниками с высокой шириной запрещённой зоны и не придают существенной электропроводности эпоксидной матрице. Путём 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 разрушение показали, что НЧ  $\text{MoS}_2$  (размером  $400 \div 500$  и толщиной  $5 \div 10$  нм) весьма эффективны для улучшения механических свойств эпоксидных НК при очень низких концентрациях (ниже 0.2 мас. %) [161].

Несмотря на значительный объём уже предпринятых исследований по различным аспектам свойств эпоксидно-глинистых и эпоксидно-графеновых НК, для понимания сложных взаимосвязей структура-свойство всё ещё требуется много работы [472, 473].

### 3.2.1.3. Нуль- и трёхмерные наночастицы

Наноалмазы (НА) благодаря своей превосходной твёрдости и модулю Юнга в сочетании с их огромной площадью поверхности имеют большой потенциал для механического усиления полимерных матриц. Тем не менее невозможно полностью реализовать 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. 39), так и на изгиб значительно повысились при достаточно низком наполнении: максимальный эффект достигнут при 0,2 мас. %.

В работе [389] получен следующий эффект функционализации. Максимальная вязкость разрушения эпоксидного НК  $K_{1c}$  составила  $0,97 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$  при 10 мас. % НА с поверхностными группами -ОН и -СООН, что в два раза выше, чем у исходного полимера. Максимальное значение энергии разрушения растёт втрое ( $193 \text{ Дж/м}^2$ ). Функционализация НА амином [391, 476, 477] ведёт 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 твёрдости (до 300 %).

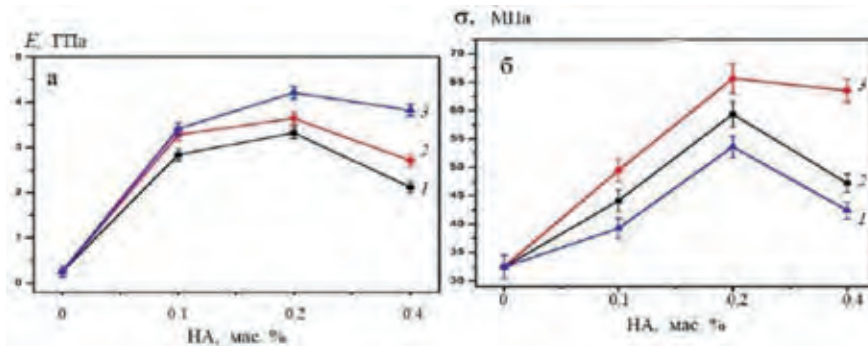


Рис. 39. Модуль Юнга (а) и предел прочности (б) эпоксидных НК, содержащих различные концентрации НА исходных (1), обработанных кислотой (2) и с амидными группами (3). Данные [475].

Фуллерен как нанонаполнитель эпоксидных НК интересен тем, что в отличие от других углеродных ингредиентов, УНТ и графена, его аспектное отношение равно единице. Работ, в которых рассмотрены свойства эпоксидных НК с фуллереновым наполнителем, достаточно [303, 305, 391, 392, 478–481]. Во всех отмечается такая особенность: модуль слабо чувствует наполнение (рис. 40а), но даже при низких концентрациях фуллерена заметно растут прочностные свойства композита (рис. 40б).



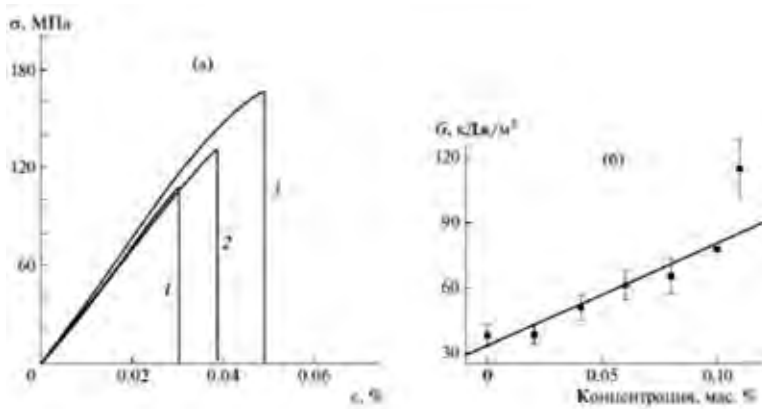


Рис. 40. Кривые растяжения эпоксидных полимера и нанокompозита (а), а также зависимость ударной прочности эпоксидного нанокompозита от концентрации фуллерена (б). а: концентрация фуллерена 0 (1), 0.04 (2) и 0.1 мас. % (3). Данные [479].

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 счёт ветвления, вызванного встречей с НЧ, и/или при её распространении путём 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 её развитие происходит устойчиво без разрушения тела.

На рисунке 41 представлены результаты работы М. Рафее и др. [391] 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 вызывают увеличение разрывных характеристик, модуля ( $E$ ) и предела прочности ( $\sigma$ ). Вместе с тем растут вязкость разрушения ( $K_{Ic}$ ), соответственно, на 24, 33 и 52 %, энергия разрушения ( $G_{Ic}$ ) увеличивается на 47, 58 и 93 %.

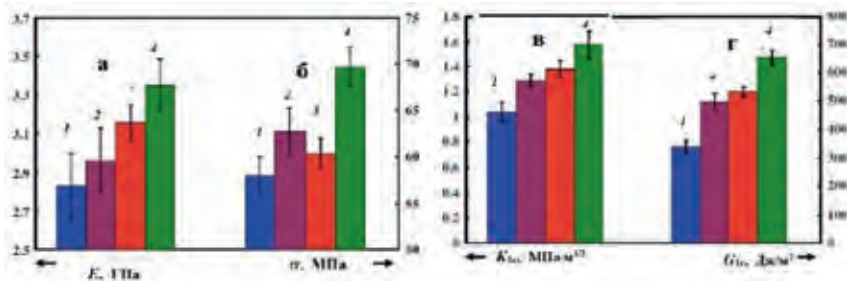


Рис. 41. Зависимость механических свойств НК от концентрации фуллерена: модуль Юнга (а), предел прочности (б), вязкость разрушения (в) и энергия разрушения (г). Концентрация фуллерена 0 (1), 0.1 (2), 0.5 (3) и 1 мас. % (4). Данные [396].

Как показано методом диэлектрической релаксации, фуллерен препятствует молекулярным движениям в эпоксидных композитах. Уменьшение энергии активации процесса  $\beta$ -релаксации указывает на соответствующее увеличение диссипации энергии в полимерной матрице. Кроме того, снижение энергии активации приводит к увеличению подвижности НЧ, тем самым усиливая другие механизмы ударной вязкости НК, такие как отслоение и отрыв НЧ [480].

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  $C_{60}$  в процессе отверждения (схема 1, глава 2), 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 твёрдость НК увеличились на 49 % и 94 % относительно эпоксидной матрицы.

Способность фуллеренов улучшать механические свойства эпоксидных полимеров выше, чем у других форм нанонаполнителей. В немалой мере это обусловлено низкой плотностью фуллеренов (кристаллический  $1.68 \text{ г/см}^3$ ), что позволяет получать высокие объёмные концентрации при низких массовых. Так, заметное повышение механических показателей НК при наполнении их НЧ  $\text{SiO}_2$  наблюдается при больших массовых долях (табл. 14).

Таблица 14. Значения модуля  $E$  и вязкости разрушения  $K_{IC}$  эпоксидных НК в зависимости от концентрации НЧ  $\text{SiO}_2$  [483].

$\text{SiO}_2$ мас. %	$\varepsilon$ , %	$K_{IC}$ , МПа·м <sup>1/2</sup>
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 объёмное наполнение. Это отчётливо показывает рис. 42, где приведены данные [484] по модулю и прочности на изгиб для НЧ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2$ , кардинально различающихся по размерам. Но в координатах «свойство-объёмная концентрация» получают совпадающие кривые.

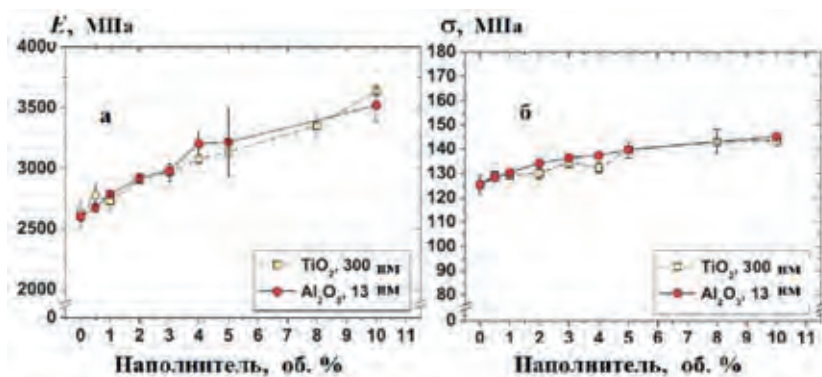


Рис. 42. Модуль изгиба (а) и прочность на изгиб (б) эпоксидных НК в зависимости от объёмного содержания НЧ. Данные [484].

Как было сказано выше, металлсодержащие НЧ следует разделить по способу их формирования – приготовлены ли они предварительно, смешаны со связующим, и затем в их присутствии происходит отверждение – или они образуются *in situ* в ходе процесса формирования эпоксидных НК. В основном окислы и соли 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  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  имели полигональную или продолговатую форму и средние размеры  $\sim 18$  или  $\sim 39$  нм [485]. Соответственно, свойства эпоксидных НК, наполненных этими частицами, различались.

На рис. 43 представлены кривые растяжения образцов эпоксидной матрицы (кривая 1) и эпоксидных НК с 1 мас. % наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  полигональной (кривые 2 и 3) и продолговатой (кривая 4) формы, причём последние две (3 и 4) были обработаны 3-аминопропилтриметоксисиланом (АПМС). Из приведённых 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 растёт прочность, причём 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, что и прочность, меняется величина трещиностойкости  $K_{1c}$ : 0.11, 0.43, 0.62 и 0.89 МПа·м<sup>1/2</sup>.

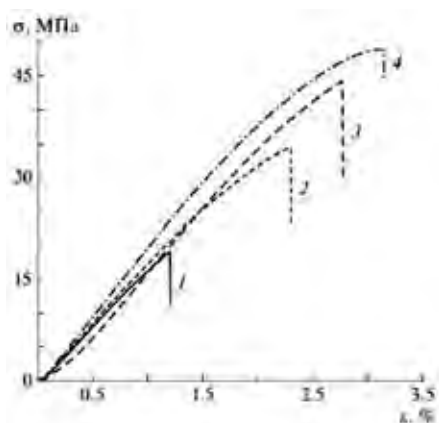


Рис. 43. Кривые растяжения матрицы (1) и эпоксидного НК с наночастицами  $Fe_3O_4$  полигональной (2, 3) и продолговатой (4) формы, обработанные АПМС (3, 4). Данные [485].

Эффективность функционализации НЧ окислов металлов подтверждается данными работы [486], в которой частицы  $Fe_2O_3$  кубической формы и размером  $\sim 40$  нм обрабатывали АПМС. Результаты приведены в табл. 15. Как видно, прочность композитов по сравнению с матрицей растёт во всех случаях. Однако увеличение трещиностойкости НК обеспечивает только функционализация АПМС.

Таблица 15. Механические свойства эпоксидных НК с  $Fe_2O_3$  [486].

Материал	Концентрация, мас. %	$\sigma$ , МПа	$K_{IC}$ , МПа·м <sup>1/2</sup>
Матрица	0	59.3	1.21
Эпоксидный нанокмпозит нефункционализированный без $Fe_2O_3$	1	63.2	1.19
	2	67.8	1.16
Эпоксидный нанокмпозит, функционализированный $Fe_2O_3$	1	73.6	1.88
	2	78.3	2.06
	3	84.8	2.27
	4	89.1	2.49

К металлсодержащим НЧ относятся также квантовые точки (КТ), высокодисперсные частицы полупроводников диаметром  $1\div 30$  нм. Важным фактором являются их диспергируемость и совместимость с матрицей эпоксидных НК [154]. Решению этой задачи посвящена работа [487], в которой перед включением в эпоксидную матрицу НЧ CdSe обрабатывали олеиновой кислотой. Полученные НК приобретали большую 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 эту тенденцию. Ударная вязкость эпоксидного НК с обработанными КТ достигает 7.42 кДж/м<sup>2</sup>, что на 24.1 % выше, чем у эпоксидного полимера и на 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. Наличие большого количества кислородсодержащих функциональных групп на поверхности частиц УКТ обеспечивает их превосходную дисперсию в различных полимерных матрицах [488].

В работе [489] рассмотрены УКТ со структурой графена толщиной порядка трёх слоёв 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 растёт в 2.53 раза, но прочность только в 1.38 раза из-за 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 ( $E$ ), разрывная прочность ( $\sigma$ ) и удлинение ( $\epsilon$ ), 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	$\sigma$ , МПа	$\epsilon$ , %	$w$ , 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 [363], в которой рассматривали зависимости модуля Юнга, разрывной прочности и удлинения от концентрации прекурсора, мистрата серебра (AgМу). Как видно (рис. 44), в пределах разброса закономерности свидетельствуют о росте жёсткости 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 счёт 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 кинетика образования и структура матрицы (температура стеклования первых НК 128÷130°C, вторых – 98÷100), а также функция распределения НЧ по размеру.

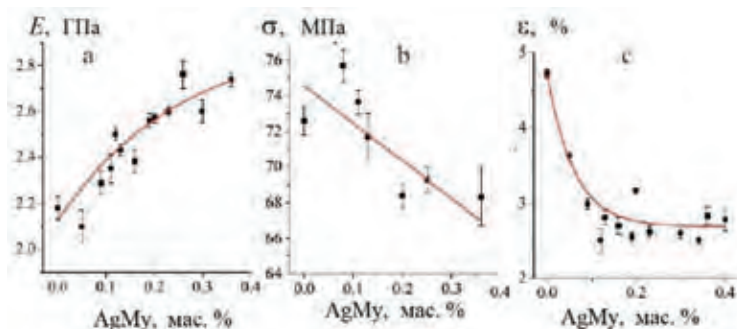


Рис. 44. Зависимости модуля упругости (а), предела прочности при растяжении (б) и относительного удлинения при разрыве (с) НК от концентрации AgMy. Данные [363].

### 3.2.1.4. Композиты с наполнителями двух типов: синергетический эффект.

Синергетический эффект свойств конечного композита может быть достигнут за счёт включения двух типов нанокompозитов, каждый из которых по-разному взаимодействует с матрицей [389]. В [492] исследовано влияние соотношений УНТ: графен на механические свойства гибридных композитов. На рисунке 45 показаны результаты испытаний на изгиб.

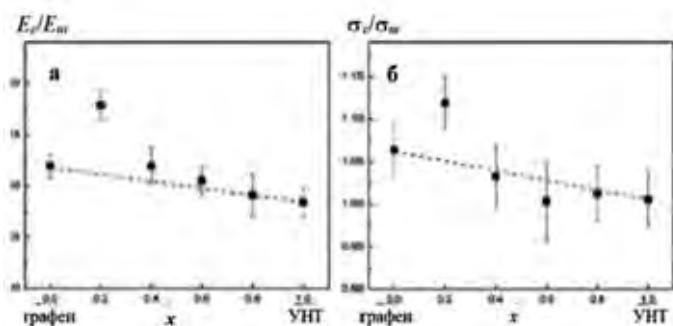


Рис. 45. Зависимости относительных величин изгибных модуля упругости (а) и прочности (б) эпоксидных НК с фиксированной концентрацией наполнителя 0.1 мас. % от состава – доли графена  $x$ ; пунктирная линия показывает правило смешения.  $E_m$  и  $\sigma_m$  относятся к матрице. Данные [492].

Как видно, для всех соотношений УНТ: графен выполняется простой закон смешения. Исключение составляет состав 0.8:0.2, показывающий значительное превышение показателей по модулю и прочности.

Аналогичные результаты были получены при испытаниях на сдвиг со скоростью  $5 \text{ с}^{-1}$ :

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 сетку НЧ: двумерные графеновые нанопластины интеркалируются между одномерными нанотрубками, что приводит к образованию трёхмерной сетки наполнителя, способствующей повышению 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.

Ещё 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 гравфен-УНТ; это замедлит появление микротрещин и поглотит больше энергии в процессе перестройки. Вышеупомянутые факторы ответственны за повышение вязкости разрушения и прочности на сдвиг. Это также может в определённой 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 даёт основание ожидать 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. 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 системы определяется не столько свойствами УНТ, сколько контактами между НЧ и прыжковым механизмом лимитирующей стадии проводимости [34, 35].

Носители заряда графена ведут себя как безмассовые релятивистские частицы (фермионы Дирака). Высокая электронная проводимость в одном слое обусловлена качеством его кристаллической решетки – низкой концен-

трацией различного типа дефектов, которые действуют как центры рассеяния и ингибируют перенос заряда путём ограничения длины свободного пробега электрона [84, 498]. Хотя графен по сравнению с МСУНТ имеет более высокую электропроводность ( $\sim 10^6$  vs  $\sim 10^5$  См/см), порог перколяции последних в полимерных композитах, как правило, ниже (рис. 46).

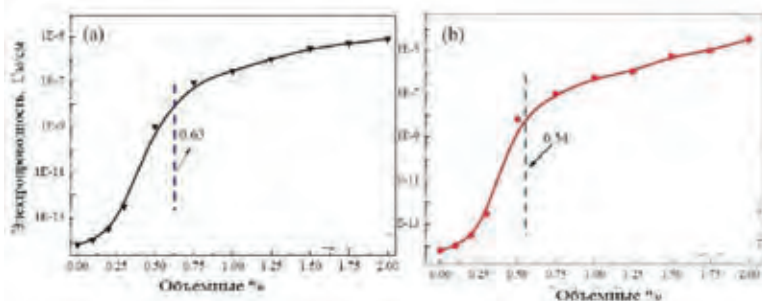


Рис. 46. Концентрационная зависимость DC-электропроводности НК с графеном (а) и МСУНТ (б). Цифры на графиках – порог перколяции, об. %. Данные [499].

Обычно электропроводность композитов изучают путём анализа концентрационных и температурных зависимостей проводимости на постоянном токе  $\sigma_{dc}$  (DC-измерения) и действительной части комплексной проводимости на переменном токе  $\sigma_{ac}$  (АС-измерения). Примером первого подхода могут служить данные работы [499] (рис. 46). Второй реализован А. Vavouliotis с соавторами [500] при изучении электропроводности эпоксидных НК, в которых в качестве НЧ использовали МСУНТ. Результаты приведены на рис. 47.

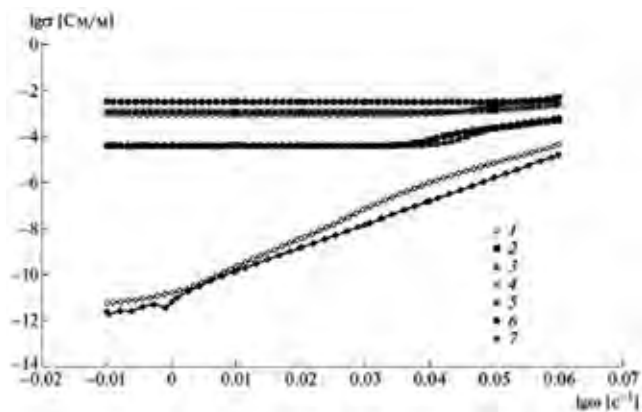


Рис. 47. Зависимость АС-электропроводности НК от частоты. Концентрации МСУНТ 0.1 (1), 0.3(2), 0.5 (3), 0.6 (4), 0.8 (5) и 1.0 мас. % (6); 7 – матрица. Данные [500].

Видно, что  $\sigma_{ac}$  зависит от частоты и содержания МСУНТ и растёт почти на 10 порядков с их увеличением. Кривые АС-проводимости матрицы и образца с самой низкой концентрацией почти совпадают и демонстрируют степенную зависимость  $\sigma_{ac}$  от  $\omega$ . В низкочастотном диапазоне наблюдается резкое увеличение проводимости (до восьми порядков) между образцами с 0.1 и 0.3 мас. % МСУНТ.



Кривые для НК с концентрацией, равной или выше 0.3 %, демонстрируют широкое плато, так называемой кажущейся DC-проводимости. Очевидно, что тут имеет место явное проявление порога перколяции.

На основе данных по DC-проводимости по уравнению (19) были вычислены критическое значение концентрации МСУНТ  $\varphi_c = 0.089$  мас. % и критический показатель  $\beta = 2.574$ . По AC-проводимости получен следующий результат:  $\varphi_c = 0.098$  мас. %,  $\beta = 3.204$ . По-видимому, это различие обусловлено разницей в механизмах проводимости. DC-проводимость осуществляется путём преодоления энергетических барьеров между благоприятными проводящими участками внутри материала и образованием непрерывного пути протекания между электродами. При AC-проводимости носители заряда вынуждены мигрировать на большие расстояния. Увеличение частоты ведёт к уменьшению среднего смещения носителей тока и росту  $\sigma_{ac}$ , 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 AC-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  $\varphi_c$  около 0.015 мас. %, в случае смеси УНТ – около 0.0225.

В работе F.H. Gojnu и др. [502] проведено изучение влияния типа и функционализации УНТ на AC-проводимость НК (рис. 48).

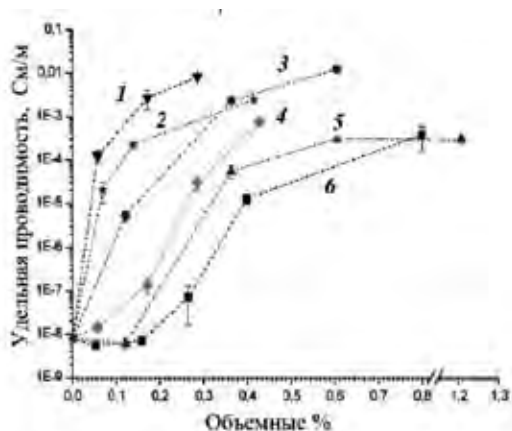


Рис. 48. Концентрационная зависимость AC-электропроводности НК с МСУНТ (1), ОСУНТ (2), ДСУНТ (3), (4) и (5) – соответственно, МСУНТ и ДСУНТ, функционализированные амином, и НЧ углерода (6). Данные [502].

Как видно, наименьший порог перколяции, выраженный в объёмных концентрациях, относится к МСУНТ. Далее следует ОСУНТ, затем ДСУНТ, и ещё большее значение  $\varphi_c$  для несущих аминогруппы 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/см<sup>3</sup> [502]. Напомним, что физический смысл имеет именно объёмное значение порога перколяции.

По-видимому, в рассматриваемом случае определяющее значение имеет аспектное отношение. Для выше указанного ряда  $\chi$  составляет: > 5000, ~3500 и ~3500, однако удельная площадь поверхности в последней намного больше всех предыдущих; для НЧ углерода  $\chi = 1$ .

Введение функциональных групп в сопряжённую  $\pi$ -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 её диэлектрические показатели, которые в переменном электрическом поле характеризуются комплексной диэлектрической константой  $\epsilon^*$ , или проницаемостью:

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'',$$

где  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  – действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости.

Первая представляет собой компоненту поляризации, 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 (19):  $\varphi_c = 0.6$  мас. %,  $\beta = 3.7$ . Величина  $\epsilon''$  повышается до критической концентрации, а затем снижается. К растущей ветви зависимости  $\epsilon''(\varphi)$  применимо уравнение (19а):  $\nu = 0.47$ . Диэлектрическая проницаемость увеличивается с 3.5 для чистой эпоксидной смолы до 5.5 для НК с 1 мас. % МСУНТ. М. Trihotri и др. [504] доказали, что в таких НК проводимость осуществляется за счет туннелирования электронов.

Электрические свойства графена определяются тем, что уровень Ферми в нелегированном графене находится в точке Дирака, где достигаются минимальные значения проводимости [505]. Электрические свойства графена можно улучшить, добавив легирующие примеси свободных носителей заряда, так как проводимость линейно увеличивается с увеличением плотности носителей заряда. Например, бор в качестве легирующей примеси может вносить в лист графена ~0.5 носителя на один допант [506]. Плёнки графена, легированного бором, содержат большое количество дефектов Стоун-Уэльса, создающие локальный электронный резонанс и вызывающие электронное рассеяние, но не приводящие к электронному легированию графеновой плёнки.

При добавлении небольшого количества фуллерена  $C_{60}$  в эпоксидную смолу DC-проводимость композитов значительно снижается и при  $0.01 \div 0.02$  мас. % достигает минимума, составляющего 20 % от исходной. Фуллерен,

аккумулируя заряд на своей поверхности, ограничивает подвижность носителей заряда внутри материала и таким образом подавляет его накопление на поверхности изолятора [507].

В электропроводности, как и на механических свойствах, проявляется синергизм [494]. Авторы считают, что добавление УНТ существенно влияет на диспергирование НЧ графена и агрегатное их состояние в матрице. К тому же небольшое количество УНТ в композите графен/эпоксид увеличивает адгезию и совместимость бинарного наполнителя с эпоксидной матрицей.

Как показано L. Yue и др. [492], при отношении графен:МСУНТ = 0.2:0.8 проводимость существенно увеличивается по сравнению с тем, что даёт правило смешения (рис. 49б). Порог перколяции при этом соотношении также снижается (рис. 49а).

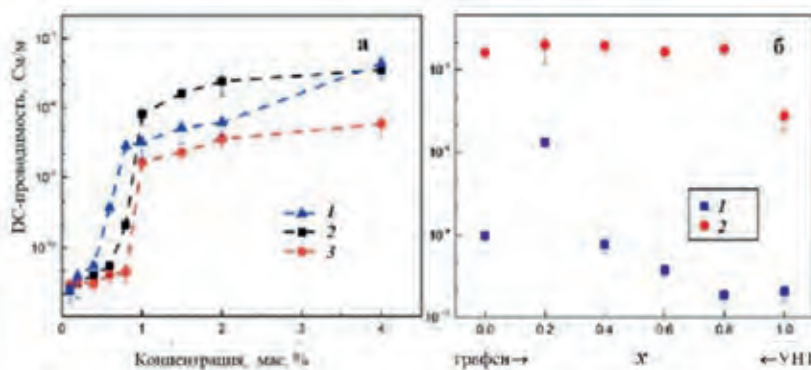


Рис. 49. (а) DC-электропроводность эпоксидных НК с наполнителями состава 0.8:0.2 УНТ к графену (1), УНТ (2) и графеном (3) в зависимости от концентрации наполнителя. (б) электропроводность композитных образцов с различным отношением  $x = \text{графен}/(\text{графен} + \text{УНТ})$  при постоянных общих концентрациях 0.8 (1) и 4.0 (2) мас.%. Данные [492].

По-видимому, такой состав наполнителя ведёт к формированию оптимальной структуры проводящей сетки. Действительно, моделирование методом Монте-Карло порога перколяции НК с бинарными наполнителями, состоящих из одномерных и двумерных НЧ, проведённое 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 эпоксидных НК с металлсодержащими НЧ зависят от проводящей способности последних: проводник (Ag, Cu) или полупроводник ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ZnO).

#### П о л у п р о в о д н и к и.

В. Tsonos с соавторами [509] методом диэлектрической релаксационной спектроскопии изучали эпоксидные НК с НЧ ZnO размером менее 100 нм. Данные по удельной проводимости приведены на рис. 50.

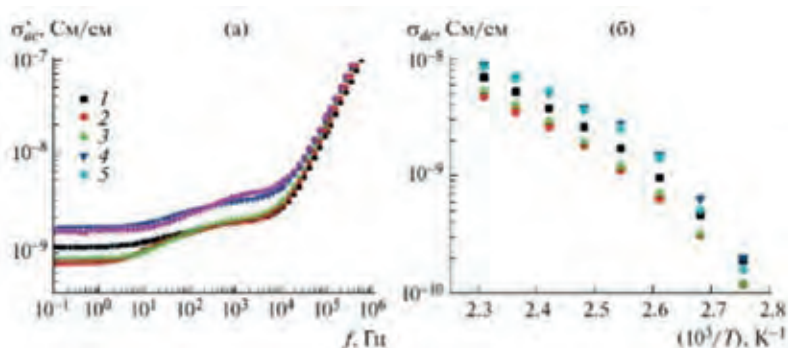


Рис. 50. Зависимости удельной проводимости эпоксидного НК с ZnO от частоты при 110°C (а) и  $\sigma_{dc}$  от температуры при частоте в 1 Гц (б). Концентрация НЧ ZnO 0 (1), 3 (2), 7 (3), 10 (4) и 12 мас. % (5). Данные [509].

Как следует из частотной зависимости (рис. 50а), все кривые при низких частотах демонстрируют наличие плато, что соответствует DC-проводимости  $\sigma_{dc}$ ; однако её величина мала –  $10^{-9}$  См/см. Это означает отсутствие сквозной проводимости, а компенсация приложенного поля происходит за счёт ориентации диполей. Поскольку кривые, относящиеся к матрице и композитам, радикально не различаются, ясно, что речь идёт о диполях, связанных с полимерными цепями. НЧ, образуя связи с молекулярными фрагментами матрицы, облегчают (концентрация ZnO 10 и 12 %) или затрудняют (3 и 7 %) их ориентационную релаксацию. Данные рис. 50б подтверждают такой вывод.

Температурная зависимость DC-проводимости описывается эмпирическим законом Фогеля – Фульчера – Таммана

$$\ln \sigma_{dc} \propto -\frac{B}{T - T_0} \quad (42)$$

где  $B$  и  $T_0$  – эмпирические константы.

Обычно этим уравнением описывают динамику релаксации  $\alpha$ -процесса полимеров. Константа  $T_0$ , часто интерпретируемая как температура «статического замораживания» электрических диполей или перехода в состояние дипольного стекла, на 30÷60 К ниже  $T_g$ .  $T_0$  и  $B$  соотношением  $D = B/T_0$  связаны с так называемым силовым параметром  $D$ , который обратно пропорционален величине индекса хрупкости  $m$ , характеризующего степень отклонения от аррениусовской зависимости

$$m = \left[ \frac{\partial \ln \eta}{\partial (T_g/T)} \right]_{T=T_g}, \quad (43)$$

где  $\eta$  – вязкость.

Величина кинетического индекса хрупкости  $m$  является мерой меж- и внутримолекулярных взаимодействий в системе в точке стеклования [510]. В табл. 17 приведены константы уравнения Фогеля – Фульчера – Таммана для двух 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.

Таблица 17. Константы уравнения Фогеля – Фульчера – Таммана для эпоксидных нанокompозитов с ZnO

Содержание ZnO, %	$B, K$	$T_0, K$	$D$
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].

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 (44), зависит от содержания наполнителя, причём максимум потерь монотонно уменьшается с его концентрацией.

$$M^* = \varepsilon^{*-1} = (\varepsilon' - i\varepsilon'')^{-1} = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} + i \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} = M' + iM'' \quad (44)$$

Пики кривых  $M''(f)$  в порядке возрастания частоты могут быть отнесены к межфазной поляризации, известной также как максвелл-вагнеровский эффект,  $\alpha$ -переходу (стеклование) и локальному  $\beta$ -переходу, который обычно связывают с перегруппировками полярных боковых групп полимерных цепей. На рис. 51 показаны температурная и концентрационная зависимости частот  $f_{max}$ , относящихся к первым двум пикам.

Как видно, во всех системах  $\alpha$ -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 счёт различных добавок, пластификаторов и т. д. Параметр  $T_0$  также увеличивается с содержанием наполнителя в соответствии с повышением температуры стеклования.

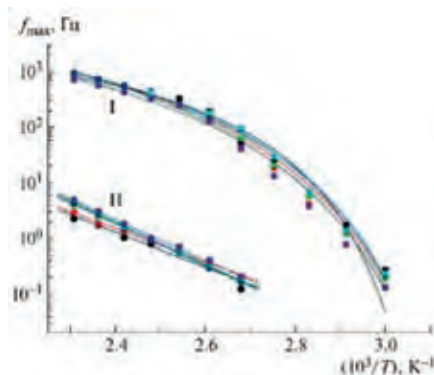


Рис. 51. Температурные зависимости  $f_{max}$ , относящиеся к  $\alpha$ -переходу (I) и эффекту межфазной поляризации (II) для концентраций BaTiO<sub>3</sub>, варьирующихся от 0 до 13.6 об. %. Данные [512].

Таким образом, характер температурной и частотной зависимости  $M''$  подтверждает вывод об определяющем влиянии структуры эпоксидной матрицы на электрофизические свойства композитов. В работе S. Singha и M.T. Thomas [513] проведено сравнение эпоксидных НК с НЧ TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ZnO в качестве изоляторов. Добавка 0.5 мас. % TiO<sub>2</sub> понизила DC-сопротивление матрицы с  $7 \times 10^{17}$  до  $\sim 2 \times 10^{17}$  Ом·см, ZnO до  $\sim 3 \times 10^{17}$  (концентрация 0.5 мас. %), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до  $\sim 4 \times 10^{17}$  (концентрация 5 мас. %). Влияние типа наполнителя не очень значительное. Вероятно, данное явление обусловлено тем, что введение наполнителя приводит к появлению в композите избыточных свободных зарядов, наибольшее количество которых несут НЧ TiO<sub>2</sub>.

Эти наполнители оказывают аналогичное влияние на AC-диэлектрическую прочность. Анализ вероятности пробоя проводили в терминах распределения Вейбула:

$$F(x) = 1 - \exp\{-(x/\lambda)^\beta\} \quad (45)$$

(параметры  $\lambda$  – масштаб и  $\beta$  – формы).

Наличие НЧ повышает вероятность пробоя, снижая величину  $\lambda$ . Так,  $\lambda = 28.6$  кВ/мм при 0.5% ZnO, тогда как для матрицы  $\lambda = 52.3$ . В случае Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> параметр масштаба составляет 36÷40 кВ/мм.

На рис. 52 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 ( $\sim 500$  нм) ведут к снижению электрической прочности в большей мере, чем мелкие ( $\sim 65$  нм).

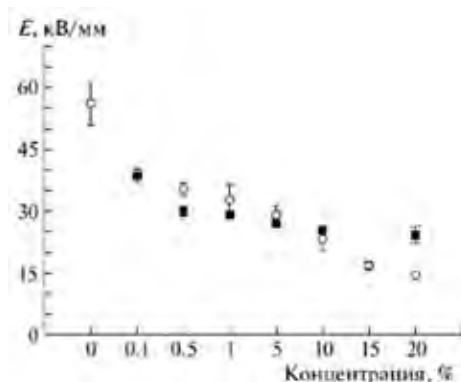


Рис. 52. Зависимость AC-диэлектрической прочности эпоксидного НК от концентрации частиц ZnO с размером 65 (тёмные точки) и 500 нм (светлые). Данные [514].

Как показали Q. Wang и G. Chen [515], на AC-диэлектрическую прочность эпоксидных НК заметное влияние оказывает также структура межфазного слоя. Так, обработка НЧ  $\text{SiO}_2$  силаном приводит к повышению  $\lambda$  от 140.1 (матрица) до 151.4 кВ/мм, тогда как для необработанных частиц  $\lambda = 130.5$  кВ/мм.

Межфазный слой играет важную роль в определении свойств композитов, что ярко проявляется при большой концентрации НЧ. X. Huang с сотрудниками [516], пользуясь методом широкополосной диэлектрической спектроскопии, изучали высоконаполненные эпоксидные НК, содержащие 50 об. % НЧ  $\text{BaTiO}_3$  с шестью видами обработки поверхности (рис. 53). Предполагалось, что в данном случае именно межфазные слои окажут решающее влияние на свойства композита.

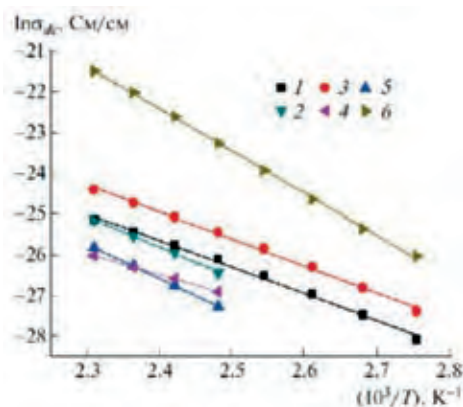


Рис. 53. Температурная зависимость DC-проводимости эпоксидного НК с НЧ  $\text{BaTiO}_3$  без обработки (1) и с привитыми группами SH (2), OH (3),  $\text{NH}_2$  (4), эпоксидной (5), а также сверхразветвленным ароматическим полиамидом (6). Данные [516].

В отличие от зависимости, приведённой на рис. 51, в данном случае выполняется закон Аррениуса. Это означает, что природа матрицы себя не проявляет. Энергия активации  $E_a$  проводимости зависит от химической

природы привитых к поверхности НЧ групп, т. е. от строения межфазного слоя. Наименьшая  $E_a$  проявляется в случае структур, образованных аминно- и эпоксигруппами, способных напрямую участвовать в формировании матричной сетки (прямые 3 и 4). По-видимому, эти слои имеют наибольшую плотность. Подвижность полимерных цепей ограничена, и её вклад в дипольный или ориентационный механизм поляризуемости будет минимальным. Самым подвижным молекулярным фрагментом, обеспечивающим высокую проводимость, обладает слой, полученный при участии сверхразветвлённого ароматического полиамида. Ему же присуща наибольшая энергия активации (прямая 6).

### П р 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  $\sim 70$  нм. Прямое измерение показало, что DC-проводимость описывается соотношением (19) при значениях  $\varphi_c = 1\%$  и  $\beta = 5$ . Для сферических частиц  $\varphi_c = \sim 15\%$ ,  $\beta = 2$  [518]. Такое расхождение авторы связывают с агрегацией НЧ в цепочечные структуры с большим аспектным отношением, вследствие чего порог перколяции снижается. Другим возможным объяснением служит укрупнение НЧ, а, как установлено в работе [518] (правда, на микрочастичах), это ведёт к снижению величины  $\varphi_c$ .

Вместе с тем выполненные в работе [517] АС-измерения вступают в противоречие с приведёнными выше результатами. На рис. 54 приведены данные по АС-проводимости. Как и в случае МСУНТ (рис. 46), при низких частотах и достаточно высоких концентрациях НЧ Ag  $\sigma_{ac}(f)$  перестаёт зависеть от частоты, знаменуя переход к  $\sigma_{dc}$ . Но, как видно, при концентрациях 2.2 и 3.3 мас. % нет даже намёка на проявление такой тенденции. Чёткий выход на плато относится к 8.3 %. Следовательно, в данном случае  $\varphi_c \sim 0.01$ .

S. Nam с сотрудниками [519], используя в качестве наполнителя порошкообразный Ag размером НЧ 200 нм, нашли, что порог перколяции по измерению электрического сопротивления равен примерно 0.23. Любопытно, что в результате добавления микрочастиц  $\text{SiO}_2$  (1÷5 мкм) в количестве 12 об. % порог сдвигается до  $\sim 0.18$ . Авторы, основываясь на данных электронной микроскопии, считают, что в этом случае надмолекулярная структура матрицы становится более однородной. Дальнейшая работа [520] показала, что большое значение имеет размер частиц  $\text{SiO}_2$ . Когда добавляли 5 об. % НЧ диаметром 1000 нм, порог перколяции  $\varphi_c$  снижался от 0.23 до 0.14, при уменьшении диаметра (500, 80, 10 нм) в конечном счёте  $\varphi_c$  достигает величины 0.1.



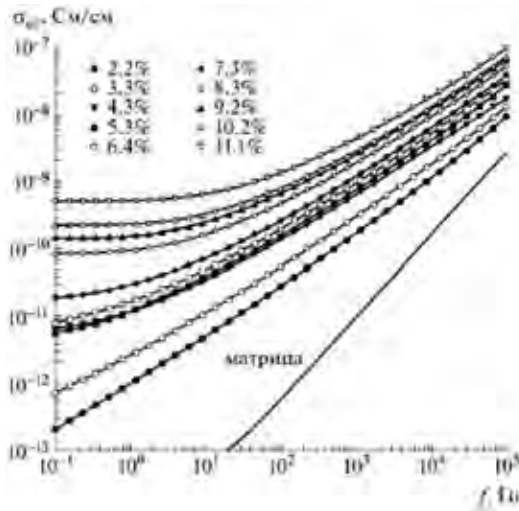


Рис. 54. Частотная и концентрационная зависимости АС-проводимости эпоксидного НК с НЧ серебра. Данные [517].

В работе [353] путём восстановления *in situ*  $\text{AgSbF}_6$  получены НЧ серебра размером  $15 \div 20$  нм. Порог перколяции по АС-проводимости не был достигнут даже при 20 мас. % прекурсора; это соответствовало приблизительно 5 мас. % или  $\sim 0.5$  об. % НЧ Ag, что вполне естественно.

При концентрациях наполнителя, не превышающих  $\varphi_c$ , измерения методом диэлектрической спектроскопии отражают релаксационные свойства матрицы и влияние на них НЧ. Так, в работе [354], продолжающей предыдущую, показано, что зависимость комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon^*$  от частоты  $\omega$  описывается уравнением Гавриляка – Негами

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{[1 + (i\omega\tau)^\alpha]^\beta}, \quad (46)$$

где  $\epsilon_\infty$  и  $\epsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость при предельно высоких и низких частотах,  $\tau$  – время релаксации,  $\alpha$  и  $\beta$  – параметры, характеризующие различные типы релаксации (см. выше, часть I, раздел 3.2).

В присутствии НЧ Ag низкотемпературные пики на кривых  $\epsilon''(\omega)$ , соответствующие  $\beta$ -релаксации, сдвигаются в сторону высоких частот, что, по всей вероятности, связано с эффектом пластификации. Этим же обусловлено снижение энергии активации аррениусовской зависимости  $\tau(T)$  от 61 (матрица) до 50 кДж/моль (4.1 мас. % Ag).

Пики на кривых мнимой части  $M''$  электрического модуля  $M^*$ , относящиеся к межфазной поляризации, с повышением концентрации Ag также сдвигаются в сторону высоких частот, а величины энергии активации, вычисленные по температурной зависимости их частоты, растут до 159 кДж/моль, демонстрируя увеличение гетерогенности системы.

Г.Ф. Новиков и др. [521] методом широкополосной диэлектрической спектроскопии ( $10^{-2} \div 10^5$  Гц) изучали влияние НЧ серебра на сквозную проводимость  $\sigma_{dc}$  эпоксидных НК в области концентраций  $\leq 0.8$  мас. % (рис. 55).

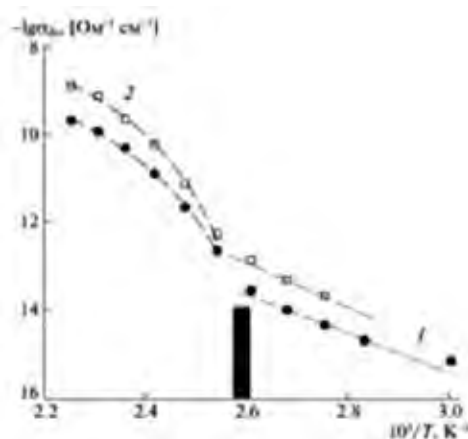


Рис. 55. Температурные зависимости сквозной проводимости плёнок НК на основе ЭД-20 с различным содержанием AgМу: 1 – 0.032, 2 – 0.7 мас. %. Чёрным прямоугольником показан диапазон температур стеклования, полученных методом ДСК. Данные [521].

Установлено, что температурная зависимость  $\sigma_{dc}$  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  $\sigma_{dc}$  возрастает с ростом концентрации НЧ. По-видимому, наблюдаемый «ломаный» вид температурной зависимости обусловлен изменением механизма проводимости вследствие «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 ( $M_c \approx 92 \div 100$  эме/г при комнатной температуре), что позволяет, включив его в полимерную матрицу, 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, причём функционализацию НЧ  $Fe_3O_4$  полианилином осуществляли путём инициированной на их поверхности полимеризации.

Эксперименты показали, что при намагничивании эпоксидных НК с 15 мас. % как функционизированных, так и нефункционизированных НЧ петля магнитного гистерезиса не наблюдается. Её отсутствие на всех кривых намагничивания с почти нулевой коэрцитивностью указывает на суперпарамагнитное поведение композита. По-видимому, это обусловлено тем,

что размеры НЧ магнетита ниже критического значения ( $10 \div 20$  нм), так что каждая частица может быть одним магнитным доменом с большим постоянным магнитным моментом и вести себя как гигантский парамагнитный атом. Такая НЧ быстро реагирует 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 путём экстраполяции зависимости  $M_c(H^{-1})$ . Рассчитанные таким способом величины  $M_c$  для НЧ оказались существенно ниже, чем у объёмных 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	$m$ , $\mu_B$
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 перемагничивание последних [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], приведённые на рис. 56.

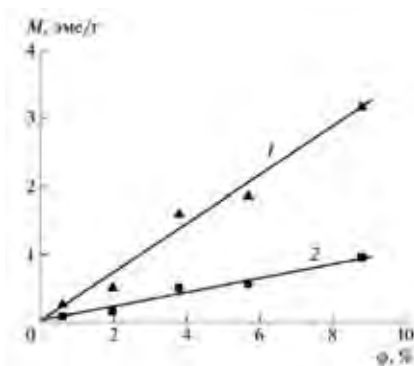


Рис. 56. Зависимость намагниченности насыщения (1) и остаточной намагниченности (2) от объёмной доли наполнителя  $BaFe_{12}O_{19}$ . Данные [525].

Как видно, намагничённость насыщения (прямая 1) и остаточная намагничённость (прямая 2) линейно увеличиваются с ростом концентрации  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ . Предельные значения этих свойств равны, соответственно, 14.0 и 4.1 эме/г. При этом коэрцитивность одна и та же для всех систем:  $H_c = 1.3$  кЭ.

X. Zhang с сотрудниками [526] для придания эпоксидным НК магнитных свойств использовали графен с нанесённым продуктом термического разложения  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  – смеси Fe и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Намагничённость насыщения композита составляла 0.04, 0.16 и 0.45 эме/г для 1.0, 3.0 и 5.0 мас. %, соответственно. Вычисленные значения  $M_c$  для тех же концентраций должны быть 0.15, 0.44 и 0.74 эме/г, так как  $M_c$  для чистого наполнителя равна 14.7 эме/г. Понижение экспериментальных  $M_c$  может быть, по мнению авторов, связано с окислением железа во время процесса отверждения. Коэрцитивность НП 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, намагничённость 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 202.13 Э, что связано с уменьшением межчастичного дипольного взаимодействия из-за увеличения по сравнению с блочным расстояния между однодоменными НЧ. Замена оболочки НЧ с FeO на углеродную [529] ведёт к снижению намагничённости насыщения и росту коэрцитивности, что также можно объяснить снижением межчастичного дипольного взаимодействия.

### 3.2.4. Термические свойства

Величины теплопроводности и электропроводности тесно связаны. Так, в металлах коэффициент теплопроводности  $K$  прямо пропорционален электропроводности. Однако углеродные наполнители, обладающие чрезвычайно высоким значением этого показателя, не показывают ожидаемого повышения термических свойств эпоксидных НК в основном из-за плохой дисперсности и проблем, связанных с природой межфазных слоёв, в частности с термическим сопротивлением Капицы  $R_k$ . На рис. 57 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 растёт на 5÷7 порядков. Тем не менее пропорциональность между этими величинами ( $K$  и  $\sigma_{dc}$ ) сохраняется, если преодолён порог перколяции МСУНТ [531]. Такая же связь обнаруживается между  $K$  и  $\sigma_{ac}$  при более низких концентрациях графена, полученного путём обработки ультразвуком и расслоения

графита [532]. В работе [407] найдено, что для теплопроводности характерен степенной закон (19), показатель степени которого ( $1.8 \pm 0.2$ ) немного меньше значения для перколяции по электропроводности.

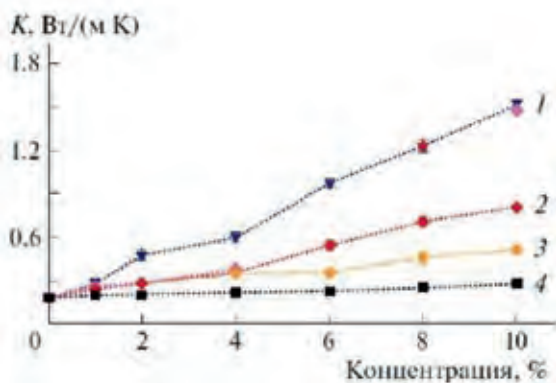


Рис. 57. Концентрационная зависимость коэффициента теплопроводности  $K$  эпоксидного НК с наполнителями графеном (1), МСУНТ (2), окисью графена (3) и графитом (4). Данные [530].

Роль межфазного слоя показали С.-С. Teng с сотрудниками [533], используя полиглицидилметакрилат с концевой пиреновой группой с целью нековалентной 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,  $R_k$ , составляет  $\sim 8 \times 10^{-8}$  м<sup>2</sup>/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  $R_k$  ведёт 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 [535], учёт вклада сопротивления Капицы и структуры межфазного слоя, в частности, эффекта размера частиц в общую теплопроводность является общим и важным аналитическим соображением при анализе термальных свойств эпоксидных НК.

Согласно работе [536], для НЧ с небольшим аспектным отношением при объёмной доле  $\phi \geq \phi_c$  перколяционная теория даёт

$$\ln \left( \frac{\lambda}{\lambda_f} \right) = \left( \frac{1 - \phi}{1 - \phi_c} \right)^n \times \ln \left( \frac{\lambda_c}{\lambda_f} \right) \quad (47)$$

Здесь  $\lambda$ ,  $\lambda_f$  и  $\lambda_c$  — теплопроводность композита, наполнителя и при пороговой концентрации  $\phi_c$ . 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 единицы  $\phi_c \cong 0.15$ , т. е. весовая доля ме-

таллического наполнителя чрезвычайно высока. Примером может служить работа [537], в которой получили  $K = 27$  Вт/м·К при объёмном содержании НЧ серебра 45 %, что соответствует 86 мас. %.

В работе [457] продемонстрирован синергетический эффект бинарного наполнителя – мультиграфеновые пластины + МСУНТ – в повышении теплопроводности эпоксидных НК. При содержании 1 мас. % и составе 0.1:0.9 последняя растёт 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 за счёт УНТ эффективных мостиков между неориентированными НЧ графена.

### 3.2.5. Трибологические свойства

Полимерные композиционные покрытия обладают множеством преимуществ, например, стойкостью к окислению, воздействию кислот и щелочей, а также 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 прочностных характеристик полимерных материалов обычно приводит к снижению коэффициента трения (КОФ) и износа пар трения. Эти цели достигаются за счёт использования углеродных наноапполнителей, 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. %) в виде тонких покрытий на стальном субстрате обеспечивают низкое трение и высокую износостойкость. В работе [542] этот композит был испытан в присутствии внешней смазки (базовое масло SN150). Самый низкий коэффициент трения для композитов был зарегистрирован как 0.04, а удельный износ был определён как  $9.8 \times 10^{-7}$  мм<sup>3</sup>/Н·м без какого-либо разрушения покрытия до  $2 \times 10^5$  циклов скольжения. Показано, что такие полимерные покрытия могут быть отличной пограничной плёнкой как в сухих условиях, так и в виде смазки для различных подшипников.

Было обнаружено, что углеродные волокна придают полимерным композитам самосмазывающиеся свойства, повышая износостойкость за счёт снижения коэффициента трения [543]. Добавки УНТ улучшают трибологические свойства композита, т. е. сочетание углеродных волокон и УНТ даёт

## Эпоксидные полимеры и композиты с эпоксидной матрицей

сильный синергетический эффект [543, 544]. Действительно, как следует из данных [543], приведённых в табл. 19, коэффициент трения композита, содержащего короткие углеродные волокна ( $\mu_0$ ), уменьшается после добавления 0.1 мас. % УНТ ( $\mu_{0.1}$ ).

Таблица 19. КОФ ( $\mu$ ) 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
$\mu_0$	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 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 дисперсности и совместимости с матрицей оба наполнителя функционализировали 3-аминопропилтриэтоксисилоном. 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 эпоксидного полимера. Значительное снижение коэффициента трения нанокompозитных покрытий может быть связано с явлением самосмазывания за счёт наполнителей в результате образования сплошной плёнки между стальной поверхностью и шероховатым композитным покрытием. Добавление  $C_{60}$  привело к лучшим по сравнению с графеном трибологическим свойствам и устойчивости к царапинам. Эти результаты показывают, что свойства эпоксидных нанокompозитных покрытий могут сильно зависеть от формы наполнителя.

R.K. Upadhyay и A. Kumar [548] провели сравнительное исследование улучшающих трибологические свойства фуллерена  $C_{70}$  и МСУНТ в качестве добавок (1, 3, 5 %) к эпоксидным покрытиям. Они показали, что коэффициент трения подложек находится в диапазоне  $0.17 \div 0.29$  в первом случае и  $0.07 \div 0.27$  во втором, а скорость износа находится в диапазоне  $10^{-3} \div 10^{-2}$  мм<sup>3</sup>/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 аминированных НА. Сравнение характеристик трения показали, что НА очень эффективен в улучшении износостойкости и коэффициентов трения полимерных матриц с обоими типами наполнителей, хотя

аминирование НА увеличивает его эффективность, что объясняется образованием прочной границы раздела между аминированными НА и эпоксидной матрицей.

При наличии агломератов в композитах эпоксидная смола/НА, содержащие 25 об. % НА, изнашиваемость контртела из окиси алюминия возрастает, что указывает на очень высокую твёрдость 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 58, введение ОГ в отсутствие УНТ приводит к увеличению КОФ, хотя скорость износа значительно снижается.

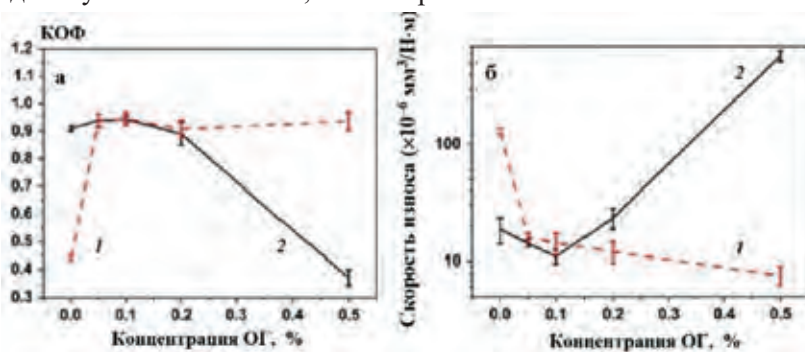


Рис. 58. Коэффициент трения (а) и удельная скорость износа (б) для ОГ/эпоксидных (1) и гибридных МСУНТ-ОГ/эпоксидных композитов с 0.5 % МСУНТ (2) и различным содержанием ОГ, испытанные при давлении 1 МПа и скорости 1 м/с. Данные [550].

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  $\text{ZrO}_2/\text{ОГ}$ , включение которых в эпоксидную матрицу в количестве 0.1 мас. % понизило коэффициент трения на 28 %, и вдвое повысили износостойкость НК. В работе [552] в качестве наполнителя использовали НЧ тройного гибрида УНТ/ОГ/ $\text{MoS}_2$ . Показано, что эпоксидные НК обладают самым низким коэффициентом трения и скоростью износа по сравнению с другими композитными покрытиями, усиленными одним наполнителем или бинарными гибридами. КОФ и скорость износа составляли  $0.042$  и  $3.44 \times 10^{-5} \text{ мм}^3/\text{Н}\cdot\text{м}$ , соответственно, то есть снижены на 90 % и 95 % по сравнению с таковыми для ненаполненного полимера. Это объяснялось равномерным диспергированием УНТ, ОГ и  $\text{MoS}_2$



в тройном гибриде, а также несущей способностью УНТ и ОГ, самосмазывающим эффектом  $\text{MoS}_2$  и образованием плёнки на поверхностях трения.

Эффективными добавками к эпоксидам, улучшающими трибологические показатели, являются НЧ окисей металлов. Так, например, в работе [553] приведены результаты, показывающие, что НЧ окиси алюминия с концентрацией 0.4 мас. % ведут к снижению коэффициента трения на 32 % и увеличению износостойкости НК при различных приложенных нормальных нагрузках и временах скольжения.

S. Srivastava и R.K. Tiwari [554] показали, что при использовании НК эпоксид/двуокись титана, если количество НЧ не превышает 5 мас. %, удельная скорость износа уменьшается более чем в 10 раз, степень износа снижается, а износостойкость растёт. Однако увеличение загрузки наполнителя приводит к повышению скорости износа.

Механизм износа сводится к образованию трещин, их росту, развитию от трещин до волн и образованию 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 двуокиси титана в эпоксидную матрицу распространение трещин в эпоксидной матрице в определённой степени затруднялось частицами на поверхности или вблизи неё. Это привело к образованию более мелких волн на поверхности материала и последующему образованию обломков. При загрузке НЧ двуокиси титана до 5 мас. % чем больше число частиц, тем больше площадь контакта между ними и трущимися поверхностями и, следовательно, тем лучше износостойкость, обеспечиваемая НЧ двуокиси титана.

3. Скорость износа увеличивается при содержании  $\text{TiO}_2$  до 10 мас. %. Это объясняется тем, что при более низком содержании  $\text{TiO}_2$  дисперсность частиц в эпоксидной матрице была достаточно хорошей. Однако, когда содержание частиц достигает 10 мас. %, они агрегируют. Снижение числа НЧ 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, её структура изменяется в большей или меньшей степени по сравнению с ненаполненным отверждённым эпоксидным связующим. Кроме того, матрица влияет на характер распределения НЧ по объёму, что особенно важно в случаях графена или ММТ, когда речь идёт 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, что определило перспективность использования НЧ при 3D печати [555].

## 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. Ruiz-Cornejo J.C., Sebastián D., Lázaro M.J. // Rev. Chem. Engin. 2020. V. 36. No 4. P. 493.
11. Feng L., Xie N., Zhong. // Mater. 2014. V. 7. No 5. P. 3919.
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. 2015. 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., Chotoucka 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. Meuyarpan M.J. // 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. // J. Polym. Eng. Sci., 2006. V. 46. P. 1051.

32. Celzard A., McRae E., Deleuze C., Dufort M., Furdin G., Marêché 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.: Бинном. 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. 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.
73. Flory P.J. // *Proc. R. Soc. Ser. A*. 1956. V. 234. P. 60.
74. Song W., Kinloch I.A., Windle A.H. // *Science*. 2003. V. 302. P. 1363.
75. Yadav D., Amini F., Ehrmann A. // *Europ. Polym. J.* 2020. V. 138. Article 109963.
76. Kim Y.A., Hayashi T., Endo, M., Dresselhaus M.S. Carbon Nanofibers. In: *Springer Handbook of Nanomaterials*, Ed. R. Vajtai. Berlin, Heidelberg: Springer, 2013. P. 233.
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., Мако́тченко 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., Basella 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. Guo Y.-S., Mi Y.-F., Ji Y.-L., An Q., Gao C. // *ACS Appl. Polym. Mater.* 2019. V. 1. № 5. P. 1022.
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. ID 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.П. // 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. Zabih 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., Tuaeв 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. Whitehead C.B., Özkar S., Finke R.G. // *Mater. Adv.* 2021. V. 2. P. 186.
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., Özkar 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. Кузуб Л.И., Гурьева Л.Л., Ходос И.И., Грищук А.А., Эстрин Я.И., Бадамишина Э.П. // *Высокомолек. соед.* 2017, Б. Т. 59. № 5. С. 348.
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. Bardaji 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 молекулярных 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., Спиринов М.Г., Джардималиева Г.И., Иржак 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., Tuaev 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. ID 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. Челябин. 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., Кишитокова Е.В., Розенберг Б.А.* // Нано-микросист. техн. 2008. № 6. С. 4.
255. *Рехвиашвили С.Ш., Кишитокова 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., Lyppez-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. Cividanis 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., Алексаин 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 Boumia 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., Shanmugaraj 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., Yucai 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., Lepienski 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. Кузуб Л.И., Гурьева Л. Л., Ходос И. М., Бадамушина Э. П. // *Высокомолек. соед., Б*, 2020, Т. 62, № 3, С. 222.
344. Gur'eva L.L., Tkachuk A.I., Kuzub L.I., Estrina G.A., Knerel'man E.I., Khodos I.I., Rozenberg B.A. // *Polymer Science B*. 2013. V. 55. № 3–4. P. 139.

345. 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.
346. Bardaji M., Uznanski P., Amiens C., Chaudret B., Laguna A. // *Chem. Commun.* 2002. № 6. P. 598.
347. Nakamoto M., Kashiwagi Y., Yamamoto M. // *Inorg. Chim. Acta*. 2005. V. 358. № 14. P. 4229.
348. Charan S., Singh N., Khanna P.K., Patil K.R. // *J. Nanosci. Nanotech.* 2006. V. 6. № 7. P. 2095.
349. Khanna P.K., Kulkarni D., Beri R.K. // *J. Nanopart. Res.* 2008. V. 10. № 6. P. 1059.
350. Clary D.R., Mills G. // *J. Phys. Chem. C*. 2011. V. 115. № 30. P. 14656.
351. Clary D.R., Nabil M., Sedeh M.M., El-Hasadi Y., Mills G. // *J. Phys. Chem. C*. 2012. V. 116. № 16. P. 9243.
352. Sangermano M., Yagci Y., Rizza G. // *Macromolecules*. 2007. V. 40. № 25. P. 8827.
353. Vescovo L., Sangermano M., Scarazzin R., Kortaberria G., Mondragen J. // *Macromol. Chem. Phys.* 2010. V. 211. № 17. P. 1933.
354. Kortaberria G., Arruti P., Modragon I., Vescovo L., Sangermano M. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2011. V. 120. № 4. P. 2361.
355. Yagci Y., Sahin O., Ozturk T., Marchi S., Grassini S., Sangermano M. // *React. Funct. Polym.* 2011. V. 71. № 7. P. 857.
356. Yagci Y., Sangermano M., Rizza G. // *Polymer*. 2008. V. 49. № 24. P. 5195.
357. Yagci Y., Sangermano M., Rizza G. // *Macromolecules*. 2008. V. 41. № 20. P. 7268.
358. Lu J., Moon K.S., Wong C.P. // *J. Mater. Chem.* 2008. V. 18. № 40. P. 4821.
359. Lu J., Moon K.S., Wong C.P. // *IEEE Proc. 56 Electronic Components and Technology Conference*. San Diego, IEEE, Piscataway. 2006. P. 184.
360. Gao H., Liu L., Luo Y., Jia D. // *Mater. Lett.* 2011. V. 65. № 23–24. P. 3529.
361. Bogdanova L., Kuzub L., Dzhavadjan E., Rabenok E., Novikov G., Pomogailo A. // *Macromol. Symp.* 2012. V. 317–318. P. 117.
362. 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.
363. Богданова Л.М., Шершнев В.А., Спиринов М.Г., Иржак В.И., Закиев С.Е., Джардималиева Г.И. // *Журн. физ. химии*. 2019. Т. 93. № 7. С. 1043.
364. Высоцкий В.В., Урюпина О.Я., Ролдугин В.И., Плачев Ю.А. // *Колл. журн.* 2009. Т. 71. № 2. С. 164.
365. Иржак В.И. // *Высокомогл. соед. С*. 2020. Т. 62. № 1. С. 55.
366. Winey K.I., Vaia R.A. // *MRS Bull.* 2007. V. 32. № 4. P. 314.
367. Hull D., Clyne T.W. *An introduction to composite materials*. 2-nd edition. Cambridge Solid State Science Series. Cambridge: University press. 1996.
368. Zare Y., Rhee K.Y. // *J. Mater. Sci.* 2020. V. 55. № 13. P. 5471.
369. 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.
370. Putz K.W., Palmeri M.J., Cohn R.B., Andrews R., Brinson L.C. // *Macromolecules*. 2008. V. 41. № 18. P. 6752.
371. Auad M.L., Mosiewicki M.A., Uzunpinar C., Williams R.J.J. // *Polym. Eng. Sci.* 2010. V. 50. № 1. P. 183.
372. 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.
373. Wang S., Liang R., Wang B., Zhang C. // *Polym. Compos.* 2009. V. 30. № 8. P. 1050.

374. *Tsafack T., Alred J.M., Wise K.E., Jensen B., Siochi E., Yakobson B.I.* // Carbon. 2016. V. 105. P. 600.
375. *Barber A.H., Cohen S.R., Wagner H.D.* // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 82. № 23. P. 4140.
376. *Sáenz Ezquerro C., Laspalas M., Chiminelli A., Valero C., Serrano F.* // Fibers. 2018. V. 6. № 3. P. 54.
377. *Chen J., Gao X., Xu D.* // Adv. Mater. Sci. Eng. 2019. V. 2019. ID 5268267.
378. *Wernik J.M., Cornwell-Mott B.J., Meguid S.A.* // Intern. J. Solids Struct. 2012. V. 49. № 13. P. 1852.
379. *Cooper C.A., Cohen S.R., Barber A.H., Wagner H.D.* // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 81. P. 3873.
380. *Yazdchi K., Salehi M.* // Compos. Part A. 2011. V. 42. № 10. P. 1301.
381. *Li Y., Liu Y., Peng X., Yan C., Liu S., Hua N.* // Comput. Mater. Sci. 2011. V. 50. № 6. P. 1854.
382. *Prashantha K., Lacrampe M.-F., Krawczak P.* // Adv. Mater. Manufact. Charact. 2013. V. 3. № 1. P. 11.
383. *Deng S., Zhang J., Ye L.* // Compos. Sci. Technol. 2009. V. 69. № 14. P. 2497.
384. *Ye Y., Chen H., Wu J., Ye L.* // Polymer. 2007. V. 48. № 21. P. 6426.
385. *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.
386. *Jimenez A., Sarsa A., Blazquez M., Pineda T.* // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. № 49. P. 21309.
387. *Vijayan P.P., Puglia D., Kenny J.M., Thomas S.* // Soft Matter. 2013. V. 9. № 10. P. 2899.
388. *Агаева Н.А., Александров А.П., Смирнова Л.А., Битюрин Н.М.* // Перспектив. матер. 2009. № 1. С. 5.
389. *Jabeen S., Kausar A., Muhammad B., Gul S., Farooq M.* // Polym.-Plast. Technol. Eng. 2015. V. 54. № 13. P. 1379.
390. *Haleem Y., Song P., Liu D., Wang C.D., Gan W., Saleem M.F., Song L.* // Mater. 2016. V. 9. № 7. P. 507.
391. *Rafiee M., Yavari F., Rafiee J., Koratkar N.* // J. Nanopart. Res. 2011. V 13. № 2. P. 733.
392. *Pikhurov D.V., Zuev V.V.* // Nanosystem. 2013. V. 4. № 6. P. 834.
393. *Jiang Z., Zhang H., Zhang Z., Murayama H., Okamoto K.* // Compos. Part A. 2008. V. 39. № 11. P. 1762.
394. *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.
395. *Gooding J.J., Ciampi S.* // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. № 10. P. 2704.
396. *Kaushik A.P., Clancy P.* // J. Chem. Phys. 2012. V. 136. № 11. Article ID 114702.
397. *Talluri B., Prasad E., Thomas T.* // Superlatt. Microstruc. 2018. V. 116. P. 122.
398. *Balberg I., Anderson C.H., Alexander S., Wagner N.* // Phys. Rev. B. 1984. V. 30. № 7. P. 3933.
399. *Balberg I.* // Philosoph. Mag. B. 1987. V. 56. № 6. P. 991.
400. *Pukánszky B.* // Compos. 1990. V. 21. № 3. P. 255.
401. *Youngs I.J.* // J. Phys. D, 2003. V. 36. № 6. P. 738.
402. *Du F., Scogna R. C., Zhou W., Brand S., Fischer J.E., Winey K.* // Macromolecules. 2004. V. 37. № 24. P. 9048.
403. *Hobbie E.K., Fry D.J.* // J. Chem. Phys. 2007. V. 126. Article ID 124907.
404. *Kozlov G.V., Dolbin I.V.* // J. Appl. Mech. Techn. Phys. 2018. V. 59. № 4. P. 765.
405. *Козлов Г.В., Долбин И.В.* // Изв. ВУЗ. Физика. 2018. Т. 61. № 5. С. 151.

406. *Martin-Gallego M., Bernal M.M., Hernandez M., Verdejo R.; Lopez-Manchado M.A.* // Eur. Polym. J. 2013. V. 49. № 6. P. 1347.
407. *Shi B., Dong L., Li M., Liu B., Kim K., Xu X., Liu J.* // Appl. Phys. Lett. 2018. V. 113. № 4. ID 041902.
408. *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.
409. *Wang S., Liang R., Wang B., Zhang C.* // Carbon. 2009. V. 47. № 1. P. 53.
410. *Тарасевич Ю.Ю.* Перколяция: теория, приложения, алгоритмы: Учебное пособие. М.: Эдиториал УРСС. 2002
411. *Эфрос А.Л.* Физика и геометрия беспорядка. М.: Наука. 1982.
412. *Стенли Х.* Фрактальные поверхности и модель «термита» для двухкомпонентных случайных материалов. В кн.: Фракталы в физике. Ред. Пьетронеро Л., Тозатти Э. М.: Мир, 1988. С. 463.
413. *Козлов Г.В.* // Усп. физ. наук. 2015. Т. 185. № 1. С. 35.
414. *Козлов Г.В., Долбин И.В.* // Прикл. физика. 2017. № 3. С. 96.
415. *Spanos P., Elsbernd P., Ward B., Koenck T.* // Philos. Transact. Roy. Soc. A. 2013. V. 371. № 1993. ID 20120494.
416. *Rahaman M., Aldalbahi A., Govindasami P., Khanam N.P., Bhandari S., Feng P., Altalhi T.* // Polymers. 2017. V. 9. № 10. P. 527.
417. *Ni X., Hui C., Su N., Jiang W., Liu F.* // Nanotechnol. 2018. V. 29. № 7. Article ID 075401.
418. *Ni X., Hui C., Su N., Cutler R., Liu F.* // Nanotechnol. 2019. V. 30. № 18. Article ID 185302.
419. *Yan K.Y., Xue Q.Z., Zheng Q.B., Hao L.Z.* // Nanotechnol. 2007. V. 18. № 25. Article ID 255705.
420. *Wang Y., Yang C., Pei Q.-X., Zhang Y.* // ACS Appl. Mater. Interfac. 2016. V. 8. № 12. P. 8272.
421. *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.
422. *Baxter S.C., Robinson C.T.* // Compos. Sci. Technol. 2011. V. 71. № 10. P. 1273.
423. *Onsager L.* // Ann. N. Y. Acad. Sci. 1949. V. 51. № 4. P. 627.
424. *Ambrosetti G., Grimaldi C., Balberg I., Maeder T., Danani A., Ryser P.* // Phys. Rev. B. 2010. V. 81. № 15. Article ID 155434.
425. *Chen Y., Pan F., Guo Z., Liu B., Zhang J.* // J. Mech. Phys. Solid. 2015. V. 84. P. 395.
426. *Plummer C.J.G., Rodlert M., Bucaille J.-L., Grünbauer H.J.M., Manson J.-A.E.* // Polymer. 2005. V. 46. № 17. P. 6543.
427. *Li J., Kim J.-K.* // Compos. Sci. Technol. 2007. V. 67. № 10. P. 2114.
428. *Zhang B., Yu Y., Liu Y., Huang Z.-D., He Y., Kim J.-K.* // Nanoscale. 2013. V. 5. № 5. P. 2100.
429. *Li J., Ma P.C., Sze C.W., Kai T.C., Tang B., Kim J.-K.* // Proceed. 16th Intern. Conf. Compos. Mater. 2007. P.1. <http://hdl.handle.net/1783.1/50129>.
430. *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.
431. *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.
432. *Allaoui, S. Bai, H. M. Cheng, J.B. Bai.* // Compos. Sci. Technol. 2002. V. 62. № 15. P. 1993.
433. *Bai J.B., Allaoui A.* // Compos.: Part A. 2003. V. 34. № 8. P. 689.
434. *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.

435. Козлов Г.В., Долбин И.В. // Изв. ВУЗов. Физика. 2017. Т. 60. № 6. С. 70.
436. Combessis A., Bayon L., Flandin L. // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 102. № 1. ID 011907.
437. Иржак В.И. // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 8. С. 1228.
438. Behnam A., Guo J., Ural A. // J. Appl. Phys. 2007. V. 102. № 4. Article ID 044313.
439. Kovacs J.Z., Velagala B.S., Schulte K., Bauhofer W. // Compos. Sci. Technol. 2007. V. 67. № 5. P. 922.
440. Bauhofer W., Kovacs J.Z. // Compos. Sci. Technol. 2009. V. 69. № 10. P. 1486.
441. Козлов Г.В., Долбин И.В. // Физика тверд. тела. 2019. Т. 61. № 1. С. 178.
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., Minucmehr A. // *Polymer*. 2016. V. 88. P. 9.
482. Okonkwo A.O., Jagadale P., Garcia 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. // *Высокомогл. 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., Kumanek, 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., Jounq 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., Рабенок 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. Rocheva V.V., Koroleva A.V., Savelyev A.G., Khaydukov K.V., Generalova A.N., Nechaev A.V., Khaydukov E.V. // *Scientific Rep.* 2018. V. 8. No 1. P. 3663.

## Заклучение

Представленный в монографии материал осветил далеко не все стороны процессов формирования, свойств и практического использования эпоксидных полимеров и композитов, которые того заслуживают. Это обусловлено пристрастиями автора и опытом его работы в данной области науки.

Как можно видеть, в книге большое внимание обращено на кинетику формирования сетчатой структуры в результате реакций эпоксидных олигомеров. Эти вопросы всегда интересовали автора [1–4]. Определённое внимание уделено релаксационным свойствам эпоксидных полимеров, в частности природе  $\alpha$ - и  $\beta$ -релаксации, стеклования и стеклообразного состояния [5].

Проблемами, связанными с волокнистыми композитами, автору не пришлось много заниматься. Основные работы в этой области посвящены пограничным слоям полимеров – межфазным и поверхностным, что нашло отражение в книге.

В последние 10 лет существенное место с тенденцией к росту в работе автора занимают нанокompозиты [6]. В силу новизны интереса и свежести материала так получилось, что III часть много больше двух других, и во II уделено внимание наночастицам как модификаторам волокнистых композитов.

Что касается применения эпоксидных полимеров и композитов, то этому следовало бы посвятить отдельную книгу. Области использования волокнистых композитов, такие как ракетная и авиационно-космическая техника, транспорт, бронезащита и спортивный инвентарь, обусловлены их выдающимися механическими свойствами [7]. Применение нанокompозитов определяется как химическими и физико-механическими характеристиками эпоксидной матрицы, её прочностью, термомеханической стабильностью, адгезионной способностью, так и уникальными свойствами НЧ [8]. Например, золото, серебро, медь,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ , 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 плёнок 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 [9, 10].

Диэлектрические и магнитные эпоксидные НК применяются в таких областях, как Фурье-спектроскопия, ЯМР, хранение информации, поглощение электромагнитного излучения и других. 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 плёнки 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) [11–13]. Обращают на себя внимание возможности, открываемые полимерными нанокompозитами в аэрокосмической и оборонной промышленности, которые включают интеллектуальные лёгкие и твёрдые материалы, источники и хранилища топлива и защитные устройства [14].

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 В.И., Розенберг Б.А., Ениколопан Н.С.* Сетчатые полимеры. Синтез, структура, свойства. М.: Наука, 1979.
2. *Иржак В.И.* Архитектура полимеров. М.: Наука, 2012.
3. *Иржак В.И.* Структурная кинетика формирования полимеров. СПб.: Лань, 2015.
4. *Иржак В.И., Межиковский С.М.* Химическая физика отверждения олигомеров. 2-е изд. М.: Юрайт, 2019.
5. *Ростиашвили В.Г., Иржак В.И., Розенберг Б.А.* Стеклование полимеров. Л.: Химия, 1987.
6. *Иржак В.И.* Эпоксидные полимеры и нанокompозиты. Черноголовка: ИПХФ РАН, 2021.
7. *Ю.А. Горбаткина, В.Г. Иванова-Мумжиева, А.М. Куперман.* // Высокомолекулярное соединение. 2016. Т. 58. № 5. С. 439.
8. *Г.И. Джардималиева, К.А. Кыдралиева, А.В. Метелица, И.Е., Уфлянд.* Наноматериалы. Свойства и сферы применения. СПб.: Лань, 2020.
9. *Sambhy V., MacBride M.M., Peterson B.R., Sen A.* // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. № 30. P. 9798.
10. *Santhosh S.M., Kandasamy N.* // Coatings. 2015. V. 5. № 2. P. 95.
11. *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.
12. *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.
13. *Kanapitsas A., Tsonos C., Psarras G.C., Kriptomou S.* // eXPRESS Polym. Lett. 2016. V. 10. № 3. P. 227.
14. *Sadiku E.R., Agboola O., Mochane M., Ndamase A.S.* The Use of Polymer Nanocomposites in the Aerospace and the Military/Defence Industries. In: Polymer Nanocomposites for Advanced Engineering and Military Applications. Ed. N. Ramdani. Hershey PA, USA: IGI Global, 2019. P. 316-354.







*Научное издание*

**В.И. Иржак**

# **ЭПОКСИДНЫЕ ПОЛИМЕРЫ И КОМПОЗИТЫ С ЭПОКСИДНОЙ МАТРИЦЕЙ**

**Монография**

Издается по решению Научно-издательского совета  
Российской академии наук (НИСО РАН) от 01.02.2022 г.  
и распространяется бесплатно

Издатель – Российская академия наук

Подписано в печать 07.12.2022. Формат 70x100/16. Объем 18 п. л.  
Гарнитура Times New Roman  
Печать офсетная. Бумага офсетная. Тираж 300 экз. Заказ 22-08976

**Отпечатано в типографии ООО «КОНСТАНТА».**  
308519, Белгородская обл., Белгородский р-н, пос. Северный, ул. Березовая, 1/12.  
Тел./факс (4722) 300-720, [www.konstanta-print.ru](http://www.konstanta-print.ru)



Иржак Вадим Исакович, главный научный сотрудник Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии РАН, профессор, доктор химических наук, заслуженный деятель науки РФ, родился в 1935 г. в Архангельской обл., в школе учился сначала в Марийской АССР, потом в Казахстане. В 1958 г. закончил химфак Горьковского (Нижегородского) университета. После окончания аспирантуры в Институте химической физики АН СССР был принят в ФИЦ ПХФ и МХ (тогда филиал ИХФ в Черноголовке), где работает до настоящего времени. Научные интересы В.И. Иржака сосредоточены в области кинетики и механизма формирования полимеров, их топологической структуры. Этим темам посвящены кандидатская (1967 г.) и докторская (1979 г.) диссертации, а также ряд монографий и обзорных статей. Работы по исследованию релаксационных явлений в полимерных системах привели к формулированию и обоснованию флуктуационной теории стеклования. Предложена модель физической сетки как основа для описания механических и динамических свойств полимеров. Определённое место в деятельности В.И. Иржака занимают проблемы, связанные с полимерными композитами, в частности, изучение природы межфазного взаимодействия. В.И. Иржак является (со)автором 9 монографий и свыше 500 статей, опубликованных в отечественных и зарубежных научных журналах.