

Беева Д. А., Беев А. А.

# КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИГИДРОКСИЭФИРОВ

Монография



2025

КАБАРДИНО-БАЛКАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМ. Х.М. БЕРБЕКОВА

Беева Д. А., Беев А. А.

---

# КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИГИДРОКСИЭФИРОВ

---

*Монография*

Москва  
Альпен-Принт  
2025

УДК 678.7:678.746  
ББК 35.719 + 35.713  
Б37

*Авторы:*

*Беева Д.А.* – доктор химических наук, доцент, Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова  
*Беев А.А.* – доктор химических наук, профессор, Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

Б37 **Беева Д. А., Беев А. А.**

Композиционные материалы на основе полигидроксиэфиров : монография / Д. А. Беева, А. А. Беев. — Москва : ООО «Альпен-Принт», 2025. — 107 с. : ил.  
ISBN 978-5-6054615-5-5

В монографии представлены результаты исследований по получению и изучению свойств композиционных материалов на основе полигидроксиэфиров. В работе представлен обзор литературы по изучаемой тематике. Описаны способы получения графитсодержащих полимерных композитов, композитов на основе наноуглеродных волокон и глобулярного наноуглерода. Исследованы их эксплуатационные характеристики в зависимости от состава. Монография будет полезна для специалистов в области полимерных композитов, студентов специальностей «Химическая технология», «Химия».

УДК 678.7:678.746  
ББК 35.719 + 35.713

© Беева Д. А., Беев А. А., 2025  
© ООО «Альпен-Принт», 2025

**ISBN 978-5-6054615-5-5**

**СОДЕРЖАНИЕ**

<b>ВВЕДЕНИЕ .....</b>	4
<b>ГЛАВА 1. ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИГИДРОКСИЭФИРОВ .....</b>	5
1.1 Графитсодержащие полимерные композиты.....	11
1.2 Композиционные материалы на основе углеродных наноматериалов .....	15
1.3 Получение полимерных нанокомпозиционных материалов.....	20
<b>ГЛАВА 2. КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ГРАФИТА И ПОЛИГИДРОКСИЭФИРА БИСФЕНОЛА А .....</b>	30
2.1 Синтез композиционных материалов на основе полигидроксиэфира бисфенола А и графита .....	30
2.2 Структура наполненных композитов полигидроксиэфир-графит.....	35
2.3 Анализ межфазной адгезии и межфазных слоев .....	41
2.4 Фрактальный анализ относительной доли межфазного слоя .....	44
2.5 Физико-химические свойства графитсодержащих композитов .....	48
2.6 Механические свойства композитов .....	54
<b>ГЛАВА 3. КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИГИДРОКСИЭФИРОВ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ .....</b>	61
3.1 Получение углеродсодержащих полигидроксиэфирных композитов. Активация нанонаполнителей .....	61
3.2 Исследование свойств углеродных нанокомпозитов .....	76
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>	89

## **ВВЕДЕНИЕ**

В последние годы создание новых полимерных композиционных пластиков, которые обладают значительными преимуществами перед многими известными природными и искусственными материалами, является одним из основных направлений развития материаловедения. Синтез новых полимеров связан с проблемами как экономическими, так и экологическими: необходимы дорогостоящие катализаторы, растворители, установки, отходы таких производств загрязняют окружающую среду. Использование уже созданных полимерных материалов для получения композиционных материалов с комплексом необходимых свойств – задача менее затратная. Возможно применение дешевых наполнителей различного происхождения, переработка таких материалов производится на промышленном эксплуатируемом оборудовании. Композиционные пластики обеспечивают минимальную массу конструкционных изделий и узлов, прочность, жесткость, надежность и долговечность при работе в условиях нагружения, при высоких температурах и в агрессивных средах [1].

В представленной монографии в качестве матрицы для полимерных композитов рассматриваются полигидроксиэфиры – простые ароматические полиэфиры, содержащие свободные гидроксильные группы [2,3]. Полигидроксиэфиры можно модифицировать, используя для их синтеза различного строения бисфенолы или их смеси. Другим направлением является получение композиционных материалов на основе полигидроксиэфиров.

## ГЛАВА 1. ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИГИДРОКСИЭФИРОВ

Наряду с химической модификацией часто используют [4] модифицированные в процессе переработки полигидроксиэфиры, получая композиции на их основе. Для придания покрытиям специфических свойств в композициях с полигидроксиэфирами могут быть использованы другие полимеры, различные наполнители, пигменты, сшивающие агенты, пластификаторы.

Добавка простого полигидроксиэфира к другим термопластам улучшает их адгезию. Специфическое строение полимера обуславливает исключительно низкую газопроницаемость для газов и водяного пара, которая во много раз меньше, чем у других термопластов. Присутствие свободных гидроксильных групп дает большие возможности для образования сетчатой структуры [5].

Для снижения внутренних напряжений в отверженных полимерах, к эпоксидным олигомерам бисфенольного типа добавляли ПГЭ [6-8]. В таких термореактивных системах, как эпоксидные, в процессе их отверждения и последующего охлаждения возникает усадка и образуются значительные внутренние напряжения. При нанесении покрытий, окраски, герметизации, склеивания, литья в формы, наслаждении и т.д., усадка и внутренние напряжения являются причиной образования различных дефектов, таких как трещины, отрывы, пустоты, поры, отслаивания или снижение прочности. При величине добавки ПГЭ в пределах 0-19% отверженные системы образуют однородную фазу, а возникающие в них внутренние напряжения пропорциональны усадке в стеклообразном состоянии. Полученные композиции используют для изготовления высококачественных покрытий, герметиков, клеев, литьевых изделий. InChem Phenoxy Resin (США) выпускает в промышленном масштабе 7 наименований композиций эпоксидных смол с фенокси – смолами под торговыми марками LER-HB, LER-HH, LEN-HB, SER-10, SER-10P, SER-25, ES-35 Solution [8]. Эти композиции представляют собой

растворы марок фенокси-смол в жидких эпоксидных смолах в различных соотношениях с добавлением иногда третьих компонентов типа отвердителей, новолачных смол. Полученные материалы обладают повышенной адгезионной прочностью и жесткостью. Данная компания также выпускает фенокси-смолы с пониженной температурой стеклования, модифицированные капролактамом: РКСР-67, РКСР-80, РКНМ-85.

В работе [9] сообщается, что при введении в эпоксидное связующее полигидроксиэфира дифенилолпропана повышается прочность пластиков на их основе. Композиция термореактивной смолы, содержащая трифункциональный виниловый мономер, фенокси - смолу и эпоксидные соединения, используется для получения отверженных материалов низкой вязкости с длительным сроком службы и высокими механическими и электрическими свойствами.

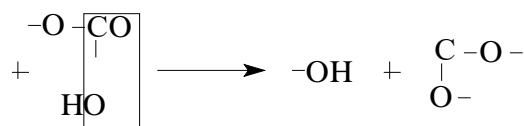
Исследования индийских ученых [10], показали, что улучшение диэлектрических и термических свойств композиций, отверженных диаминодифенилметаном и диаминодифенилсульфоном, происходит при содержании фенокси-смол около 20-30%.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии в динамическом и изотермическом режиме исследовано влияние добавок фенокси – смол на процесс отверждения диглицидилового эфира бисфенола А диизоцианатами в интервале температур 120 – 240°C [11]. Выявлено, что добавление фенокси-смол приводит к увеличению скорости реакции и снижению температуры отверждения, то есть оказывает катализическое действие. Экзотермический эффект реакции зависит от содержания фенокси как в катализируемых системах, так и в отсутствии катализатора – ацетата меди (II).

Путем диспергирования в воде акриловой смолы, эпоксидной смолы бисфенола F и фенокси-смолы бисфенола F с помощью аминных эмульгаторов, получена композиция с низкой вязкостью, стабильностью при хранении. При использовании для внутренней отделки помещений дает гладкую пленку, отлично защищает покрытия от коррозии [12].

Известны фторэластомерные композиции, содержащие фенокси-смолы [13], что позволяет формовать пленки. Они могут использоваться в качестве пленочных kleев с хорошими значениями адгезионной прочности к различным субстратам.

Результаты исследования смесей поликарбоната и простого полигидроксиэфира дифенилолпропана, а также кинетики протекания реакций обмена при переработке этих смесей в расплавленном состоянии, показали [14], что эфирные группы поликарбоната и боковые гидроксильные группы полигидроксиэфира взаимодействуют друг с другом:



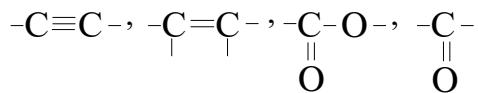
В этих реакциях возможно образование привитых или спищих структур, что увеличивает термостойкость, химическую стойкость поликарбонат-полигидроксиэфирной композиции. Методом экструдирования получены композиции на основе поликарбоната, содержащие до 10% полигидроксиэфира, с высокими теплостойкостью, ударной вязкостью, пониженной горючестью, хорошей перерабатываемостью и с незначительной склонностью к образованию трещин при ударах [15,16].

Показано [17,18], что пленки, отлитые из растворов полигидроксиэфира и полиэфирсульфона, являются прозрачными. Проведение механических испытаний подтверждает смешиваемость полимеров. Методом дифференциально-сканирующей калориметрии установлено, что температура стеклования смеси уменьшается с увеличением содержания полигидроксиэфиров. Это создает возможность переработки модифицированных полиэфирсульфонов при более низкой температуре.

Совместимые во всей области температур ниже 150°C смеси поливинилметилового эфира с полигидроксиэфиром дифенилолпропана готовили поливом раствора из диоксана [19].

С целью повышения ударопрочности, термостойкости высокомолекулярные полигидроксиэфиры модифицируют [20]

полиэпоксидами, содержащими различные группы:



а также азот-, серу-, кремнийсодержащими соединениями. Улучшение свойств достигается благодаря отверждению и образованию сетчатой структуры.

Литьевой полигидроксиэфир, наполненный стекловолокном (20%), благодаря своим высоким механическим свойствам, занимает промежуточное положение между легкими металлами и термопластами [20], обладает значительной коррозионной стойкостью и демпфирующей способностью по отношению к воздействию колебаний, имеет хорошие электрические свойства, устойчив к действию водных растворов минеральных кислот, масел, солей, спиртов.

Перспективно применение полигидроксиэфиров в качестве связующих для намоточных стеклопластиков [21]. В отличие от большинства термопластов эти полимеры имеют хорошую адгезию к стекловолокну и одновременно довольно высокое значение удлинения, что обеспечивает снятие внутренних напряжений без образования внутренних трещин. Работы эти только начинаются [22]. Ранее для этой цели применялись термореактивные полимеры и, в первую очередь, эпоксидные смолы.

Применение в намоточных стеклопластиках связующих из термопластов имеет ряд преимуществ: практически неограниченное время жизни связующего, исключение из цикла переработки стадии отверждения, простота формования и др.

Большое распространение получили фосфатирующие и протекторные грунтовки на основе полигидроксиэфиров высокой молекулярной массы и различных наполнителей типа микроталька, цинковой пыли, кварцевой муки. Применение фосфатирующих грунтовок позволяет исключить трудоемкий процесс обработки поверхности металла перед нанесением на нее лакокрасочного материала.

Протекторные грунтовки, нанесенные на металлические листы,

защищают поверхность металла от механических повреждений при сварке и формовании. Грунтовки на основе «феноксисмолов» испытывались в качестве грунтовочного покрытия в сравнении с грунтовкой ЭП - 0200, используемой для Coil-Coating [23]. Результаты физико-механических испытаний грунтовки после нанесения на стальные пластинки с алюмоцинковым слоем показали преимущество перед низкомолекулярными эпоксидными, которое выражается в высоких адгезионных и физико-механических свойствах, что имеет большое значение при транспортировке, складировании и обработке корпусной стали. На основе высокомолекулярных фенокси - смол разработана фосфатирующая грунтовка ЭП- 0263 С («Праймер 17») ТУ 2312 – 052 -050-34239-93, которая в настоящее время используется для окраски металлоконструкций ОАО «НЛМК».

Порошковая грунтовка, содержащая полигидроксиэфир (50-90%), поликариловые смолы (5-15%), пигмент и отвердитель используется для получения первых покрытий, обладающих взаимной адгезией с покрытиями из поливинилиденфторида и металлической подложкой [24].

В США запатентована биоразлагаемая полимерная композиция, состоящая из крахмала (около 70%), полигидроксиэфира, поликапролактона. Причем используются различные виды крахмала: кукурузный, картофельный, рисовый, а также их смеси. Из такой композиции изготавливают горшки для рассады, футляры для бритв, коробки [25].

Изучены смеси полиэтилена и феноксисмолов (полигидроксиэфира на основе бисфенола А). Исследования показали, что данные смеси несовместимы при любых соотношениях компонентов. Все составы гетерогенны, имеют четко выраженное фазовое разделение [22]. Видимо, полигидроксиэфир может давать композиции только с полярными, гидрофильными полимерами.

Исследование влияния добавок полигидроксиэфира на механические свойства полиэтилентерефталата, показало, что наблюдается увеличение прочности при разрыве сформованных из полученных композиций волокон, что объясняется влиянием гидроксильных боковых групп полигидроксиэфира [26].

Исследованы [27] реологические свойства и совместимость смесей полиметилметакрилат – фенокси-смолы, полученных экструдированием расплава; с помощью ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием изучено взаимодействие между компонентами. Данный метод предлагается использовать при изучении совместимости фенокси-смесей [28].

Методом спинового зонда исследована кинетика формирования структуры рабочего слоя носителей магнитной записи на основе полиуретана и фенокси-смолы с молекулярной массой около 25 000 [29-32]. В качестве отвердителя был выбран триизоцианат. В качестве покрытий магнитных носителей информации предлагают [33] использовать отвержденные по вторичным гидроксильным группам полигидроксиэфиры. В качестве отвердителей применяются ангидриды, ди- и поликарбоновые кислоты.

Одним из главных потребителей полимерной продукции является автомобильная индустрия: приблизительно 11% веса кузова 25% деталей автомобилей произведены из легких полимерных материалов, в основном композиций или смесей [34]. С целью вторичного использования были получены смеси полиамида - 6 и полибутилентерефталата [34]. Однако они оказались несовместимыми и для улучшения смешиваемости были использованы фенокси-смолы. Выбор их обусловлен тем, что они производятся в промышленном масштабе и имеют довольно низкую цену. Полиамид-6 и полибутилентерефталат берут в весовом соотношении 70 % и 30%, полигидроксиэфир добавляли в количестве 5,10 и 30 весовых %. Исследования показали, что полимеры полиамид-6 и полибутилентерефталат в присутствии полигидроксиэфира хорошо совмещаются благодаря образованию водородных связей. Полученные композиции обладают улучшенными механическими свойствами, могут быть вторично переработаны и имеют среднюю стоимость в ряду полимеров.

С целью повышения стойкости покрытия к химическим веществам, истиранию и теплу создана композиция, содержащая до 50% фенокси и ПГАЭ [35]. Покрытие наносится в виде дисперсии или расплава с последующей

сушкой и отверждением. Разработана полиэфирная композиция, содержащая до 50% фенокси – смолы [36], предназначенная для покрытий металлических поверхностей из луженой и нелуженой, оцинкованной, нержавеющей стали и алюминия.

Таким образом, полигидроксиэфиры бисфенола А легко совмещаются со многими промышленными полимерами, в основном полярными, улучшая их перерабатываемость, механические свойства, адгезионные характеристики, стойкость к растворителям и агрессивным средам. Благодаря своей термопластичности полигидроксиэфирные композиции могут многократно перерабатываться известными способами, что существенно снижает цену изделий из них.

## **1.1 Графитсодержащие полимерные композиты**

Наполнение полимеров – один из способов создания пластмасс, резин, лакокрасочных материалов, синтетических клеев и других полимерных материалов с заданными технологическими и эксплуатационными свойствами. Все эти материалы могут быть отнесены к полимерным композиционным материалам, характеризующимся одним физико-химическим признаком: это гетерофазные полимерные системы, составляющие фазы которых взаимодействуют друг с другом, а создание новых свойств обусловлено межфазными слоями и явлениями [37].

Положительный эффект применения наполнителей выражается в увеличении прочности и жесткости материалов, улучшении теплопроводности, повышении износстойкости и ударной вязкости, уменьшении коэффициента линейного расширения, улучшении поверхности и, в отдельных случаях, удешевлении материала.

Выбор наполнителей зависит от типа полимерной матрицы и назначения материалов, необходимости изменения определенных физико-механических характеристик. Вместе с тем, в качестве наполнителей для производства

полимерных композитов, можно использовать практически все существующие в природе материалы после придания им определенной формы и размеров [38].

Выбор того или иного способа получения полимерного композита зависит от полимерной матрицы, вида наполнителя и конечной формы изделия [39]. Известно, что механические показатели наполненных полимерных материалов весьма чувствительны к характеру распределения наполнителя в полимерной матрице, наличию в композитах агломератов частиц наполнителя. При получении наполненных полимеров механическим смешением для преодоления агрегации, лучшего диспергирования и улучшения взаимодействия наполнителя с полимерной матрицей, применяют обработку наполнителей различными поверхностно-активными веществами (аппратами). Так, прочность наполненной стеклянными сферами эпоксидной смолы увеличивается в полтора раза, если наполнитель предварительно обработать силанами [39].

Один из методов получения полимерных композитов – полимеризационное наполнение, суть которого состоит в полимеризации мономера или смеси мономеров на поверхности каталитически активных наполнителей, т.е. непосредственно в процессе синтеза полимера [40].

Исследование образцов полимеризационно-наполненных полиэтилена и полипропилена [41,42] показали, что полимерное покрытие, формирующееся при оптимальных режимах синтеза, равномерно распределено на поверхности частиц наполнителей даже при минимальном количестве полимера на поверхности частиц наполнителей. Прочная связь между полимером и наполнителем в случае полимеризационного наполнения, приводит к улучшению физико-механических свойств по сравнению с композитами, полученными механическим смешением. Так, для композитов полипропилен – графит [43] не наблюдается зависимость разрушающего напряжения от содержания наполнителя, в то время как для композитов, полученных механическим смешением, наблюдается обычное падение прочностных характеристик при увеличении содержания наполнителя. Хороший контакт

наполнителя с полимером всегда является фактором, способствующим улучшению свойств композиционного материала. Поэтому для улучшения адгезии между полимером и наполнителем прибегают к модификации поверхности последнего. Различают химическую и физическую модификации. При химической модификации на поверхность наполнителя прививают различные функциональные группы [44,45], способные химически взаимодействовать с полимером. К методам физической модификации можно отнести обработку наполнителя аппретами или радиационное облучение [39, 46, 47]. Наличие наполнителей существенно сказывается и на процессах формирования линейных полимеров, протекающих по механизму поликонденсации или полиприсоединения [48]. При изучении процесса формирования линейных полиуретанов в присутствии аэросила, хлоридов магния и аммония [49,50] наблюдалось ускорение реакции полиэфира с дизоцианатами. В результате исследования кинетики в присутствии наполнителя и без него, был предложен механизм ускоряющего действия твердой поверхности – перераспределение внутри- и межмолекулярных водородных связей олигоэфирдиолов в граничном слое с образованием более реакционноспособных форм. В ряде случаев ускорение может носить катализитический характер.

Отмечено [51], что в присутствии значительного количества графита происходит преимущественная сорбция ароматического сомономера по сравнению с алифатическим, что отражается на кинетике акцепторно-катализитической полиэтерификации и микроструктуре образующегося сополиэфира. Ускорение скорости сшивки полибисмалеимидамина также объясняется адсорбционным воздействием наполнителя с растущей цепью [52].

При поликонденсации в присутствии наполнителя, как и при полимеризационном наполнении происходит улучшение свойств композитов по сравнению с традиционным механическим смешением полимера и наполнителя. Так для полифенилхиноксалина, наполненного графитом, увеличивается плотность композита, модуль упругости возрастает в 1,5 раза,

прочность на сжатие в 3 раза. Данные просвечивающей и электронной микроскопии подтверждают улучшение адгезионного взаимодействия полимер-наполнитель [53].

Если исследовать графит [54], используя специальный микроскоп, то можно обнаружить, что он имеет слоистую структуру. Каждый такой слой состоит из атомов углерода, имеющий форму правильных шестиугольников ковалентно связанных друг с другом. Соседние слои удерживаются между собой силами Ван-дер-Ваальса. Прочность этих сил слабая, поэтому вещество можно легко «расслоить».

В лакокрасочной промышленности графитсодержащие композиции находят применение в качестве защитных, антифрикционных, электропроводящих покрытий.

Патентуется способ получения графитонаполненного полиимида с высокими показателями физико-механических свойств, термо- и износстойкостью. Полиимид получают взаимодействием ароматической тетракарбоновой кислоты с ароматическим диамином в присутствии наполнителя [55].

Разработана не стекающаяся с вертикальной поверхности, с временем высыхания около 4 часов лакокрасочная композиция для защиты от коррозии покрытий в химической, нефтехимической и автомобильной промышленности [56]. Композит на основе эпоксидной смолы и низкомолекулярного каучука содержит до 5% графита. Образующаяся после высыхания пленка обладает прочностью при ударе 50см, эластичностью 1,0-1,5 мм.

Антифрикционная полимерная композиция, на основе полиамида, включающая графит и модифицирующие добавки в виде нанодисперсных смешанных оксидов медь-марганец разработана в России [57]. Для покрытия деталей узлов трения/скольжения в станках и приборах в машиностроении получена антифрикционная композиция, содержащая эпоксидную смолу, графит (20-30%), эфиры фосфорных кислот, углеродные нанотрубки (0,01-0,1%) [58]. Полученный композит обладает пониженной вязкостью,

повышенной адгезией и ударной прочностью.

Для экранирования электромагнитного излучения предлагается лакокрасочная композиция, содержащая эпоксидную смолу, электропроводящие дисперсные наполнители – графит (50-70%), углеродное волокно (1-5%), пластификатор, термопластичный полиуретан [59]. Использование полученной композиции позволяет уменьшить СВЧ- излучения в 19-25 раз.

Полиамидный композиционный материал конструкционного и антифрикционного назначения получен на основе полиамида-6 с добавлением терморасширенного графита и фуллерена  $C_{60}$  или  $C_{70}$  [60]. Композиция позволяет при сохранении прочностных свойств снизить удельное сопротивление материала до  $10^6$ - $10^{11}$  Ом·см.

Состав для электропроводящих покрытий, используемых для создания равномерного теплового потока в низкотемпературных (до 150°C) электронагревателях, содержит графит, органический растворитель, сополимер метакриламида, бутилметакрилата и акрилонитрила, порошкообразное железо [61]. Покрытие позволяет улучшить электрический и адгезионный контакт с электродами из меди и ее сплавов, увеличить развивающую мощность нагревательного элемента, уменьшить разброс тепловой мощности и разность температур по поверхности.

## **1.2 Композиционные материалы на основе углеродных наноматериалов**

Что такое нанотехнологии?

Ответим на этот вопрос словами известных ученых и производителей.

«Нанотехнологии являются основными технологиями промышленной революции в XXI веке. Тот, кто освоит нанотехнологии, будет лидировать в отрасли» - Michighary Nakamura, вице-президент Hitachi.

«Мы считаем, что крупные научные достижения нанотехнологий будут состоять в создании новых материалов» - Troy Kirkpatrick, GEGlobal Research

[62].

Нанотехнологии – это как бы атомарная база, объединяющая все остальные технологии [63]. Нанотехнологии – это первый надотраслевой приоритет, фундамент для развития всех без исключения отраслей новой научноемкой экономики постиндустриального общества. Наша промышленность уже давно выпускает продукты и изделия, которые фактически по своей сути есть результаты нанотехнологий. К ним относятся композитные, керамические, полимерные материалы, катализаторы, мембранные, светодиоды, сенсоры и биочипы, не говоря уже о разных нанодисперсных материалах.

Области применения и назначение нанотехнологии: композиты на основе промышленных полимерных материалов (электропроводные композиты, композиты для защиты от электромагнитных излучений, ударопрочные композиты); заменители графита в токосъемниках, щетках электродвигателей и других изделиях; электроды литий-ионных химических источников тока; электроды суперконденсаторов; электроды топливных элементов; в виде нанобумаги – фильтры для агрессивных сред; в виде коллоидных растворов – ограничители лазерного излучения [64].

Важнейшей составной частью нанотехнологии являются наноматериалы, необычные функциональные свойства, которых определяются упорядоченной структурой их нанофрагментов размером от 1 до 100 нм. Согласно рекомендации 7-ой Международной конференции [65] по нанотехнологиям (Висбаден, 2004) выделяют следующие типы наноматериалов: нанопористые структуры; наночастицы; нанодисперсии (коллоиды); наноструктурированные поверхности и пленки; нанокристаллы и нанокластеры; нанотрубки и нановолокна, графитные нанокомпозиты.

Наиболее отличительной особенностью наносистем является проявление в них эффекта размерного квантования: по мере уменьшения размеров частиц в системе должно происходить увеличение удельной поверхности, а свойства объемной фазы остаются неизменными.

Существует еще множество различных форм наноуглеродных структур:

однослойные и многослойные нанотрубки, трубы в форме спирали, нанострушки (структуры в которой фуллерены находятся внутри нанотрубок), наноматрешки (трубы внутри трубок). Углеродные нановолокна [66,67] имеют диаметр 20-60 нм и длину от долей микрона до нескольких микрон, содержат внутреннюю полость с перегородками, состоят из вложенных друг в друга искаженных конусов с графеновыми (сетки, подобные слоям в графите) стенками. Плотность  $\sim 2$  г/см<sup>3</sup>, удельная поверхность  $\sim 100$  м<sup>2</sup>/г, проводят электрический ток. Содержат 2 % золы и могут быть очищены до зольности менее 0,5 масс. %.

Большой интерес ученых и производителей вызывают углеродные нановолокна. Мировой рынок углеродных волокон (УВ) и материалов на их основе устойчиво растет последние десятилетия, причем только за последние восемь лет он вырос в пять раз в физическом выражении [68]. Большая часть углеродного волокна производится в сложном и многоступенчатом процессе из специально подготовленного полимерного сырья, в основном полиакрилонитрила (ПАН) или из вискозы. Разработчики этой технологии (по преимуществу японские компании) за последние двадцать лет добились больших успехов в снижении себестоимости производства и повышении прочности рядового волокна, что обеспечило увеличение сбыта прежде всего в гражданском авиастроении.

Особенность российского рынка заключается в том, что у нас имеются не до конца утраченные технологии получения традиционных УВ 1970-80-х гг., что делает актуальными программы по восстановлению этих технологий в промышленности и доведению физико-механических свойств УВ на основе ПАН до современного уровня. Производством углеродных нанотрубок и нановолокон за рубежом занимаются более сотни различных фирм, наиболее крупные производители находятся в таких странах, как Бельгия (Nanocyl S.A.), Франция (Nanoledge, CNRI, Arkema), Англия (Thomas Swan, Dynamics Lab.), Германия (Bayer), США (Carbon Nanotechnologies, Hyperion Catalysis, Ebay, NanoLab, CarboLex, MER, Tailored Materials Corp., SWeNT, готовятся к

производству Nano-C, MIT), Китай (Shenzhen Nanotech, GZEnergy, Sunnano), Япония (Showa Denko, Toray Industries, NEC Corp., CNRI-Mitsui), Корея (ILJIN Nanotech, RIST), Канада (Raymor Industries Inc.), Кипр (Rossetter Holdings Ltd.), Норвегия (n-TEC), Греция (Nanothinx). Американская Carbon Nanotechnologies в 2004 г. имела установку с производительностью по УНТ 4,5 кг/сут. и планировала довести производительность к концу 2005 г. до 450 кг/сут., или 100...150 т/год [69,70].

Во Франции CNRI производит от 40 до 120 т/год, Arkema - до 5 т/год; в Китае Shenzhen Nanotech - 10 т/год, в Бельгии - 5 т/г.

Общемировое производство УНТ и УНВ в 2004 г. составило 65 т, общая сумма продаж - 144 млн. €, в 2006 г. - 231,5 млн. USD. Ежегодный рост превышает 60%. Ускоренными темпами растет производство в Китае и Корее. Ожидается, что в ближайшие годы Китай превзойдет по уровню производства США и Японию. Основным производителем УНТ всех видов может стать Корея.

Цены на УНТ и УНВ постоянно снижаются и колеблются в зависимости от морфологии и чистоты материалов в диапазоне 0,1-500 USD/г. В ближайшие годы ожидается их снижение до 100 раз. Американские специалисты несколько лет назад предсказывали еще большее снижение цен на качественные однослойные УНТ: от нынешних 400-500 USD/г до 400-500 USD/кг при массовом производстве.

В России мощности по производству УНВ по исходным данным, выданным РХТУ им. Д.И. Менделеева, созданы на тамбовском заводе «Комсомолец». В настоящее время в разработках РХТУ им. Д.И. Менделеева основное внимание уделяется применению УНТ как наполнителей композитов [69,70,71,72].

Новые наноматериалы, состоящие из углеродных нанотрубок или нановолокон, декорированных наночастицами металлов (например, платины или палладия), перспективны для применения в качестве химических сенсоров, сорбентов водорода, электрокатализаторов топливных элементов.

Неудивительно, что исследователи постоянно ищут такие способы получения этих нанокомпозитов, которые позволили бы наиболее полно использовать их уникальные свойства. Но оказывается, весьма эффективным может оказаться умелое применение давно известного способа. Недавно японские и корейские ученые сообщили о получении углеродных нановолокон с наночастицами палладия на поверхности при помощи электроспиннинга (electrospinning) и последующей термообработки.

Процесс электроспиннинга – вытягивание тончайшего волокна (на микр- или наноуровне) из жидкости под действием электрического поля – известен более 100 лет. Он был запатентован ещё в 1902 году! Важный шаг от теории к промышленному производству волокон и пряжи из полимерных прекурсоров был сделан в 1934 г. в Германии. Российские ученые также внесли большой вклад: технология производства нетканых волокнистых материалов, основанная на электростатическом вытягивании волокон из растворов полимеров, была разработана для нужд атомной промышленности в сороковых годах прошлого века в СССР в НИФХИ им. Л.Я. Карпова под руководством И.В. Петрянова-Соколова. Она применяется и при производстве фильтров Петрянова.

Возможные области применения наноматериалов не ограничиваются физикой, химией, материаловедением и технологией, но также включают медицину и биологию [73]. Перспективно применение нанокомпозитов для создания уникальных по прочности и функциональным возможностям материалов и изделий: легковесных ответственных деталей летательных аппаратов и механических устройств; бронежилетов и касок, костюмов специального назначения со встроенным (вплетенным в ткань) нагревателями, сенсорами; деталей автомобилей; медицинских протезов; создание фильтротканей, способных работать в очень жестких условиях.

По мере развития производства, снижения себестоимости и мировых цен на углеродные наночастицы (что происходит очень быстро) области применения таких волокон и тканей будут значительно расширяться [74].

### 1.3 Получение полимерных нанокомпозиционных материалов

Как правило, современные полимерные материалы [68] являются многокомпонентными системами, в которых наряду с полимерной основой присутствуют различные добавки. Содержание добавок в полимерной композиции может изменяться в очень широких пределах. В зависимости от поставленной задачи, вида добавки и природы полимера оно может составлять от долей процента до 95%. Введением добавок можно изменять физико-механические, теплофизические, оптические, электрические, фрикционные и другие эксплуатационные характеристики исходного полимера. Направленное изменение свойств базового полимера достигается путем введения следующих добавок: наполнителей для упрочнения и (или) удешевления материала; пластификаторов; стабилизаторов; фрикционных и антифрикционных добавок; антиприренов, снижающих горючность и др. Выбор тех или иных добавок для создания композиции, отвечающей требованиям, связан с их влиянием на её свойства [75,76]. Добавки могут присутствовать в полимерной композиции в виде новой фазы или термодинамически совмещаться с полимерной основой, не изменяя её фазовую структуру. Чаще всего добавки образуют свою, собственную фазу, превращая полимерную композицию в гетерофазную систему. Материалы, состоящие из нескольких компонентов и имеющие гетерофазную структуру с поверхностью раздела фаз, называются **композитами**. Композиты, или композиционные материалы могут создаваться на полимерной, металлической и керамической основах [77]. Композиционные материалы, имеющие полимерную непрерывную фазу, являющуюся матрицей, и одну или несколько дисперсных фаз, называются **полимерными композитами**.

Наука о полимерных композитах сегодня позволяет рассчитывать свойства полимерных композитов и изделий из них, конструировать и проектировать материалы и изделия с заданными свойствами [78,79].

Твердые наполнители [80] могут быть минеральными, органическими,

керамическими и металлическими. По форме это могут быть мелкодисперсные порошки и волокнистые материалы.

Группа дисперсных наполнителей является наиболее разнообразной по свойствам. Из органических дисперсных наполнителей наибольшее распространение получила древесная мука, представляющая собой тонкоизмельченную и высушенную древесину волокнистой структуры. Из неорганических тонко- и среднедисперсных наполнителей наибольшее распространение получили сажа, мел, каолин и природный диоксид кремния.

Волокнистые наполнители по разнообразию ассортимента существенно уступают дисперсным наполнителям. Наиболее распространенным среди них являются стекловолокна, углеволокна, хлопчатобумажные и синтетические волокна, а также отходы их производства. Волокна [81] бывают рублеными (коротко- и длинноволокнистыми) и непрерывными (в виде войлока или ровницы). Именно поэтому волокнистые наполнители могут проявлять свойства как близкие к дисперсным материалам, так и усиливающие [82] (армирующие). В зависимости от физико-химических свойств конкретного волокна, прочностные свойства композита могут превышать аналогичные показатели полимерной матрицы в десятки, и даже сотни раз. Традиционными волокнистыми наполнителями являются [83] стекловолокна.

Углеродное волокно [84] получают высокотемпературной обработкой синтетических волокон из полиакрилонитрила и других полимеров в среде инертного газа, поэтому оно эластичнее стекловолокна, имеет более развитую поверхность и в процессе карбонизации приобретает, кроме прочности, ещё и повышенные тепло- и электропроводности, износостойкость и антифрикционность. Такой набор ценных характеристик существенно расширяет спектр технологических и эксплуатационных свойств углепластиков, которые в настоящее время являются наиболее перспективными материалами для аэрокосмической отрасли, скоростного транспортного машиностроения и судостроения, для трубопроводов и емкостей для хранения газо- и нефтехимических продуктов.

Трение играет огромную роль, как в обыденной жизни, так и в работе различных машин и механизмов. Существует множество устройств, в которых необходимо уменьшить силу трения и тем самым повысить эксплуатационные характеристики машин. Поэтому перед создателями техники всегда стоят задачи регулирования силы трения, в том числе за счет использования специальных материалов с повышенными фрикционными или антифрикционными свойствами [85].

Для получения материалов с высокими фрикционными свойствами в полимерную композицию добавляют оксиды металлов, металлические порошки и проволоку, асbestовые, углеродные и базальтовые волокна. Волокна предназначены для повышения теплостойкости и прочности композиции, металлические наполнители улучшают отвод тепла от полимерной композиции.

Полимеры широко используются в электротехнике, электронных приборах, в различном оборудовании, где очень важно иметь материалы с определенными электрическими характеристиками [81,86]. К таким характеристикам, значения которых бывает необходимо регулировать, относятся электропроводность, электрическая прочность, диэлектрическая проницаемость и др.

Электропроводность [87,88] является обратной величиной электрического сопротивления, которое зависит от объема и от поверхности образца полимера.

Наполнители могут влиять на электропроводность по-разному в зависимости от их природы. Высокое содержание электропроводных наполнителей (металлических порошков, графита) позволяет значительно увеличить электропроводность полимерного материала. На основе таких композитов получают, например, электронагреватели сложной геометрической формы. Широко используют для получения электропроводных полимерных материалов технический углерод [61] и графит, как в виде порошков, так и в виде волокон и тканей. В последнем случае получают электропроводные материалы с высокой прочностью, обладающие анизотропными свойствами.

Электропроводные полимерные материалы [89] широко используются в производстве радиоэкранирующих изделий и оболочек. Радиоэкранирующие свойства таких изделий увеличиваются с ростом электропроводности полимерного материала. Углепластики, обладающие высокой электропроводностью, используются для создания антирадарной авиационной и ракетной техники.

Диэлектрические характеристики полимеров (диэлектрическая проницаемость, тангенс угла диэлектрических потерь) [90,91] имеют большое значение. В частности, от них зависит способность материалов к быстрому нагреву в переменном электрическом поле высокой частоты. Эти характеристики определяются строением полимера и зависят от частоты и напряженности переменного электрического поля и температуры материала. Тангенс угла диэлектрических потерь различных полимеров изменяется от  $10^{-1}$  (фенопласти) до  $10^{-4}$  (фторопласт-4, полиэтилен). Диэлектрическая проницаемость зависит от полярности полимера. Этот показатель изменяется от 1,9 у неполярных полимеров (фторопласт-4), до 8,0 у полярных (полиуретан). Изменяя состав полимерной композиции, удается создавать материалы с заданными диэлектрическими свойствами.

Одной из областей применения [92-98] полимерных материалов с высокими диэлектрическими характеристиками является производство радиопрозрачных материалов для механической защиты радиопередающих устройств. Для этих целей используются [99] стеклопластики на основе различных смол (полиэфирных, эпоксидных, фенолформальдегидных), а также ячеистые полимерные материалы с низкой плотностью, поскольку воздух обладает прекрасными диэлектрическими характеристиками.

В последние десятилетия широкое распространение получили наноматериалы, обладающие уникальными свойствами относительно материалов с микрочастицами. Сейчас с уверенностью можно утверждать, что одним из наиболее перспективных, а также многообещающих направлений развития современной науки является нанотехнология [100].

На первой конференции по нанотехнологиям, которая состоялась в Институте молекулярного производства в г.Пало Альто (штат Калифорния, США), в октябре 1989 года представители Японии объявили, что уже в течение нескольких лет их страна считает разработку молекулярных систем базисом для технологий XXI века и «если остальному миру желает видеть совместную разработку нанотехнологии, ему лучше проснуться и начать действовать».

Для различных технологических приложений механические и температурные характеристики полимерных систем обычно улучшают добавлением наполнителя. Если размер частиц наполнителя находится в нанодиапазоне, полученные материалы называют *полимерными нанокомпозитами* (ПНК). Частицы наполнителя нанометрового размера, равномерно распределенные в матрице полимера-носителя, обеспечивают исключительно большую площадь межфазной поверхности между наночастицами и полимером-носителем. Такая обширная межфазная внутренняя поверхность и наноскопические расстояния между наночастицами коренным образом отличают ПНК от традиционных композитов и наполненных пластиков [101,102]. Благодаря наноразмерной структуре ПНК новое сочетание свойств обуславливает возможность создания новых материалов, в частности полимерных материалов с высокой прозрачностью, термостойкостью и стабильностью пространственных размеров, которые являются чрезвычайно перспективными для таких областей как оптика и электроника.

В частности, благодаря введению наночастиц в полимерные матрицы для ЖК-дисплеев становится возможным использование дешевых эпоксидных полимеров, обладающих ценными технологическими свойствами (великолепной адгезией к различным поверхностям, химической стойкостью, прозрачностью), но имеющих зачастую недостаточно высокие термические свойства (например, низкие значения температуры стеклования, высокие коэффициенты теплового расширения) [103].

Одним из интереснейших и перспективных направлений в науке о

полимерах является разработка принципов получения полимерных нанокомпозитов [104, 105]. Композиционными называют материалы, состоящие из двух или более фаз с чёткой межфазной границей. На практике же это – системы, которые содержат усиливающие элементы (волокна, пластины) с различным отношением длины к сечению (что и создаёт усиливающий эффект), погруженные в полимерную матрицу. Удельные механические характеристики композитов (нормированные на плотность) заметно выше, чем у исходных компонентов. Именно благодаря усиливающему эффекту композиты отличаются от наполненных полимерных систем, в которых роль наполнителя сводится к удешевлению цены конечного продукта, но при этом заметно снижаются механические свойства материала.

Композиционные материалы различаются типом матрицы (органическая, неорганическая), её перерабатываемостью (термопласт, термосет), типом усиливающих элементов, их ориентацией (изотропная, одноосно-ориентированная) и непрерывностью. Механические свойства композитов зависят от структуры и свойств межфазной границы [77,78]. Так, сильное межфазное взаимодействие между матрицей и волокном-наполнителем обеспечивает высокую прочность материала, а значительно более слабое – ударную прочность. В обычных композиционных материалах фазы имеют микронные и субмикронные размеры. Наблюдаемая тенденция к улучшению свойств наполнителя (усиливающего элемента) при уменьшении его размеров объясняется снижением его макроскопической дефектности. Однако в целом физические свойства конечного композита не могут превосходить свойств чистых компонентов. Другое дело нанокомпозиты – структурированные материалы со средним размером одной их фаз менее 100 нм [79].

Основные структурные параметры наночастиц – их форма и размер. Свойства конечного нанокомпозиционного материала зависят от природы взаимодействия между фазами и строения межфазных областей, объёмная доля которых чрезвычайно велика [80].

Очень многие материалы – от металлов и керамик до биоминералов –

входят в состав нанокомпозитов на основе различной керамики и полимеров [88,89]. Несовместимость этих неорганических и органических компонентов – основная проблема, которую приходится преодолевать при создании таких материалов. Чрезвычайно важно также контролировать в них степень микрофазного разделения.

Разработана ресурсосберегающая механохимическая технология синтеза нанобиокомпозиционных материалов функционального назначения, отличающаяся компактностью, гибкостью, низким удельным энергопотреблением [99].

Нанокомпозиционные материалы получают также на основе блоксополимеров, т.е. не одинаковых, а разных полимерных молекул [83-86]. Соединяясь друг с другом, они образуют блок, или домен, многократно повторяющийся в полимерной цепочке. Каждый из доменов – это своеобразный реактор, в одной из микрофаз которого и возникают неорганические нанокластеры. Их размеры, что очень важно, ограничены величиной такого реактора. Но не только в этом достоинство метода. Он позволяет получать разные надмолекулярные структуры в зависимости от химического строения блоксополимера и его состава.

В конце 70-х годов возникла идея создания молекулярных композитов, построенных из гибкой полимерной матрицы и жестких, тоже полимерных, волокон [87,88]. Ожидалось, что по сравнению с традиционными, в этих композиционных материалах не будет внутренних дефектов в усиливающих жестких элементах. Проявляется больший усиливающий эффект (за счёт высокого отношения длины жесткого сегмента к его сечению) и высокая адгезия между матрицей и волокном. Всё это могло обеспечить существенное улучшение механических и тепловых свойств материала при сохранении его перерабатываемости.

В начале 80-х годов [89] молекулярные композиты уже пытались получать, смешивая растворы жесткого и гибкого полимеров (например, полибензо-бис-тиазола и полибензимидазола в метансерной кислоте или

полиамидимида и полиэфиримида в диметилацетамиде), которые образовывали тройную систему. Оказалось, что фазовое поведение полимерного раствора жестких стержнеобразных молекул и гибкой матрицы зависит от энтропии смешения. Если она неблагоприятна, происходит микрофазное разделение компонентов, резко уменьшается объёмная доля изотропной фазы по мере увеличения длины жестких сегментов. В результате значительно снижается усиливающий эффект по сравнению с системами, в которых жесткие сегменты распределены по всему объёму матрицы случайным образом.

Фазовое разделение можно подавить несколькими способами

[90-92]:

- включить в жесткую молекулу гибкие боковые группы, которые дополняли бы по химической структуре функциональные группы в гибком клубке. Это обеспечит благоприятную энтропию смешения и возникновение водородных связей между жесткими и гибкими сегментами;
- повысить энтропию смешения за счёт использования близких по химической структуре компонентов;
- синтезировать материалы, в которых жесткие сегменты и гибкая матрица связаны химически.

Интерес к молекулярным композитам чрезвычайно велик, и работы ведутся по разным направлениям: подбору смесей, поиску сополимеров, созданию материалов на основе аморфных и жидкокристаллических полимеров [93].

Отметим еще одно важное направление – синтез «умных» полимерных наноматериалов [95-97,106-108]. В его основе лежит молекулярное распознавание и упорядочение составляющих элементов с последующей самосборкой функциональных надмолекулярных структур за счет слабых нековалентных взаимодействий – ван-дер-ваальсовых и электростатических сил, водородных связей и т.д.

«Умные» материалы чувствительны к разным внешним воздействиям – химическому составу окружающей среды, изменениям температуры и

давления, электрического или магнитного поля и т.д. А значит, они могут найти широкое практическое применение. Наноструктурированные полимерные продукты оказались [65] весьма перспективными во многих областях химического производства. Широкое применение полимерных наноматериалов требует разработки новых эффективных технологий их получения. Причина состоит в том, что наиболее распространенная в настоящее время «технологическая цепочка» производства изделий из полимеров предусматривающая на первом этапе синтез макромолекул, а на втором переработку полимера, как правило, не способна обеспечить получение наноструктурированных материалов. Одним из подходов к решению этой проблемы может быть совмещение синтеза макромолекул и получение наноструктурированного продукта в одну стадию, иными словами, его прямой синтез. Примеров такого подхода к получению композиций из полимеров на макро- и микроуровнях в технологии полимеров известно немало. К ним можно отнести получение материалов и композитов из отверждающихся олигомеров, органического стекла полимеризацией непосредственно в формах, дисперсий полимеров (латексов) путем эмульсионной или микросусpenзионной полимеризации.

Также, одной из разновидностей полимерных композиционных материалов являются – нанокомпозиты, представляющие собой полимеры, наполненные наночастицами [63]. Большой интерес в этом направлении представляет изучение полимерных нанокомпозитов на основе полигидроксиэфиров, используемых в качестве полимерной матрицы, при введении в их структуру наночастиц. В качестве наполнителей могут быть использованы различные углеродные нановолокна и нанотрубки, нанографит, нанокластеры, нанокристаллы и т.д. Применение нанонаполнителей позволяет одновременно улучшить такие свойства как: огнестойкость (температуростойкость), ударопрочность, химическую стойкость, барьерные свойства (снижение газопроницаемости) и др. Плюс к этому практически отсутствует увеличение веса полимера и физико-механические свойства не

ухудшаются как при обычных наполнениях, а существенно улучшаются.

Полигидроксиэфиры обладают комплексом ценных практических свойств: высокая адгезия к различным материалам, химическая стойкость и термостабильность, низкое сродство к воде. Благодаря наличию гидроксильных групп по всей длине полимерной цепи, полигидроксиэфиры способны отверждаться, вступая в различные реакции. Полигидроксиэфиры хорошо совмещаются с минеральными и органическими наполнителями, что можно использовать для получения композиционных материалов.

## ГЛАВА 2. КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ГРАФИТА И ПОЛИГИДРОКСИЭФИРА БИСФЕНОЛА А

### 2.1 Синтез композиционных материалов на основе полигидроксиэфира бисфенола А и графита

Получение композиционных материалов, содержащих графит, давно привлекает внимание исследователей. В данной работе выбор графита в качестве наполнителя полигидроксиэфира с целью создания полимерного композита с антифрикционными, электропроводящими свойствами обусловлен его низкой ценой, стабильностью свойств поверхности в отличие от металлических. Для исследований были использованы графиты марок МПГ-8(мелкозернистая структура) и ГЛ-1(высококристаллический графит).

Наибольшую сложность представляют процессы введения наполнителя в полимерную матрицу. Существует много способов: введение в процессе экструдирования, совместное осаждение из растворов, диспергирование в растворах полимеров и т.д. Однако эти методы не всегда приводят к получению полимерного композита с равномерным распределением наполнителя в полимерной матрице, что приводит к ухудшению свойств получаемого композита, его расслаиванию. В последнее время все большее внимание привлекают способы получения полимерных композитов во время синтеза этих полимеров. При создании материалов с заданным химическим строением и структурой особое значение имеет получение наполненных композиционных материалов, в которых процессы поликонденсации и одновременно структурообразования протекают в присутствии дисперсного наполнителя (*in situ*).

Для получения композиционных материалов был использован способ введения наполнителя в ходе синтеза *in situ* и механическое смешение методом экструдирования. Способ *in situ* обеспечивает более равномерное распределение наполнителя в полимерной матрице, а механическое смешение -

более дешевый метод. Реакцию получения, наполненного полигидроксиэфира на основе бисфенола А проводили в оптимальных условиях, разработанных ранее [109]. Отличие состояло в том, что в исходную реакционную среду помещали кроме мономеров и наполнитель – графит МПГ-8 или ГЛ-1.

Данные образцы графитов отличаются свойствами, которые обусловлены способом получения или происхождения, строением кристаллической решетки их монокристаллов [110]. Из литературных данных известно, что графит марки МПГ-8 обладает мелкозернистой структурой и изотропной поверхностью [111], поэтому на поверхности могут адсорбироваться мономеры как бисфенола А, так и молекулы эпихлоргидрина. В результате, концентрация мономеров на поверхности возрастает, что приводит к увеличению скорости образования полимера. Как видно из рисунка, чем больше доля графита МПГ-8, тем выше приведенная вязкость полигидроксиэфира, а, следовательно, и скорость реакции.

В присутствии высококристаллического графита марки ГЛ-1 наблюдается монотонное снижение приведенной вязкости с увеличением доли графита. Взаимодействие мономеров и дисперсной фазы в данном случае предполагает иной механизм. В частности, известно [112], что графиты обладают избирательной адсорбционной способностью. Органические вещества на поверхности графита адсорбируются тем сильнее, чем больше они содержат ароматических колец. Предполагается, что в присутствии высококристаллического графита марки ГЛ-1, происходит избирательная адсорбция бисфенола А. При этом, на поверхности графита изменяется соотношение мономеров с преобладанием бисфенола А, что приводит к нарушению эквимольности мономеров и снижению скорости поликонденсации и вязкости образующегося полимера.

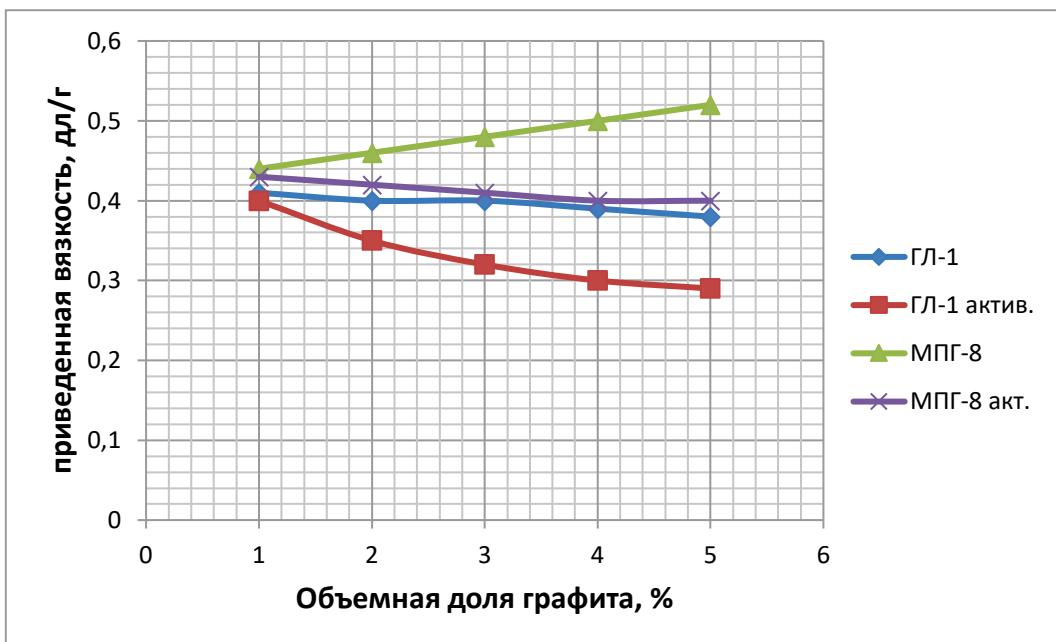


Рисунок 1 - Зависимость приведенной вязкости полигидроксиэфира от объемной доли графита различных марок

Для снижения гидрофобности поверхности образцов графита, повышения его адсорбционной емкости был использован прием обработки наполнителей с целью его окисления. Окисление поверхности графита проводилось смесью концентрированных азотной и серной кислот. Подобное «травление» поверхности, по нашему мнению, должно привести к улучшению межфазной адгезии на границе раздела полимер-наполнитель, и, как следствие, к улучшению физико-механических свойств. На поверхности окисленного графита образуются кислородсодержащие окисленные продукты, которые способствуют адсорбции и избирательной хемосорбции, что в случае с графитом марки ГЛ-1 приводит к существенному падению приведенной вязкости полигидроксиэфира. Введение активированного МПГ-8 приводит к незначительному снижению вязкости полимера.

Исследования показали [109], что реакционная способность гидроксильных групп бисфенола сильно влияет на скорость поликонденсации бисфенола А и эпихлоргидрина. Возможно, дополнительным фактором уменьшения скорости образования полимера является сопряжение ароматических колец бисфенола с кристаллической решеткой графита, состоящей из циклических графеновых

единиц. В результате адсорбции бисфенола А на поверхности графита, образования сопряженной системы увеличивается электронная плотность ароматического кольца бисфенола. Все эти явления приводят к снижению реакционной способности фенольных гидроксильных групп, скорости поликонденсации и уменьшению приведенной вязкости образующегося полигидроксиэфира.

Модификация поверхности графитов сопровождается образованием активных функциональных групп – гидроксильных, карбоксильных, лактонов, ангидридов, способных химически взаимодействовать с полимером. Такие взаимодействия приводят к усилению межфазной адгезии на границе раздела полимер-наполнитель, что приводит к улучшению физико-механических свойств. В связи с этим использование модифицированных графитов с активированной поверхностью для получения полимерных композитов считаем наиболее эффективным.

Модификацию проводили по известной методике [113] смесью концентрированных серной и азотной кислот. В результате такой обработки на поверхности графита образуются различные кислородсодержащие функциональные группы [114] (рис.2).

Исследования влияния модифицированного графита на процесс получения ПГЭ показал, что для окисленного графита ГЛ-1 наблюдается значительное снижение приведенной вязкости матричного полимера. Причиной этого является как локальное нарушение эквимолекулярного соотношения мономеров в результате избирательной адсорбции бисфенола, так и хемосорбция бисфенола на поверхности графита. В результате химического взаимодействия гидроксильных групп бисфенола А с карбоксильными, гидроксильными и другими группами на поверхности графита образуются различные эфирные связи. При таком механизме хемосорбции возможно нарушение эквимольности функциональных групп мономеров, приводящее к обрыву растущей цепи.

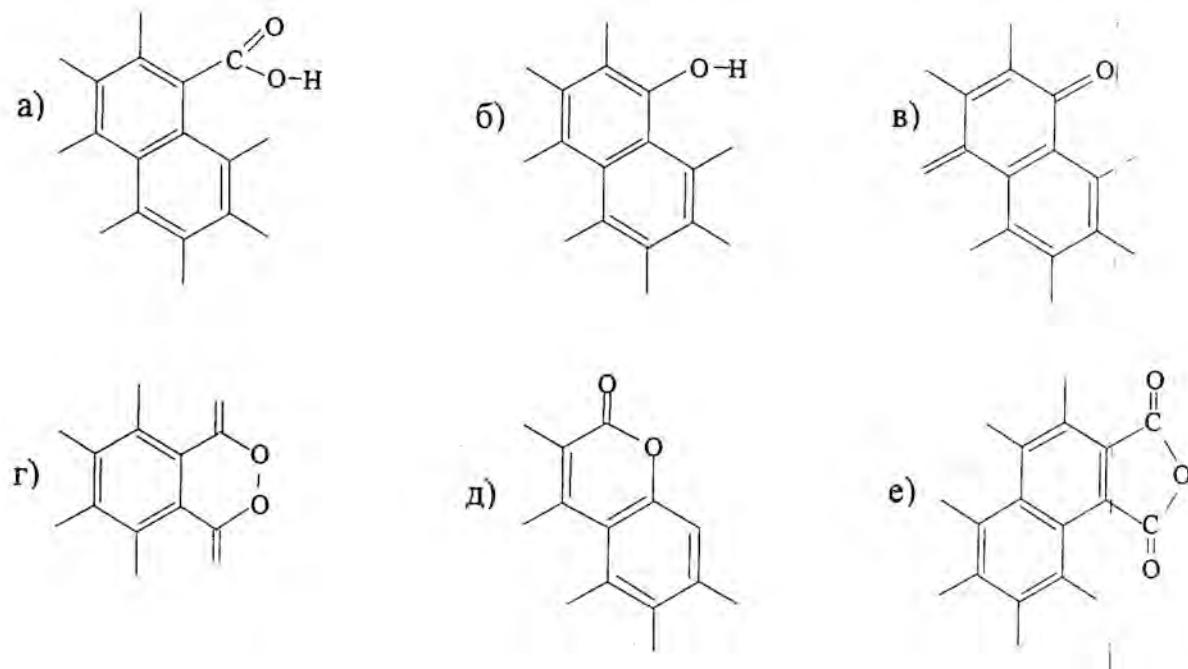


Рисунок 2- Кислородсодержащие группы на поверхности графита:  
 а-карбоксильная, б-гидроксильная, в-карбоксильная хинонного типа, г-циклическая пероксидная, д-лактонная, е-кислая карбоксильная

При использовании окисленного графита МПГ-8 протекают два конкурирующих между собой процесса: адсорбция мономеров, которая вызывает увеличение скорости образования полимера, и хемосорбция, приводящая к обрыву цепи. В результате противодействия этих факторов приведенная вязкость полимерной матрицы практически мало зависит от содержания графита.

Кроме того, на глубоких стадиях завершенности реакции, вероятно, действует другой механизм, также приводящий к снижению молекулярной массы полимера. Из-за адсорбции растущих цепей полимера на поверхности наполнителя происходит значительное уменьшение их подвижности, что также отражается на процессе роста макромолекул.

Влияние обработки графита марки ГЛ-1 на полимерную матрицу подтверждается фактом, что при растворении полимерного композита в хлороформе полигидроксиэфир растворяется, а частицы графита оседают в образцах, полученных механическим смешением. Причем, если графит

активирован смесью кислот, то скорость седиментации частиц наполнителя ниже, чем для необработанного графита. Для композитов, полученных в процессе синтеза полимера, образуется достаточно устойчивая взвесь графита в растворе полигидроксиэфира.

Прессование при температуре 180 °С графитов, полученных после пятикратного экстрагирования ПГЭ, дали следующий результат: все прессованные образцы графита рассыпались при извлечении из формы, в то время как графиты, экстрагированные из композитов, полученных введением обработанного графита в процессе синтеза, давали образцы, не рассыпающиеся при извлечении из формы. Это может свидетельствовать о явлении хемосорбции полигидроксиэфира на поверхности обработанного графита.

Таким образом, кристалличность структуры графита оказывает сильное влияние на приведенную вязкость матричного полигидроксиэфира в ходе синтеза композитов *in situ*. Причем, высококристаллический графит марки ГЛ-1 снижает реакционную способность бисфенола А, в результате его адсорбции на поверхности графита, в то время как частицы графита МПГ-8 с изотропной поверхностью увеличивают вязкость полимера. Значительное влияние оказывает наличие на поверхности наполнителя химически активных функциональных групп, способных взаимодействовать с мономерами, изменяя функциональность последних.

## 2.2 Структура наполненных композитов полигидроксиэфир-графит

Для описания строения композитов полигидроксиэфир – графит предлагается использовать мультифрактальную модель структуры [115]. Теоретическим обоснованием этой модели является возможность рассмотрения дисперсно наполненного полимерного композита как мультифрактала. Такой композит может быть представлен совокупностью взвешенных с различными весами фрактальных структур [116]. Впервые такая трактовка мультифрактала была предложена Мандельбротом [117]. В настоящее время хорошо известно,

что все компоненты рассматриваемых композитов являются фракталами. Так, фрактальными объектами являются каркас частиц наполнителя [118], полимерная матрица [119], поверхность частиц наполнителя [120] и т.д. Поэтому в модели [115] композит рассматривается как совокупность двух фракталов (в общем случае – мультифракталов), представляющих собой каркас («скелет» частиц наполнителя) и полимерную матрицу. В этом случае каждому значению  $a$  будут соответствовать две величины  $f$  [121] для каждого из указанных выше фракталов. Как известно [121, 122], обычно мультифрактальные диаграммы строятся в координатах  $a - f$ . Величина,  $a$  представляет собой распределение «размерностей процесса», что позволило связать ее с энергетическими характеристиками этого процесса (например, разрушения), а  $f$  описывает спектр размерностей для фрактала опоры (например, поверхности разрушения).

Очевидно, далее следует предположить соответствие  $D_o$  и  $D_k$  в моделях [123] и [115], соответственно. В модели [123] величина  $f$  при  $q = 0$  (и, следовательно,  $D_o$ , определяемая как  $2+f$  [122]) зависит только от содержания наполнителя и не зависит от других факторов, например, температуры испытаний  $T$ . То же самое можно сказать и о размерности  $D_k$ , определяемой по электронномикроскопическим снимкам. Иначе говоря, обе указанные размерности определяются структурой каркаса частиц в полимерной матрице композита.

На рис.3 приведено сравнение величин  $D_o$  и  $D_k$  для серий композитов, полученных механическим смешением ПГЭ+Гр(МС) с необработанным ПГЭ+Гр-I(МС) и модифицированным ПГЭ+Гр-II(МС) графитами марки ГЛ-I, из которого следует достаточно хорошее их соответствие (коэффициент корреляции 0,93), что подтверждает сделанное выше предположение.

В предложенной в работе [115] трактовке полимерного композита как совокупности двух мультифракталов все изменения внешних факторов, не затрагивая величин  $D_k$ , будут влиять на структуру полимерной матрицы, которую можно охарактеризовать ее фрактальной размерностью  $d_f$  [124]:

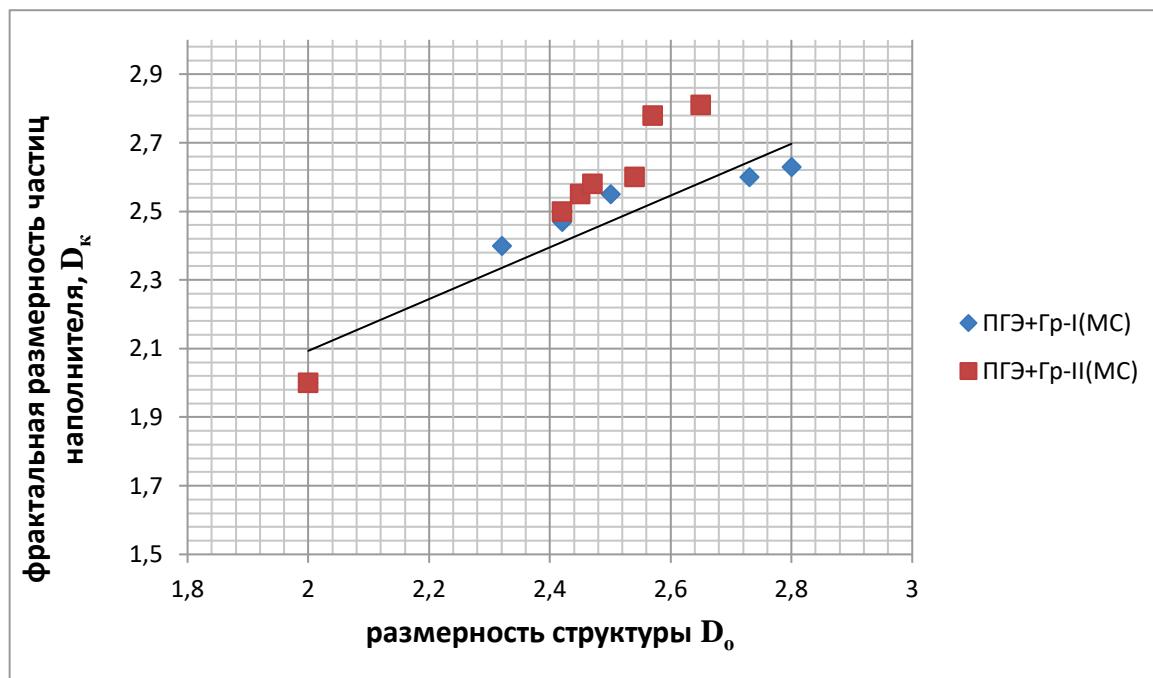


Рисунок 3 - Соотношение между хаусдорфовой размерностью структуры  $D_0$  и фрактальной размерностью каркаса частиц наполнителя  $D_k$  для композитов ПГЭ+Гр-I(MC) и ПГЭ+Гр-II(MC)

$$d_f = (d - 1)(1 + \mu^M), \quad (1)$$

где  $\mu^M$  – коэффициент Пуассона полимерной матрицы.

Величина коэффициента Пуассона  $\mu$  в общем случае может быть оценена с помощью соотношения [125]:

$$\frac{\sigma_t}{E} = \frac{(1 - 2\mu)}{6(1 + \mu)}. \quad (2)$$

Однако, полученные в ударных испытаниях величины  $\sigma_t$  и  $E$  справедливы для всего композита, а не полимерной матрицы. Известно [126], что введение наполнителя увеличивает  $\mu^M$ . При небольших величинах  $\varphi_h$  для оценки  $\mu^M$  по известным величинам  $\mu$  можно использовать следующее соотношение [127]:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{\varphi_h}{\mu^M} + \frac{1 - \varphi_h}{\mu^h}, \quad (3)$$

где  $\mu^M$  – коэффициент Пуассона наполнителя (графита), принятый здесь

равным 0,25.

Рассмотрим физический смысл термина «возмущение» структуры полимерной матрицы, которое не обязательно связано с введением наполнителя. Такой же эффект достигается неполным сшиванием сетчатых полимеров [128], ориентацией полимеров и полимерных композитов [129] и т.д. Количественно и физически ясно, что такой эффект можно описать в рамках кластерной структуры аморфного состояния полимеров [125, 130]. В рамках этой структура указанного состояния рассматривается как набор областей локального порядка (кластеров), погруженных в рыхлоупакованную матрицу. В свою очередь, кластер представляет собой набор нескольких коллинеарных плотноупакованных сегментов разных макромолекул (аналог кристаллита с вытянутыми цепями). Относительная доля кластеров  $\phi_{\text{кл}}$  является параметром порядка в строгом физическом смысле этого термина [131].

Величина  $d_f$  связана следующим соотношением [126]:

$$d_f = 3 - 5,98 \times 10^{-10} \left( \frac{\phi_{\text{кл}}}{C_{\infty} S} \right), \quad (4)$$

где  $C_{\infty}$  – характеристическое отношение, которое является показателем статистической гибкости цепи [132],  $S$  – площадь поперечного сечения макромолекулы,  $\text{м}^2$ .

Уравнение (4) предполагает, что повышение  $d_f$  по мере роста  $\phi_{\text{н}}$  означает снижение  $\phi_{\text{кл}}$ , т.е., уменьшение степени локального порядка структуры полимерной матрицы композита. Кроме того, повышение  $d_f$  (или  $\mu^{\text{M}}$ ) означает увеличение расстояния между кластерами или, иначе говоря, увеличение коэффициента автомодельности структуры  $\Delta_i$ , который равен [124]:

$$\Delta_i = D_f = \frac{2(1 - \mu^{\text{M}})}{1 - 2\mu^{\text{M}}}, \quad (5)$$

где  $D_f$  – размерность областей локализации избыточной энергии.

Поскольку  $D_f \approx C_{\infty}$  [133], то увеличение  $D_f$  означает изменение статистической гибкости цепи. Кроме того, величина  $D_f$  характеризует распределение

ние размера микрополостей флюктуационного свободного объема [134], которое также изменяется при введении наполнителя [135]. Следовательно, термин «возмущение» структуры описывает широкий спектр изменений на молекулярном, топологическом и надмолекулярном уровнях структуры.

На рис. 4 приведена зависимость  $\phi_{\text{кл}}$  ( $\phi_h$ ), из которой следует предположенное выше снижение  $\phi_{\text{кл}}$  по мере роста  $\phi_h$ , причем наибольший эффект достигается при относительно небольших  $\phi_h$  (до  $\sim 0,10$ ) с последующим асимптотическим изменением функции  $\phi_{\text{кл}}$  ( $\phi_h$ ).

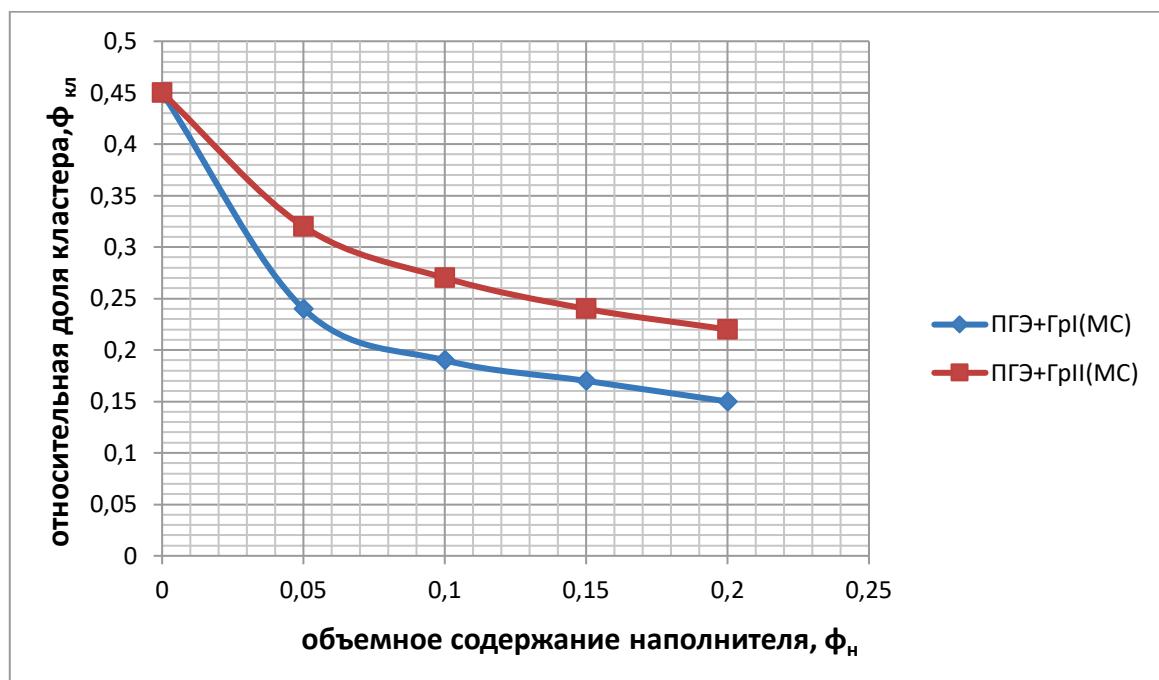


Рисунок 4 - Зависимость относительной доли кластеров  $\phi_{\text{кл}}$  от объемного содержания наполнителя  $\phi_h$  для композитов ПГЭ+Гр-1(МС) и ПГЭ+Гр-II(МС)

Согласно правилу Мандельброта [117], фрактальная размерность множества, состоящего из двух независимых фрактальных множеств  $P_1$  и  $P_2$ , равна сумме фрактальных размерностей множеств  $P_1$  и  $P_2$ . В работе [136] предполагается, что фрактальная размерность поверхности разрушения равна полусумме фрактальных размерностей профилей этой поверхности в двух ортогональных направлениях. Аналогично фрактальная размерность структуры

композита  $d_K$  может быть представлена следующим образом [115]:

$$d_K = \frac{D_K + d_f}{2}. \quad (6)$$

Очевидно, невыполнение указанного выше правила Мандельброта обусловлено тем, что рассматриваемые фракталы (мультифракталы) не являются независимыми. В этом случае степень их взаимодействия  $\Delta d_K$  может быть выражена так:

$$\Delta d_K = d_K^o - d_K^T. \quad (7)$$

В свою очередь, относительная степень «возмущения» полимерной матрицы  $\Delta\varphi_{kl}$  может быть оценена снижением  $\varphi_{kl}$  композита по сравнению с предыдущим. На рис. 5 приведена зависимость  $\Delta\varphi_{kl}(\Delta d_K)$ , которая оказалась линейной и экстраполируется к  $\Delta\varphi_{kl} = 0$  при  $\Delta d_K = 0$ .

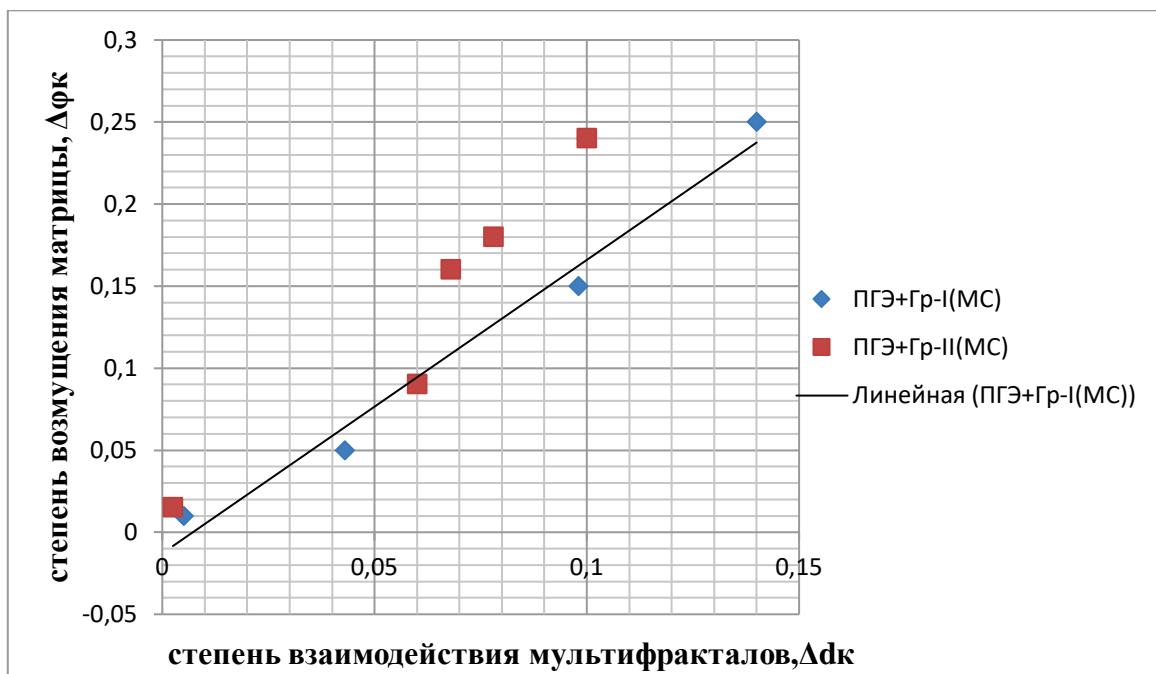


Рисунок 5 - Зависимость степени «возмущения» структуры полимерной матрицы  $\Delta\varphi_{kl}$  от степени взаимодействия мультифракталов  $\Delta d_K$  для композитов ПГЭ+Гр-I(MC) и ПГЭ+Гр-II(MC)

Это подтверждает взаимодействие двух указанных фракталов (мультифракталов) в структуре полимерного композита и показывает, что

неизменность структуры матричного полимера может быть достигнута только в случае отсутствия взаимодействия наполнитель – полимерная матрица (независимости двух указанных фракталов).

## 2.3 Анализ межфазной адгезии и межфазных слоев

В трактовке структуры композитов как совокупности двух фракталов [115] межфазный слой в этих материалах, который оказывает существенное влияние на их свойства [137], можно рассматривать как результат взаимодействия двух указанных фракталов – поверхности наполнителя и полимерной матрицы [138]. Как правило, в дисперсно-наполненных композитах модуль упругости наполнителя значительно выше модуля полимерной матрицы [139] (для композитов ПГР+Гр – более чем на порядок) и поэтому следует предположить видоизменение структуры слоя полимерной матрицы, прилегающего к поверхности частиц наполнителя, и рассматривать этот слой в качестве межфазного [311]. Ниже будет введено понятие «доступности» мест на поверхности наполнителя для формирования физических или химических межфазных связей, определяющих уровень межфазной адгезии.

Рассмотрим фрактальную модель формирования на поверхности частиц наполнителя мест, доступных для реализации межфазных связей, определяющих межфазную адгезию. В первом приближении полуколичественно степень такой "доступности" может быть охарактеризована разностью размерностей (в том числе и фрактальных) поверхностей контактирующих наполнителя и полимера. Чем больше разность этих размерностей (чем выше их несоответствие), тем ниже степень доступности этих поверхностей и тем меньше степень межфазной адгезии при прочих равных условиях. Поясним эту идею на грубом, но наглядном примере. Предположим, что частицы наполнителя имеют очень шероховатую поверхность, размерность которой приближается к  $d_h = 3$  (например,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [140]), а поверхность полимерной матрицы совершенно гладкая, т.е.,  $d_h = 2$ .

этом случае контакт между указанными поверхностями возможен только по вершинам наиболее выступающих шероховатостей частиц наполнителя, что резко снизит возможность межфазной адгезии при прочих равных условиях. Иначе говоря, это несоответствие размерностей сделает большую часть поверхности частиц наполнителя недоступной для формирования межфазных связей.

Другим и более точным способом количественной характеристики этого эффекта является введенное в работе [141] понятие "незакранированного" пери-метра какого-либо объекта, что в нашем случае соответствует "незакранированной" поверхности этого же объекта, т.е., частицы наполнителя. Эта часть поверхности доступна для образования межфазных связей [141]. Как известно [118], дисперсно-наполненные композиты при определенной величине  $\Phi_h$  представляют собой переколяционные кластеры с порогом переколяции  $\Phi_{hc} \approx 0,15 \div 0,17$ . Поскольку максимальная величина  $\Phi_h$  для рассматриваемых композитов равна  $\sim 0,176$ , то можно считать, что эти системы находятся ниже порога переколяции и для них справедливо следующее соотношение [314]:

$$d_u = (d_h - 1) + (d - d_h) / 2, \quad (8)$$

где  $d_u$  - фрактальная размерность "незакранированной" поверхности.

В свою очередь, число доступных для формирования межфазных связей мест на поверхности частиц  $N_u$ дается так [141]:

$$N_u \sim R^{d_u}. \quad (9)$$

Величина фрактальной размерности поверхности фрактального объекта принимается равной соответствующей величине его структуры [141] и поэтому для полимерной матрицы, этот параметр принят равным фрактальной размерности структуры матрицы  $d_f$ . Таким образом, можно охарактеризовать степень "доступности" поверхности частиц наполнителя еще одним параметром:

$$\Delta d = |d_f - d_h|. \quad (10)$$

Сравнение двух параметров,  $N_u$  и  $\Delta d$ , характеризующих один и тот же эффект, приведено на рис. 6 для композитов ПГЭ+Гр. Как и предполагалось

выше, увеличение  $\Delta d$  приводит к снижению числа "доступных" мест  $N_u$ , чем при  $\Delta d = 0,5$  образования межфазных связей вообще не предполагается ( $N_u \approx 0$ ). Экстраполяция графика  $N_u(\Delta d)$  к  $\Delta d = 0$  дает максимальную величину  $N_u \approx 195$  отн. ед. Используя это значение в соотношении (9), получим условие его реализации  $d_u \approx 3$  для максимальной величины  $R$ . Для меньших величин  $R$  это условие реализовано быть не может, поскольку оно дает некорректную величину  $d_u > 3$ . Следовательно, этот пример демонстрирует влияние процесса агрегации частиц наполнителя на формирование межфазных связей.

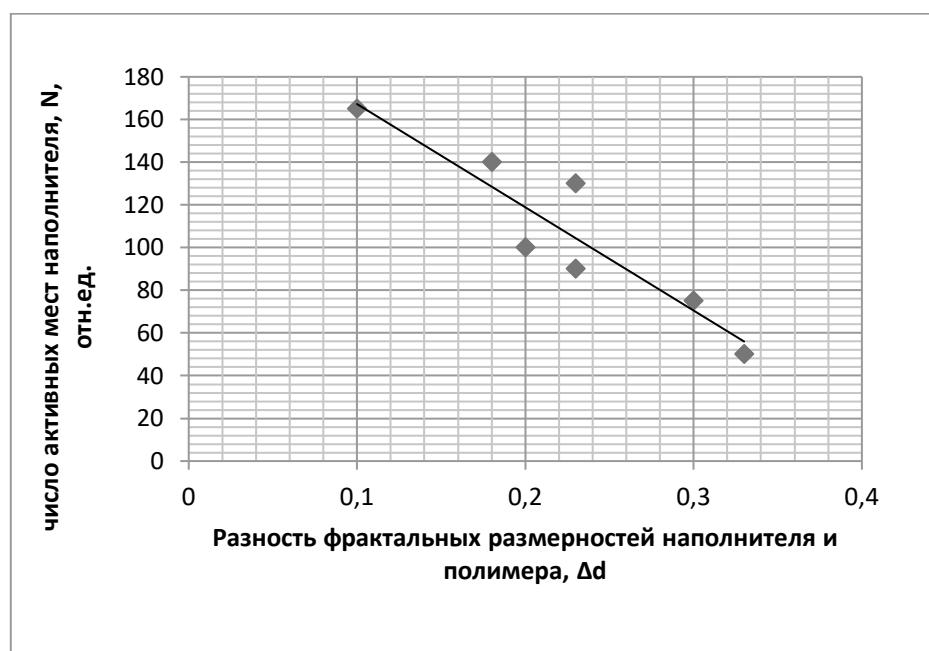


Рисунок 6 - Соотношение между числом активных ("доступных") мест на поверхности частиц наполнителя  $N_u$  и разностью фрактальных размерностей поверхности наполнителя и полимерной матрицы  $\Delta d$  для композитов ПГЭ+Гр-1(МС) (1) и ПГЭ+Гр-II(МС) (2)

Таким образом, изложенные выше результаты показали, что фрактальный подход дает более точное описание относительной толщины межфазного слоя в дисперсно-наполненных полимерных композитах, чем континуальный подход. Фрактальное соотношение (10) демонстрирует обязательное наличие межфазного слоя в этих материалах. Кроме того, полученные результаты предполагают

видоизменение структуры полимерной матрицы при введении дисперсного наполнителя. Предложенная трактовка "доступности" мест поверхности наполнителя позволяет учитывать чисто геометрические факторы, влияющие на образование адгезионных связей наполнитель - полимерная матрица и количественно описывать их с помощью соответствующих фрактальных размерностей.

## 2.4 Фрактальный анализ относительной доли межфазного слоя

Якубов Т.С. [141] рассмотрел термодинамику сорбционных явлений на фрактальных объектах и предложил следующее соотношение для определения относительной доли адсорбционной фазы на таком объекте, которую мы рассматриваем как долю межфазного слоя  $\vartheta'_{\text{мф}}$ :

$$\vartheta'_{\text{мф}} = \rho_r^{-1} m_o^{(1-3/D)}, \quad (11)$$

где  $\rho_r$  – плотность отдельной частицы (в нашем случае – графита,  $\rho_r = 2,2196 \text{ г см}^3$ ),  $m_o$  – масса отдельной частицы, из которых сформирован фрактальный объект (агрегат частиц наполнителя),  $D$  – фрактальная размерность объекта.

Величина  $m_o$  может быть оценена из электронных микротографий сколов композитов ПГЭ+Гр, а идентификация величины  $D$  требует некоторого обсуждения. В работе [142] подразумевается, что в качестве  $D$  следует принять фрактальную размерность агрегата частиц наполнителя. Эти агрегаты действительно являются фрактальными объектами с  $D \approx 2$  [143,144]. Однако, как показал Пфейфер [145,146], определяющее воздействие на формирование адсорбционного слоя оказывает не фрактальная размерность адсорбирующего объекта, а размерность его поверхности  $d_h$ . Поэтому в дальнейших расчетах будет принято  $D = d_h$ . Кроме того, величина  $\vartheta'_{\text{мф}}$  представляет собой долю не всего объема композита, а только долю адсорбируемой фазы, т.е., полимерной матрицы. Поэтому в дальнейшем используются величины  $\vartheta_{\text{мф}}$ , полученные из соотношения:

$$\vartheta_{\text{мф}} = \vartheta'_{\text{мф}} (1 - \varphi_{\text{н}}). \quad (12)$$

На рис. 7 приведены зависимости  $\vartheta'_{\text{мф}}$  от  $\varphi_{\text{н}}$  для обеих серий композитов ПГЭ+Гр. Как можно видеть, увеличение  $\varphi_{\text{н}}$  приводит к росту  $\vartheta_{\text{мф}}$ , причем наибольшее увеличение наблюдается при относительно небольших  $\varphi_{\text{н}}$  ( $\varphi_{\text{н}} \leq 0,1$ ) с последующим приближением к асимптотическому поведению. Величина  $\vartheta_{\text{мф}}$  при одинаковых  $\varphi_{\text{н}}$  примерно в два раза больше для композитов ПГЭ+Гр-I(МС) по сравнению с ПГЭ+Гр-II(МС). Объяснить наблюдаемое различие позволяет приведенная на рис. 8 зависимость  $\vartheta_{\text{мф}}(d_{\text{н}})$ . Из этого графика следует, что указанная зависимость аппроксимируется одной прямой, из которой можно оценить предельные значения  $\vartheta'_{\text{мф}}$  с учетом известных границ  $2 < d_{\text{н}} < 3$  [147]. Так, при  $d_{\text{н}} = 2$  (т.е., для случая евклидовой плоскости)  $d_{\text{н}} = 0$ , а максимальная величина  $\vartheta_{\text{мф}}$  при  $d_{\text{н}} = 3$  равна  $\sim 0,66$ .

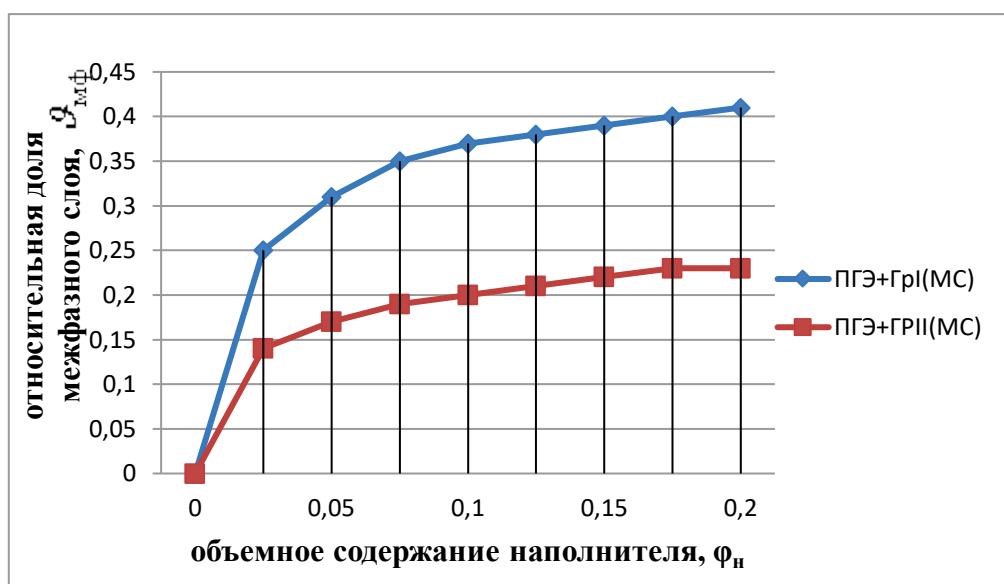


Рисунок 7 - Зависимости относительной доли межфазного слоя  $\vartheta_{\text{мф}}$  от объемного содержания наполнителя  $\varphi_{\text{н}}$  для композитов ПГЭ+Гр-I(МС) и ПГЭ+Гр-II(МС)

В работе [127] было предложено характеризовать уровень межфазной адгезии в полимерных композитах с помощью параметра  $A$ , определяемого

уравнением:

$$A = \frac{1}{1 - \varphi_H} \frac{tg\delta_K}{tg\delta_M} - 1, \quad (13)$$

где  $tg\delta_K$  и  $tg\delta_M$  – тангенсы диэлектрических потерь композита и полимерной матрицы, соответственно.

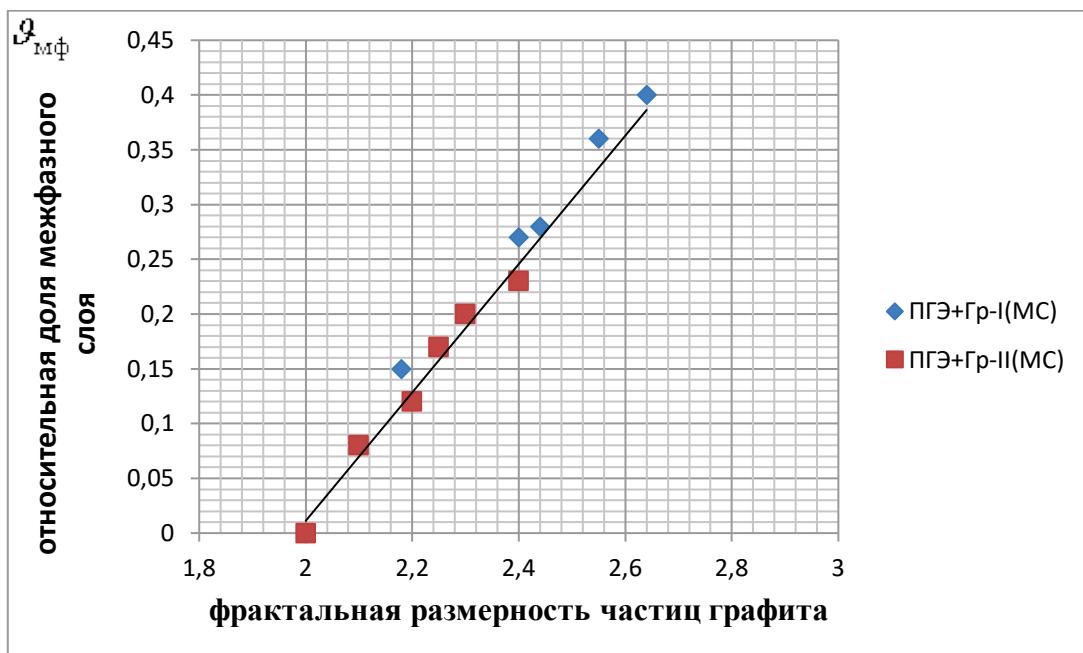


Рисунок 8 - Зависимость относительной доли межфазного слоя  $\vartheta_{\text{мф}}$  от фрактальной размерности поверхности частиц наполнителя  $d_n$  для композитов ПГЭ+Гр-1(МС)(1) и ПГЭ+Гр-II(МС) (2)

На рис. 9 приведена зависимость  $\vartheta_{\text{мф}}$  ( $A$ ) для рассматриваемых композитов. Вновь данные для обеих серий композитов ПГЭ+Гр аппроксимируются одной прямой, проходящей через начало координат. Увеличение  $A$  (ухудшение межфазной адгезии) приводит к повышению относительной доли межфазного слоя. Из графика рис. 50 можно оценить максимальную величину  $A(A^{\max})$  при  $\vartheta_{\text{мф}} \approx 0,66$ , которая равна  $\sim 4,2$ . При указанной величине  $A^{\max}$  и экспериментальной величине  $tg\delta_M \approx 0,01$  уравнение (13) позволяет оценить максимальную величину  $tg\delta_K$ , которая равна  $\sim 0,035$ . Эта величина  $tg\delta_K$  соответствует вели-

чине  $tg\delta_m$  при температуре стеклования  $T_c$ , что, в свою очередь, согласуется с распадом областей локального порядка в межфазном слое [148] и достижением его "бесструктурного" состояния. Отметим также, что увеличение  $A$  согласно уравнению (13) означает усиление молекулярной подвижности в композите по сравнению с полимерной матрицей. Это наблюдение предполагает более рыхлую молекулярную упаковку в композите. Таким образом, график рис. 9 подразумевает, что введение графита в матрицу ПГЭ приводит к разрыхлению структуры межфазного слоя.

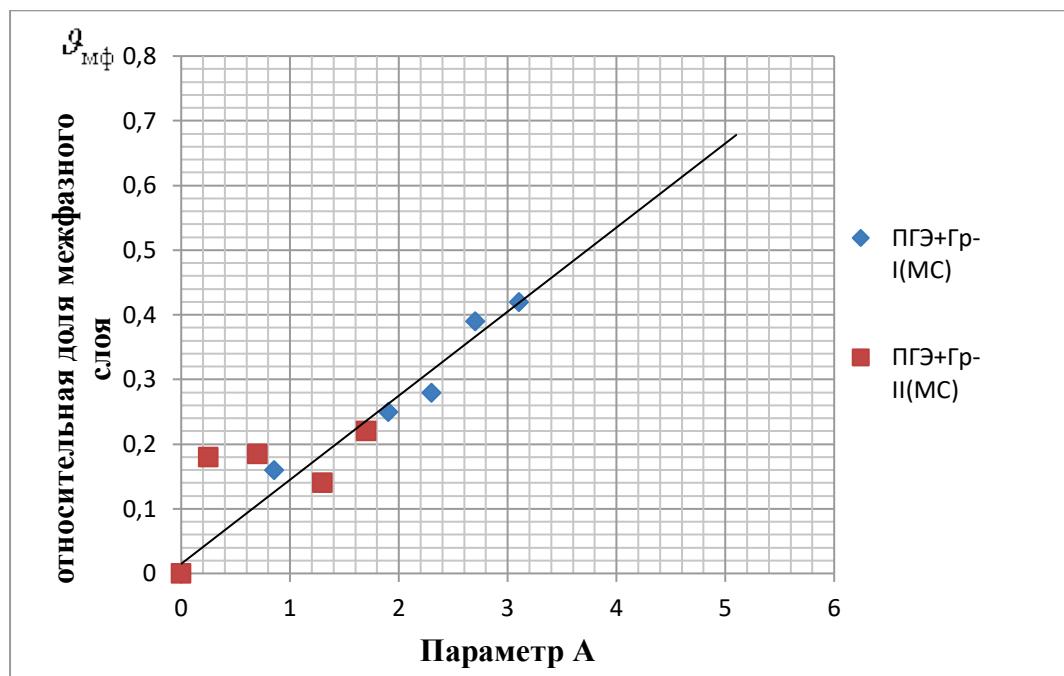


Рисунок 9 - Зависимость относительной доли межфазного слоя  $\vartheta_{\text{мф}}$  от величины параметра  $A$  для композитов ПГЭ+Гр-1(МС) (1) и ПГЭ+Гр-II(МС)(2)

Следовательно, изложенные выше результаты предполагают, что объем межфазного слоя в дисперсно-наполненных полимерных композитах определяется фрактальной размерностью поверхности частиц (агрегатов частиц) наполнителя. В рассмотренных композитах межфазный слой имеет

более рыхлую структуру, чем исходный матричный полимер. Уменьшение степени межфазной адгезии полимер-наполнитель приводит к увеличению объема межфазного слоя, что ухудшает физико-химические свойства композитов.

## 2.5 Физико-химические свойства графитсодержащих композитов

Исследованию процесса стеклования композитов всегда уделялось значительное внимание [149]. Экспериментальные данные показали возможность как повышения, так и снижения температуры стеклования  $T_c$  композита (точнее,  $T_c$  полимерной матрицы) по мере увеличения объемного содержания наполнителя  $\phi_n$  [150,151]. Объяснение этих эффектов основано на изменении степени молекулярной подвижности поверхностных слоев полимерной матрицы вблизи границы раздела полимер - наполнитель [149 - 151]. Согласно такой трактовке, увеличение молекулярной подвижности указанных межфазных слоев приводит к снижению  $T_c$ , а ее уменьшение – к повышению  $T_c$  [151].

На рисунках 10 и 11 приведены зависимости  $\text{tg } \delta$  от температуры испытаний  $T$  для композитов ПГЭ+Гр-І(МС) (для ПГЭ+Гр-ІІ(МС) зависимости  $\text{tg } \delta$  ( $T$ ) имеют аналогичный вид) и ПГЭ+Гр-ІІ(ПН). Как можно видеть, наблюдается систематическое снижение температуры основного пика  $\text{tg } \delta$  или  $T_c$  по мере роста объемного содержания наполнителя  $\phi_n$ , при увеличении общего фонадиэлектрических потерь. Однако для композитов ПГЭ+Гр-І(МС) основное снижение  $T_c$  наблюдается при небольших величинах  $\phi_n$ , в то время как для композитов ПГЭ+Гр-ІІ(ПН) наблюдается незначительное снижение  $T_c$  (рис.10).

Результаты работ [146, 152] позволяют предположить, что снижение  $T_c$  по мере роста  $\phi_n$  для композитов ПГЭ+Гр, полученных механическим смешением, обусловлено уменьшением степени локального порядка полимерной матрицы. Для композитов, полученных в процессе синтеза, меньшее снижение  $T_c$  вызвано тем, что в результате хемосорбции полимера на поверхности графита происходит значительное ограничение подвижности макромолекул, что отражается на зависимости  $\text{tg } \delta$  от  $\phi_n$ . Известно, что сетка макромолекулярных зацеплений [153] (или сетка химических сшивок) тормозят термофлуктуационный распад кластеров, что приводит к повышению  $T_c$  [154].

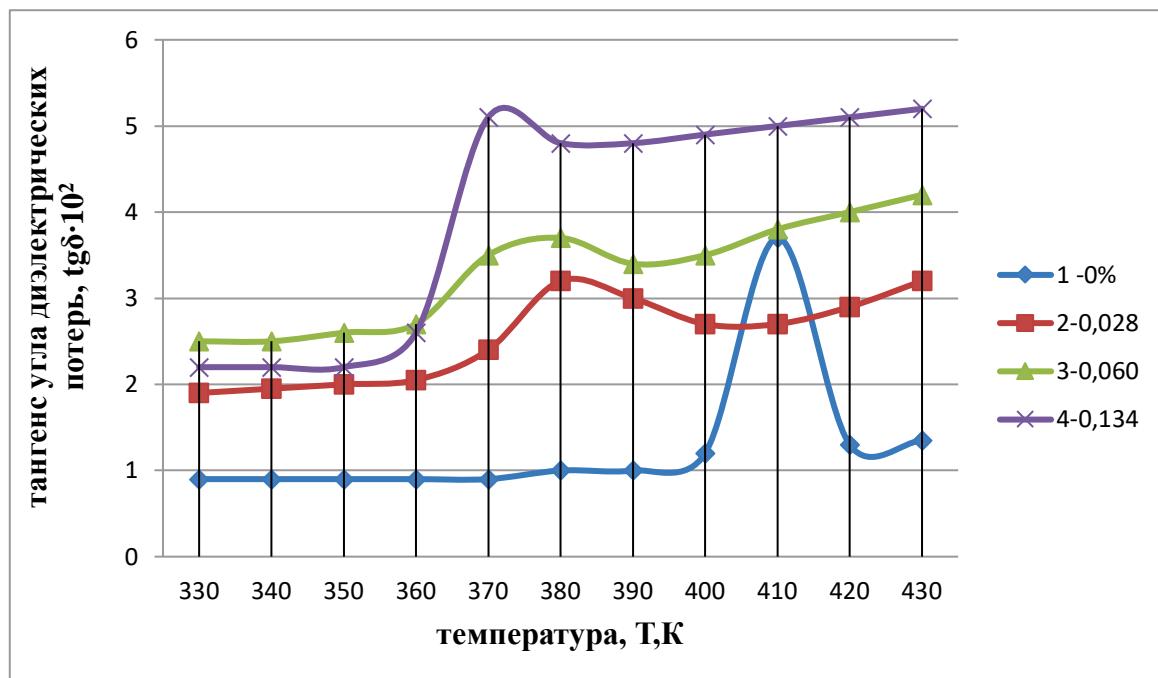


Рисунок 10 - Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta$  для композитов ПГЭ+Гр-І(МС) для образцов различного состава

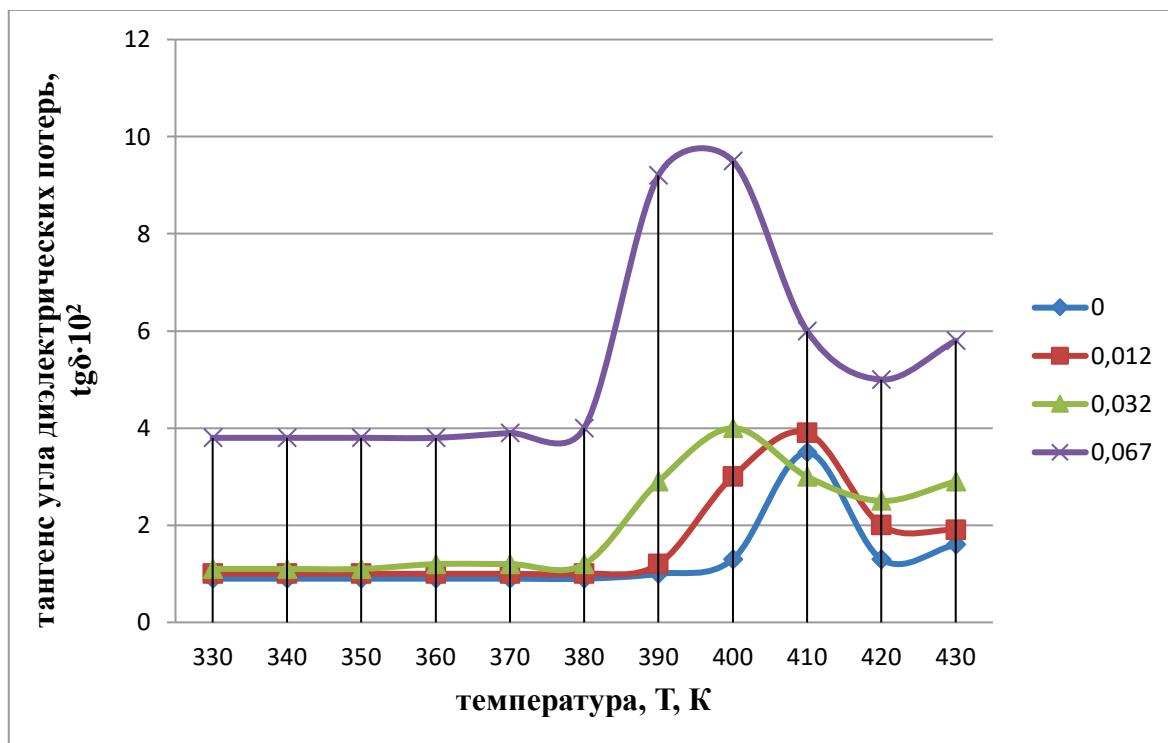


Рисунок 11 - Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta$  для композитов ПГЭ+Гр-І(ПН) для образцов различного состава

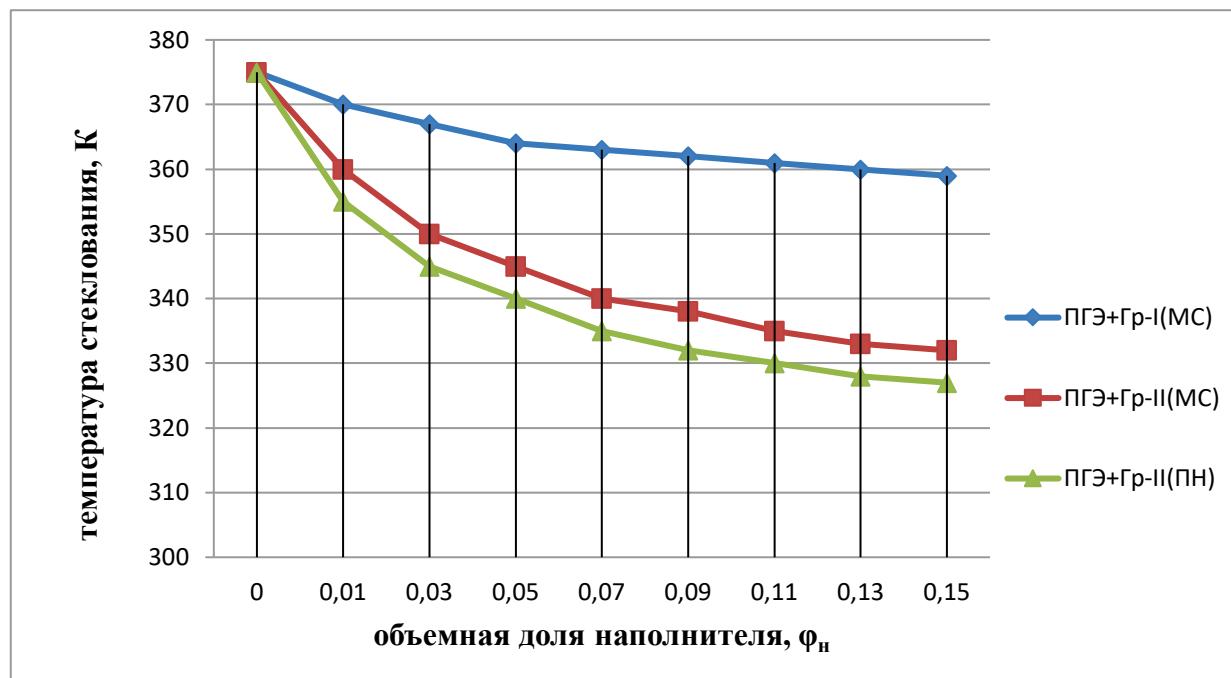


Рисунок 12 - Зависимость температуры стеклования  $T_c$  от объемной доли наполнителя  $\phi_n$

Таким образом, изложенные выше результаты предполагают, что основной причиной изменения температуры стеклования полимерных композитов является изменение структуры полимерной матрицы, ее сегментальной подвижности при введении наполнителя. Причем, на это изменение влияет способ введения наполнителя. Количественно этот эффект корректно описывается в рамках кластерной модели структуры аморфного состояния полимеров.

На рис. 60 приведены зависимости электропроводимости  $\sigma_k$  для композитов полигидроксиэфир-графит, полученных в процессе синтеза полимера в присутствии графита (ПГЭ+Гр-I(ПН)), и механическим смешением полигидроксиэфира и графита (ПГЭ+Гр-I(МС)) от объемного содержания графита  $\phi_n$ . Основным выводом из приведенного графика  $\sigma_k(\phi_n)$  является резкое уменьшение порога перколяции (протекания)  $\phi_c$  для композитов ПГЭ+Гр-I(ПН) по сравнению с ПГЭ+Гр-I(МС). Величина  $\phi_c$  для ПГЭ+Гр-I(МС) равна  $\sim 0,135$ , что близко к стандартной величине порога протекания для дисперсно-наполненных композитов  $\sim 0,17$ . Для ПГЭ+Гр-I(ПН) величина  $\phi_c$

значительно ниже и равна  $\sim 0,033$ .

Это объясняется тем, что процессы агрегации частиц наполнителя оказывают существенное влияние на свойства дисперсно-наполненных композитов. Одним из следствий указанных процессов является изменение расстояния между частицами, в результате улучшения диспергирования наполнителя в полимерной матрице. Для реализации порога перколяции требуется формирование полимерной прослойки толщиной порядка 1 мкм между частицами наполнителя. Такое условие реализуется для композитов ПГЭ+Гр-І(ПН) при значениях объемной доли наполнителя, примерно равных порогу перколяции.

Из рис.13 следует, что после выхода на плато после порога перколяции величина  $\sigma_k$  для композитов ПГЭ+Гр-І(ПН) примерно на порядок выше соответствующей величины для ПГЭ+Гр-І(МС). Это предполагает более высокую проводимость полимерных прослоек между частицами графита в этом композите по сравнению с агрегатами частиц в композитах ПГЭ+Гр-І(МС).

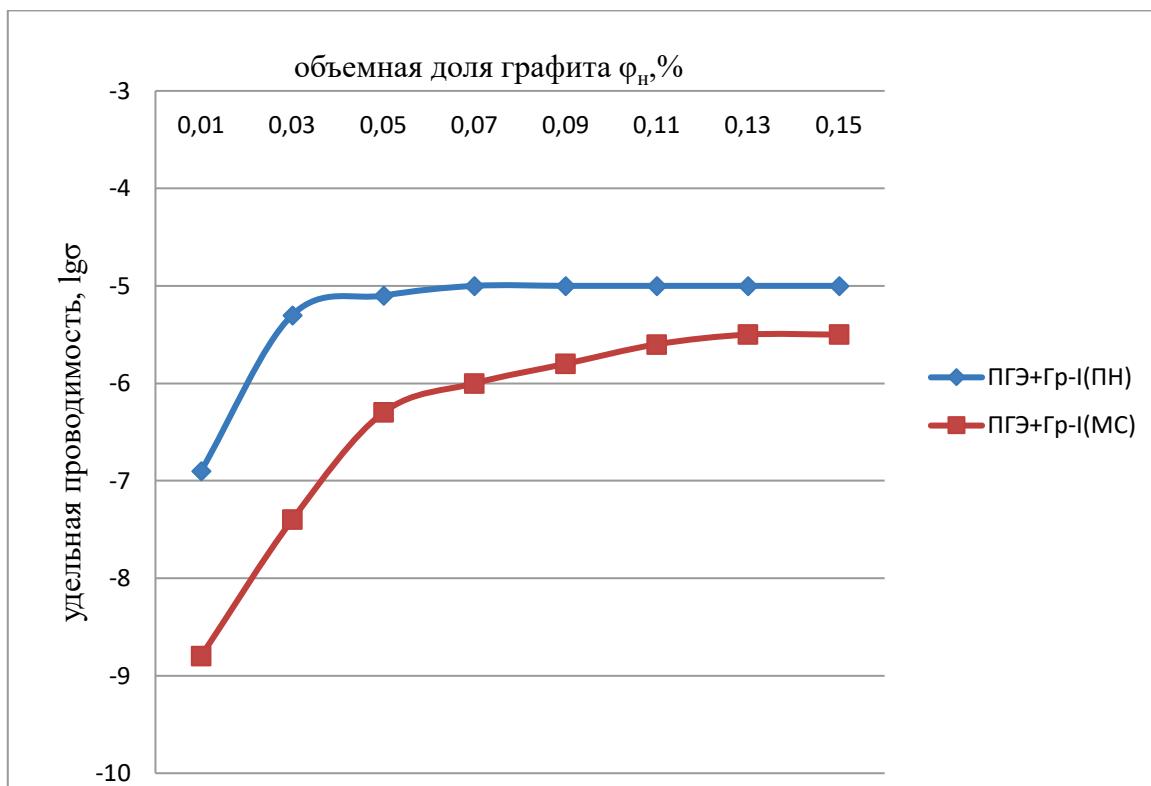


Рисунок 13 - Зависимость удельной проводимости композитов  $\sigma$  от объемного содержания графита

Таким образом, полученные результаты позволяют объяснить значительное снижение порога перколяции  $\phi_c$  для композитов ПГЭ+Гр- I(ПН) по сравнению с аналогичными композитами, полученными механическим смешиванием, в рамках существующих моделей.

Аналогично, при исследовании фенольных смол, наполненных углеродом [155], наблюдалось повышение теплопроводности в 1,5-1,8 раза для образцов, которые содержали волокна, предварительно обработанные ПАВ, по сравнению с образцами, полученными простым смешением исходных компонентов. Авторы объясняют это явление усилением межфазного взаимодействия между смолой и волокном с активированной ПАВ поверхностью.

В качестве конструкционных химически стойких материалов графитонаполненные полимерные композиты получили широкое применение в химической промышленности. Это связано с их высокой устойчивостью к действию агрессивных сред [156,157]. Поэтому представляет интерес изучение химической стойкости полученных материалов к действию агрессивных сред.

В ПГЭ под действием агрессивных сред могут подвергаться гидролизу эфирные связи, а также реакционноспособные вторичные гидроксильные и концевые эпоксидные группы полимерной цепи. Однако сильное межмолекулярное взаимодействие и водородные связи могут препятствовать проникновению ионов агрессивных сред в глубь полимера, поэтому можно предположить, что деструктивные процессы будут протекать в тонком поверхностном слое полимера [158].

Как показали исследования, введение графита приводит, как и ожидалось, к увеличению химической стойкости материала (таблица 1). Незначительное увеличение массы образцов связано с диффузией ионов агрессивных сред в объем полимера. Сравнение химической стойкости графитонаполненных ПГЭ, полученными традиционными методами смешения в экструдере и наполненными в процессе синтеза полимера показывают, что более высокой химической стойкостью обладают композиты, полученные в процессе синтеза

ПГЭ. При этом частицы графита более равномерно распределены в объеме полимерного связующего, что приводит к замедлению диффузии ионов в объем полимера из-за увеличения пути их прохождения. Кроме этого, ранее было показано, что структура ПГЭ разрыхляется при введении графита. Причем введение графита традиционным механическим смешением вызывает более сильное «возмущение» структуры полимера, чем введение графита в процессе синтеза полимера.

Таблица 1 - Химическая стойкость ПГЭ и графитонаполненных композитов

Агрессивная среда	Время экспозиции, час	ПГЭ	Увеличение массы композита, %			
			ПГЭ+Гр-I(МС)		ПГЭ+Гр-II(ПН)	
			Объемная доля графита			
			0,027	0,118	0,028	0,12
40%NaOH	24	0,92	0,81	0,77	0,52	0,31
	120	1,46	1,23	1,02	0,76	0,61
	240	1,62	1,50	1,11	0,95	0,72
	360	1,75	1,67	1,23	1,10	0,79
	480	1,86	1,72	1,39	1,12	0,86
10%HCl	24	0,53	0,48	0,26	0,40	0,21
	120	1,36	1,11	0,79	1,06	0,80
	240	1,61	1,41	1,01	1,21	0,94
	360	1,88	1,58	1,10	1,29	1,00
	480	1,69	1,73	1,18	1,31	1,03
10%NaCl	24	0,16	0,14	0,11	0,08	0,07
	120	0,35	0,29	0,18	0,19	0,12
	240	0,47	0,37	0,22	0,25	0,17
	360	0,54	0,42	0,39	0,33	0,21
	480	0,62	0,56	0,45	0,38	0,28

После двадцати суток экспозиции в агрессивных средах

полигидроксиэфир был отделен от графита. Изменения приведенной вязкости полимера при этом не наблюдалось, на ИК-спектрах изменения структуры не выявлены. Это свидетельствует о протекании всех деструктивных процессов лишь в поверхностном слое.

## 2.6 Механические свойства композитов

В качестве конструкционных химически стойких теплопроводных материалов графитонаполненные пластмассы нашли широкое применение в химической промышленности, а их высокая электропроводность и хорошие антифрикционные свойства определили их применение в качестве подвижных контактов, электронагревателей, подшипников, работающих без смазки и т.д. [159]. Столь широкий круг использования этих материалов определяет необходимость их детального исследования.

Как известно [160], введение наполнителя в полимер приводит к существенному изменению его механических свойств: как правило, к увеличению жесткости и хрупкости композитов по сравнению с исходным полимером.

На рис. 14 приведены результаты ударных испытаний ПГЭ+Гр-I(МС) и ПГЭ+Гр-II(МС) в виде зависимостей ударной вязкости  $A_p$  образцов без надреза и с острым надрезом от объемной доли  $\phi_h$ . Для образцов без надреза наблюдается монотонное снижение  $A_p$  по мере роста  $\phi_h$ , однако абсолютные величины  $A_p$  выше для композитов ПГЭ+Гр-II(МС). Введение искусственного дефекта (надреза) приводит, как и ожидалось, к снижению  $A_p$  по сравнению с соответствующей величиной для образцов без надреза и, кроме того, нивелирует различия  $A_p$  для обеих серий графитонаполненного ПГЭ. Отметим также, что величины  $A_p$  образцов с надрезом и образцов без надреза композитов ПГЭ+Гр-I(МС) при объемной доле 0,118 и более практически равны, а это означает эквивалентную жесткость острого надреза длиной 0,22 мм и критического структурного дефекта в образцах без надреза указанных

композитов. Действительно, в ходе ударных испытаний было отмечено, что образцы этих композитов разрушаются не по надрезу, т.е., предполагается наличие в них более жесткого дефекта, чем надрез. Таким образом, есть все основания предположить, что увеличение  $\phi_h$  приводит к увеличению размера критического структурного дефекта  $\alpha_{kp}$  и именно это обстоятельство определяет снижение  $A_p$  композитов, показанное на рис. 14.

Для проверки этого предположения величины  $\alpha_{kp}$  были рассчитаны согласно модифицированному уравнению Брауна [161]:

$$\alpha_{kp} = \frac{G_{ic} BDL}{72U}, \quad (14)$$

где  $G_{ic}$  – критическая скорость освобождения энергии деформации;  $B$  и  $D$  – ширина и толщина образца, соответственно;  $L$  – расстояние между опорами прибора (пролет);  $U$  – энергия разрушения образцов без надреза.

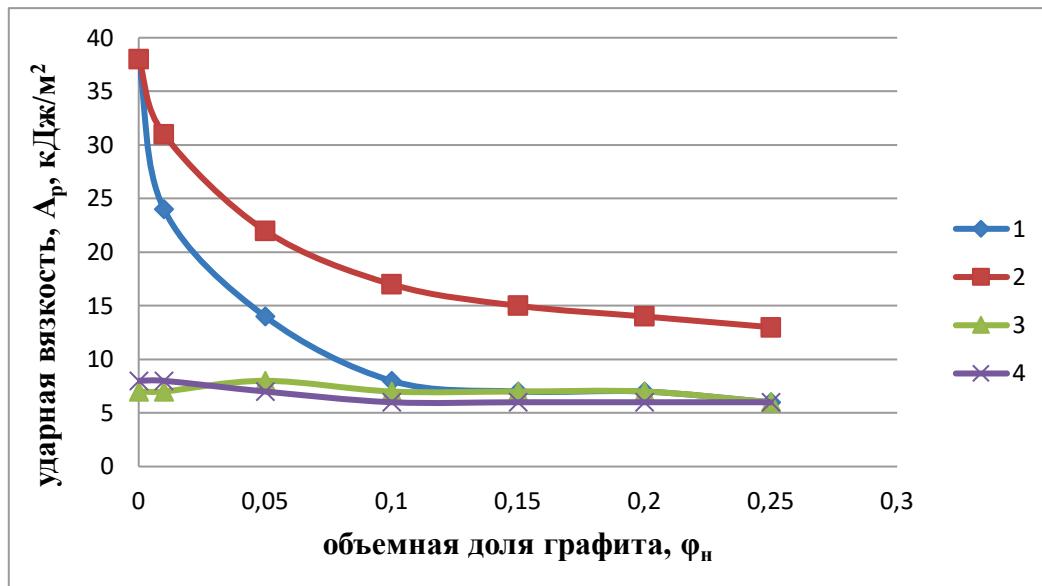


Рисунок 14 - Зависимости ударной вязкости  $A_p$  от объемной доли  $\phi_h$  образцов без надреза (1, 2) и с острым надрезом длиной 0,22 мм (3, 4) для композитов ПГЭ+Гр-I(MC) (1, 3) и ПГЭ+Гр-II(MC) (2, 4)

Величина  $G_{ic}$  определялась по результатам ударных испытаний образцов с острым надрезом [162]:

$$G_{ic} = \frac{\pi \alpha \sigma_p^2}{E}. \quad (42)$$

Зависимости величины  $\alpha_{kp}$  от объемной доли графита  $\phi_h$  для обеих серий композитов наблюдается увеличение  $\alpha_{kp}$  по мере роста  $\phi_h$ , но абсолютные величины  $\alpha_{kp}$  заметно ниже для ПГЭ+Гр-II(МС). Таким образом, данные рис. 14 и 15 позволяют утверждать, что обработка поверхности графита смесью серной и азотной кислот дает существенный положительный результат.

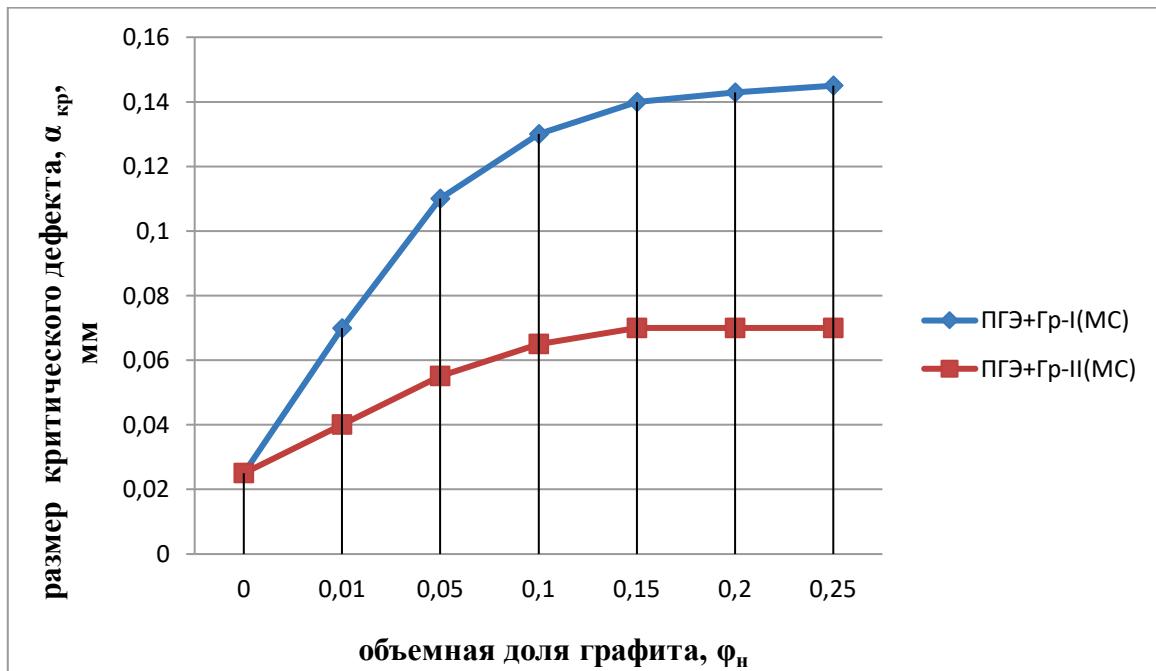


Рисунок 15 - Зависимости размера критического дефекта  $\alpha_{kp}$  от объемной доли графита  $\phi_h$  для композитов ПГЭ+Гр-I(МС) и ПГЭ+Гр-II(МС).

Уточнить взаимосвязь между размером  $\alpha_{kp}$  и структурой частиц графита в матрице ПГЭ позволяют электронно-микроскопические снимки реплик со сколов образцов. Прежде всего, сравнение композитов ПГЭ+Гр-I(МС) и ПГЭ+Гр-II(МС), с объемной долей графита 0,056 (рис. 16а и 16б), позволяет подтвердить вывод о существенном влиянии обработки наполнителя. В композитах ПГЭ+Гр-I(МС) (рис. 16а) частицы графита имеют большие размеры по сравнению с композитами ПГЭ+Гр-II(МС) (рис. 16б) и, кроме того, в последние частицы графита покрыты тонкой пленкой матричного полимера.

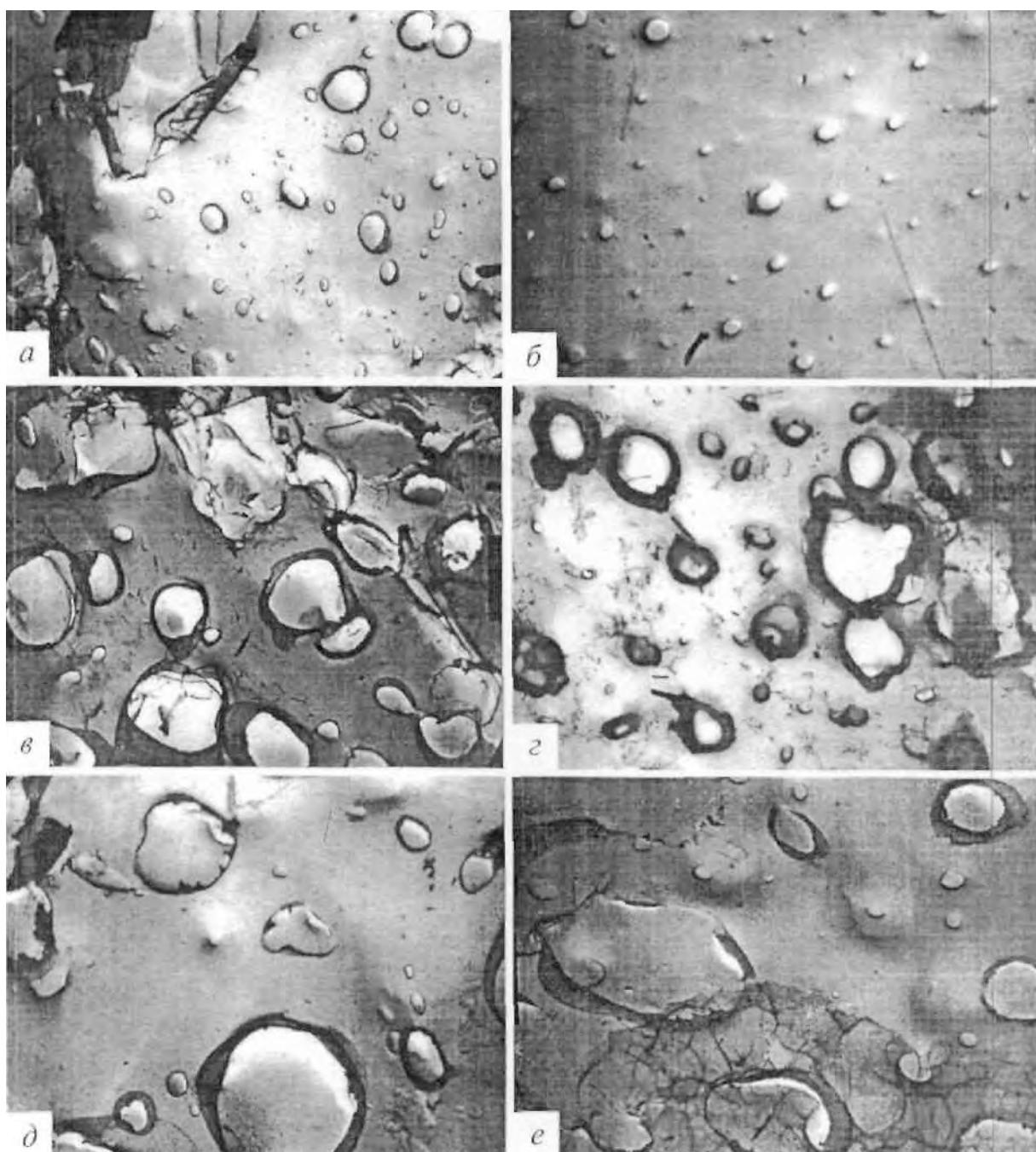


Рисунок 16 - Электронные микрофотографии со сколов композитов ПГЭ+Гр-I(МС) (а, в, д) и ПГЭ+Гр-II(МС) (б, г, е). Объемная доля графита в композитах: 0,056 (а, б), 0,118 (д), 0,263 (в, г, е). Увеличение 5000 ×

Это указывает на меньшую агрегацию и лучшую адгезию матрицы к обработанным частицам графита. Увеличение объемной доли  $\phi_h$  до 0,263 приводит к усилению агрегации частиц графита (рис. 16в и 16г), но на частицах обработанного графита видны пленки ПГЭ, образовавшиеся при разрушении пленочного образца композита (рис. 16г), свидетельствует об

улучшении адгезии на межфазной границе наполнитель – полимерная матрица. И наконец, сравнение рис. 16 $\delta$  и 16 $e$  демонстрирует, что размеры агрегированных частиц наполнителя примерно одинаковы у композитов ПГЭ+Гр-II(МС), с объемной долей графита 0,118 (рис. 16 $\delta$ ), и ПГЭ+Гр-II(МС), содержащей вдвое большее количество графита (рис. 16 $e$ ). Отметим, что на рис. 16 $g$  хорошо видна агрегация мелких частиц графита в крупные включения. Таким образом, обработка наполнителя приводит к улучшению адгезии на межфазной границе наполнитель-полимер и снижению степени агрегации частиц графита.

Влияние молекулярных параметров на макроскопические свойства полимеров можно оценить в рамках кластерной модели аморфного состояния полимеров [163,164], по крайней мере, в форме эмпирических корреляций. Указанная модель предполагает, что структура аморфного полимерного состояния представляет собой области локального порядка (кластеры), окруженные рыхлоупакованной матрицей. Каждый кластер состоит из нескольких коллинеарных сегментов, длина которых равна длине статистического сегмента  $l_{ct}$  [165]. Число плотноупакованных сегментов на единицу объема полимера принимается равным плотности  $V_{kl}$  флюктуационной сетки макромолекулярных зацеплений, в которой узлами являются кластеры [166]. Между величиной  $V_{kl}$  и коэффициентом Пуассона  $\mu$  существует простое соотношение [167]:

$$\mu = 0,5 - 2,75 \times 10^{-15} \sqrt{V_{kl}}. \quad (15)$$

В свою очередь, величина  $\mu$  определяется по результатам механических испытаний [168]:

$$\sigma_t = \frac{(1-2\mu)}{6(1+\mu)} E. \quad (16)$$

Зависимости рассчитанных по уравнению (16) величин  $\mu$  от объемной доли графита  $\phi_h$  в исследуемых композициях приведена на рис. 17, откуда следует увеличение  $\mu$  по мере роста  $\phi_h$  для обеих серий графитонаполненного

ПГЭ. Однако, абсолютные величины  $\mu$  меньше для композитов с активированным наполнителем. Поскольку увеличение  $\mu$  означает рост относительной доли флюктуационного свободного объема  $f_c$  в полимере [169], то данные рис. 17 предполагают, что увеличение  $\phi_h$  приводит к росту  $f_c$ , т.е., к разрыхлению структуры ПГЭ обеих серий композитов, но для ПГЭ+Гр-II(МС) это разрыхление выражено слабее.

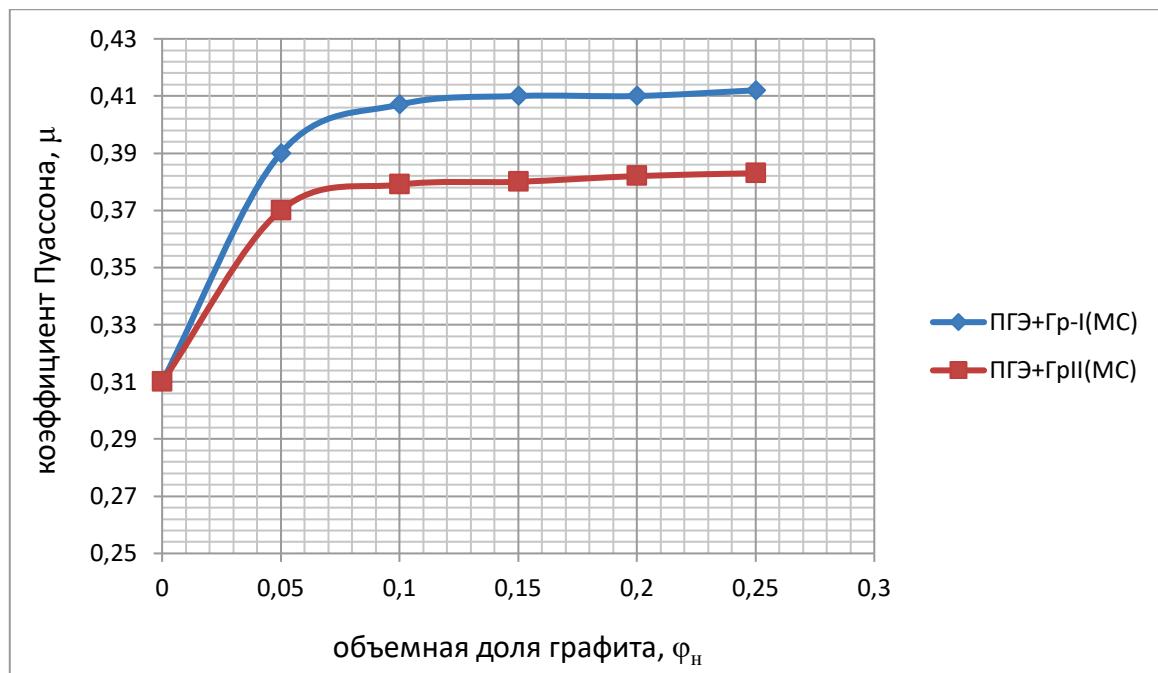


Рисунок 17 - Зависимости коэффициента Пуассона  $\mu$  от объемной доли графита  $\phi_h$  для композитов ПГЭ+Гр-I(МС) и ПГЭ+Гр-II(МС).

Таким образом, результаты настоящей работы показали влияние на поведение образцов графитонаполненного ПГЭ в ударных испытаниях как молекулярных, так и макроскопических параметров. Описание процессов деформирования и разрушения с одной какой-либо позиции будет носить неполный характер, поскольку в этих двух группах характеристик существует ряд факторов, которые в принципе нельзя связать друг с другом. В качестве примера можно привести изменение размеров образца, вызывающее изменение напряженного состояния и, как следствие, изменение механизмов деформации при неизменной структуре полимера [170]. Такое изменение невозможно отразить на молекулярном уровне.

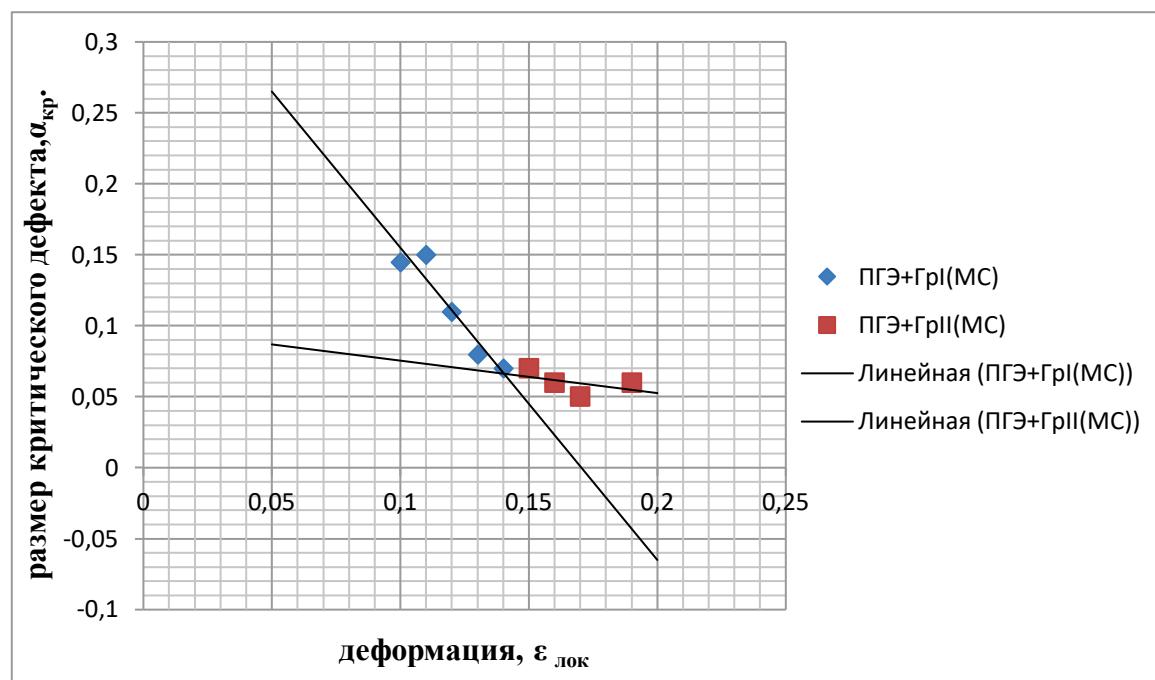


Рисунок 18 - Зависимость размера критического дефекта  $\alpha_{\text{кр}}$  от деформации  $\varepsilon_{\text{лок}}$  в зоне локальной пластичности для композитов ПГЭ+Гр-I(MC) и ПГЭ+Гр-II(MC).

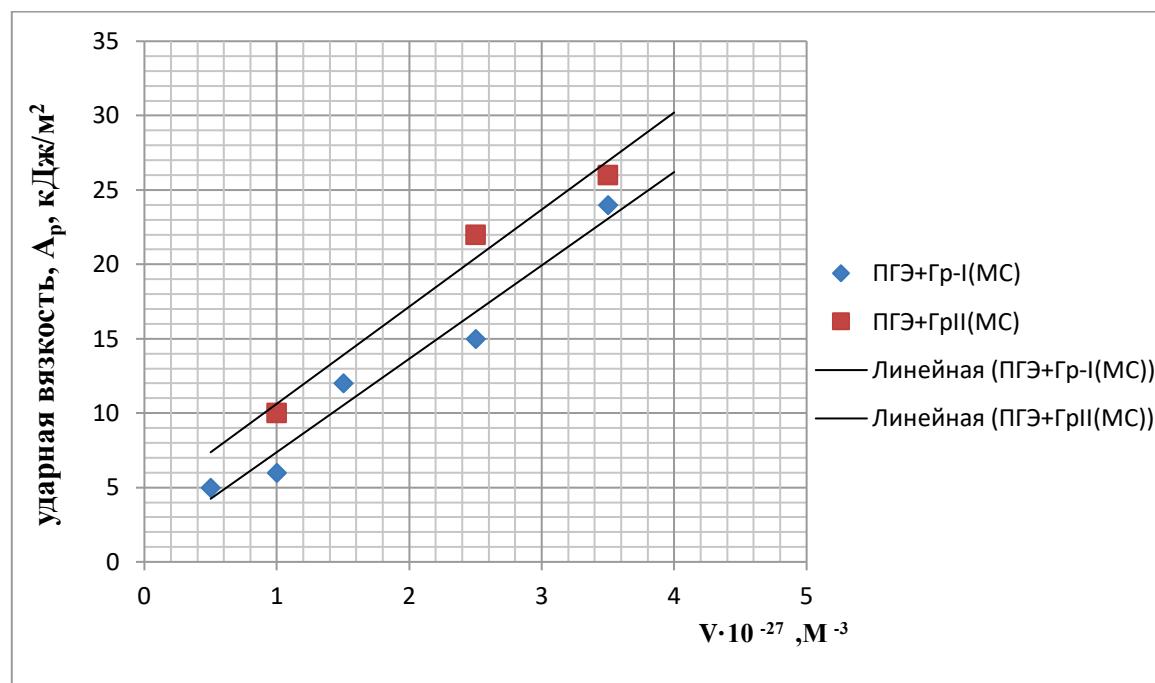


Рис. 19. Зависимость ударной вязкости  $A_p$  от плотности  $V_{\text{кл}}$  кластерной сетки макромолекулярных зацеплений для образцов без надреза композитов ПГЭ+Гр-I(MC) (1) и ПГЭ+Гр-II(MC) (2)

## ГЛАВА 3. КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИГИДРОКСИЭФИРОВ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ

### 3.1 Получение углеродсодержащих полигидроксиэфирных композитов.

#### Активация нанонаполнителей

В последнее время возрастающее внимание привлекают продукты и системы с наноразмерными компонентами. Основными областями применения нанокомпозитных пластмасс в настоящее время являются автомобильестроение и производство упаковочных материалов, но результаты исследований и разработок расширяют масштабы их применения. Ряд компаний уже наладили промышленное производство полимерных нанокомпозитов, среди них можно выделить: Basell USA, Lanxess, GE Plastics, Honeywell Polymer, Hybrid Plastics, Hyperion Catalysis, Kabelwerk Eupen AG, Mitsubishi Gas Chemical Company, Nanocor, Noble Polymer, Polymeric Supply, PolyOne, Putsch Kunststoffe GmbH, RTP Company, Ube, Unitika, Yantai Haili Ind. & Commerce of China [171].

Наноструктурированные полимерные материалы оказались весьма перспективными во многих областях химического производства. Широкое применение полимерных наноматериалов требует разработки новых эффективных технологий их получения. Причина состоит в том, что наиболее распространенная в настоящее время «технологическая цепочка» производства изделий из полимеров предусматривающая на первом этапе синтез макромолекул, а на втором - переработку полимера, как правило, не способна обеспечить получение наноструктурированных материалов.

Настойчивые поиски технологий создания новых поколений высокоэффективных материалов осуществляются в интересах многих отраслей промышленности, в то время как выбираемый для получения нанокомпозиционного материала технологический процесс зависит от необходимости получения конечного материала с включениями или расслоенной композиции. Введение в полигидроксиэфир нанокомпонента

(например, углеродного нановолокна) для формирования нанокомпозиционного материала, является важным новым средством модификации физических свойств полигидроксиэфира. Основными полезными результатами при этом должны становиться улучшение механических свойств, повышение вязкости и формоустойчивости пленочных материалов, улучшение барьерных качеств, повышение электропроводности и, одновременно, понижение диэлектрической проводимости. Из сказанного выше следует, что настойчивые поиски технологий создания новых поколений высокоэффективных материалов осуществляются в интересах многих отраслей промышленности, в то время как выбираемый для получения нанокомпозиционного материала технологический процесс зависит от необходимости получения конечного материала с включениями или расслоенной композиции.

Таким образом, в мире началось промышленное освоение полимерных нанокомпозиционных материалов, темпы которого с каждым годом растут по мере того, как решаются сопутствующие проблемы получения и удешевления нанонаполнителей (особенно показательно для углеродных нанотрубок), разрабатываются технологии диспергирования наночастиц в полимерной матрице и снижается себестоимость конечной продукции [74].

В связи с этим, для получения нанонаполненного полигидроксиэфира необходимо было решить следующую задачу: как ввести наполнитель в полимерную матрицу?

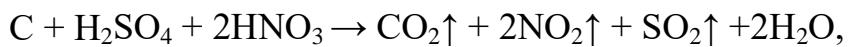
Нами были апробированы три способа:

- механическое введение в полимер наполнителя, в процессе его переработки;
- совместное высаждение из раствора полимера и наполнителя;
- введение наполнителя в полимер во время синтеза (*in situ*).

Так как ранее подобные работы с полигидроксиэфиром не проводились, то все три способа являются не изученными. Однако, анализ литературы по данному вопросу показал, что введение наполнителя во время синтеза является

наиболее привлекательным, так как предполагается, что в этом случае наполнитель распределяется по полимерной матрице более равномерно. При получении графитнаполненных полигидроксиэфиров наилучших результатов удалось достичь при введении наполнителя в ходе синтеза полимера. В связи с этим была разработана методика получения полигидроксиэфиров, содержащих наночастицы – углеродные нановолокна (УНВ) и глобулярный наноуглерод (ГНС). Однако в присутствии углеродных наночастиц синтезированный полигидроксиэфир имел низкие приведенные вязкости, а наполнитель (УНВ, ГНС) агрегировался и образовывал отдельную фазу. Известно, что углеродные наполнители являются гидрофобными материалами, плохо совмещаются с матричными полимерами и олигомерами. Для равномерного распределения частиц ученые используют обработку композиций различными типами излучений, функционализацию наполнителя и т.д. [173, 174]. При получении графитсодержащих полигидроксиэфирных композитов нами был использован метод окисления поверхности графита при кипячении в смеси концентрированных серной и азотной кислот. Однако, образующиеся на поверхности наполнителя окисленные формы углерода в значительной степени участвуют в явлениях хемосорбции, обрывая растущую цепь полимера, снижая его молекулярную массу и повышая хрупкость и жесткость.

Раков с сотрудниками предлагают [174-176] функционировать углеродные нанонаполнители при кипячении в смеси концентрированных серной и азотной кислот. Процесс при этом сопровождается выделением бурых газов. Однако известно [177], что при обработке углерода такой смесью протекает следующая реакция:



то есть такая функционализация приведет к разложению углеродного материала. Наполнение полимера в таком случае будет происходить продуктами разложения наночастиц, что не приведет к желаемым результатам.

При введении в фенольные смолы нановолокон для лучшего их

диспергирования были использованы поверхностноактивные вещества, например, полиоксиэтиленлаурил [178]. Испытания прочностных характеристик полученной композиции показали, что при добавлении в смолу 0,5-1,5% нановолокон модуль упругости повышается на 8% и на 12% улучшается разрывная прочность. Улучшение свойств нанокомпозитных материалов объясняется усилением межфазового взаимодействия при обработке волокон ПАВ, чем при обычном наполнении.

Углеродные нановолокна УНВ получили более широкое применение, чем глобулярный наноуглерод GNC. В литературе сведения об исследованиях глобулярного наноуглерода ограничены, однако опубликованные материалы исследований композитов на его основе также предполагают начальной стадией их получения функциализацию наноуглерода. Рассмотрены методы получения, структура и характеристики глобулярного наноуглерода GNC и модифицированного аминами GNC-350-NH<sub>2</sub> и никелем GNC-350-Ni. Установлено влияние углеродных наномодификаторов на прочностные и триботехнические характеристики антифрикционных углепластиков. Выявлены преимущества использования функционализированных производных глобулярного наноуглерода GNC-350-NH<sub>2</sub> и GNC-350-Ni [179].

Учитывая изложенное, нами был разработан способ активации углеродных наполнителей кратковременной обработкой разбавленными растворами серной кислоты при умеренных температурах [180]. При этом разрушения и окисления наночастц не происходит; наблюдается разрыхление структуры наполнителя за счет активации его поверхности путем протонирования по двойным связям графеновой структуры. Исходные и активированные образцы были исследованы с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Полученные снимки приведены на рис.20-23.

Полученные активированные частицы обладают пониженной плотностью, уменьшенной скоростью седиментации и слабой кислотностью (рН 5-6,5) по сравнению с неактивированными частицами.

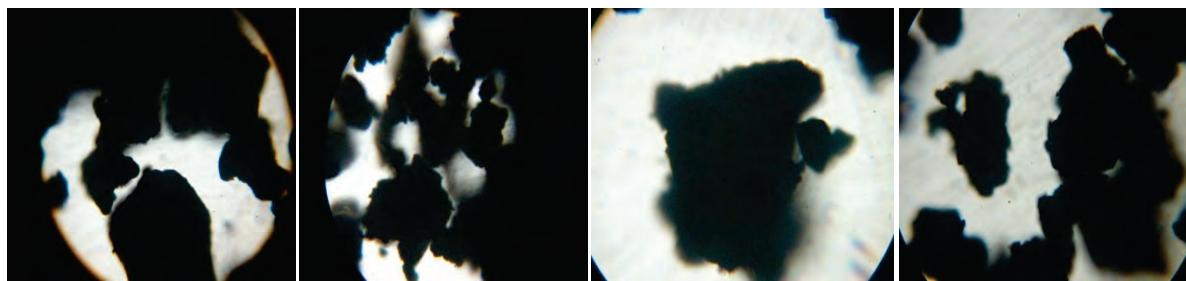


Рис.20. Просвечивающая электронная микроскопия УНВ неактивированного.

Увеличение в 1480 раз

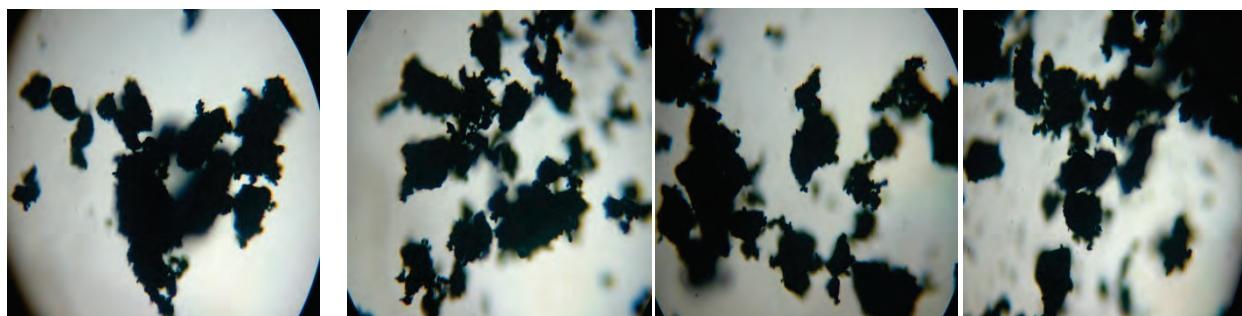


Рис.21. Просвечивающая электронная микроскопия УНВ активированного.

Увеличение в 1480 раз

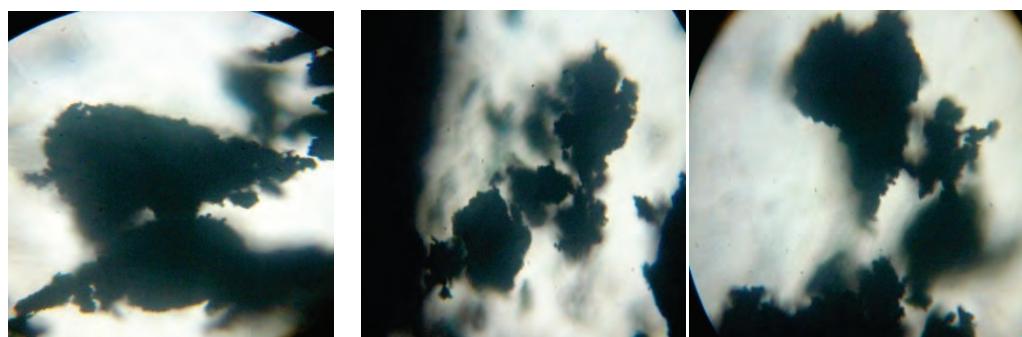


Рис.22. Просвечивающая электронная микроскопия GNC неактивированного.

Увеличение в 1480 раз

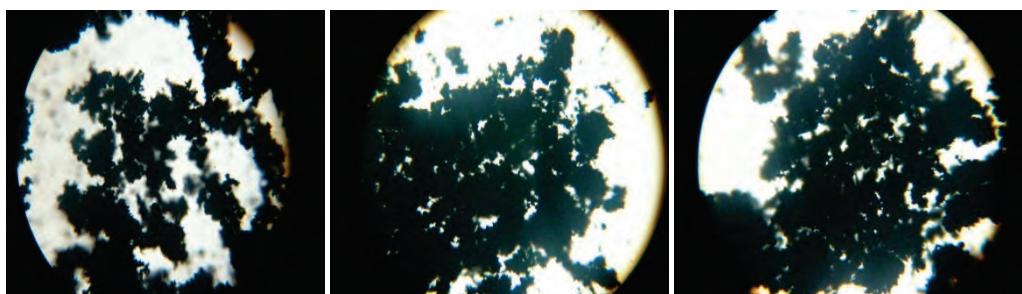


Рис.23.Просвечивающая электронная микроскопия GNC активированного.

Увеличение 1480 раз

Таблица 2 - Плотности углеродных наполнителей

Углеродное нановолокно, УНВ		Глобулярный наноуглерод, ГНС	
Неактивиров.	Активиров.	Неактивиров.	Активиров.
1,800 г/см <sup>3</sup>	1,280 г/см <sup>3</sup>	1,6 г/см <sup>3</sup>	1,1 г/см <sup>3</sup>

Для получения полимерных нанокомпозитов на основе активированных нанонаполнителей использовали способ синтеза осадительной гетерофазной поликонденсацией [181]. Наряду с исходными мономерами в реактор вносили расчетные количества углеродных наночастиц в активированном виде. Получение нанокомпозита в ходе синтеза *in situ* является одним из наиболее эффективных методов [182]. Исследование влияния количества наполнителя на приведенную вязкость полимера показало, что углеродные нановолокна в активированном состоянии в оптимальных количествах повышают молекулярную массу полигидроксиэфира. Глобулярный наноуглерод такого эффекта не дает, однако его активация также приводит к получению полимеров с более высокой молекулярной массой, чем в случае с неактивированным.

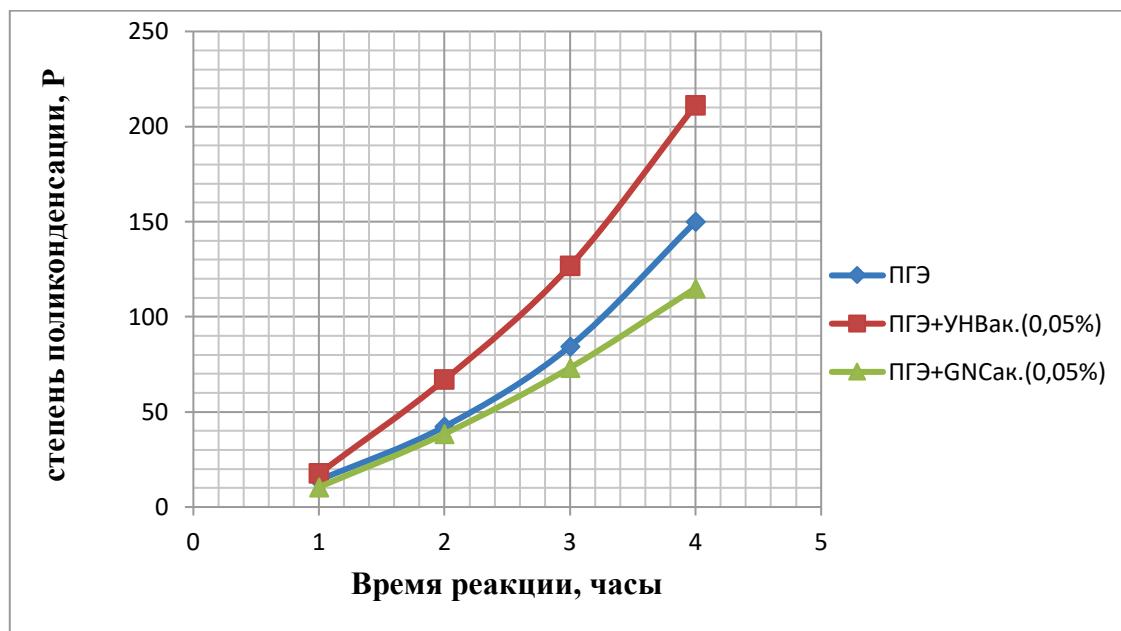


Рисунок 24 - Зависимость степени поликонденсации полигидроксиэфира и нанокомпозита от времени реакции

Ход реакции контролировали до молекулярных масс 30 000 – 60 000. Как видно из рис. 24, наблюдается ускорение реакции в 1,5-2 раза, когда наполнителем служит активированный УНВ. Это объясняется не только явлениями иммобилизации, но и катализитическим эффектом, которые проявляют углеродные нановолокна. Введение GNC приводит к снижению скорости реакции, что, видимо, обусловлено особенностю структуры глобулярногонаноуглерода, меньшей доступностью иммобилизованных на поверхности глобул феноксидных анионов. Предполагается, что активированные наночастицы своей протонированной поверхностью иммобилизируют феноксидные анионы и рост полимерной молекулы продолжается в одном направлении, доля обрыва цепи снижается. В результате, частицы нанонаполнителя упорядочено и равномерно распределяются по полимерной матрице. Исследование механизма процесса показало, что реакция подчиняется третьему порядку как в случае участия в рекации наночастиц, так и в их отсутствие, что свидетельствует лишь о гетерофазности процесса. Участие наночастиц в образовании продуктов реакции проявляется во влиянии на скорость реакции: волокнистая структура ускоряет процесс, а глобулярная – замедляет.

Присутствие наночастиц в структуре полигидроксиэфира показано методом ИК-спектроскопии. Используя возможности компьютерных технологий была получена дифференциальная кривая путем вычета из ИК-спектров композита ИК-спектров ненаполненного полигидроксиэфира. Пик в области 3600 – 3100  $\text{см}^{-1}$  показывает наличие в полимерной цепи гидроксильных групп и образование водородных связей этими группами. Возможно, полигидроксиэфир, благодаря гидроксильным группам, расположенным вдоль всей полимерной цепи, образует полиассоциаты, то есть надмолекулярные структуры.

Также на ИК-спектрах присутствуют полосы поглощения характерные для ароматического кольца (1500 – 1450  $\text{см}^{-1}$ ), изопропилового мостика в интервале 3000 – 2800  $\text{см}^{-1}$  [182-184]. Эти же полосы отвечают за наличие

метиленовых групп ( – CH<sub>2</sub> – ) в полимерной цепи.

В интервале 1500 – 500 см<sup>-1</sup> наблюдаются различные пики, соответствующие простой эфирной связи, колебаниям ароматического кольца, а также изопропилового фрагмента.

Как видно, ярко выраженный пик в области 1600 см<sup>-1</sup> соответствует колебаниям двойных связей в циклических соединениях. Как было показано [185], кристаллический графит состоит из плоских гексагональных сеток C<sub>6</sub>. Формирование поли- и нанокристаллической структуры графита сопровождается уменьшением размеров графеновых плоскостей из которых состоит зерно графита. На границах зерен, в местах обрыва гексагональных сеток, образуется значительное количество периферийных атомов углерода, имеющих ненасыщенные связи. Возможно, в ходе синтеза в щелочной среде углеродные нановолокна претерпевают такие же изменения, что подтверждается появлением на ИК-спектрах ярко выраженной полосы в области 1600 см<sup>-1</sup>.

Таким образом, в результате ИК-спектрофотометрического исследования показано получение композиционных материалов на основе УНВ и GNC, которые, возможно, вступают в химическое или Ван-дер-Ваальсовое взаимодействие с полимером

Интерес для исследования представлял характер распределения частиц и их размеры в полимерном материале. С этой целью были получены микроснимки с увеличением в 50, 100, 200 и 500 раз (рис. 29,30,31).

Как видно из приведенных снимков, частицы распределяются в объеме пленочного образца относительно равномерно, а их размеры варьируются в пределах 100 нм и более. Укрупнение частиц наполнителя можно объяснить тем, что между отдельными нанотрубками и нановолокнами начинают действовать силы Ван-дер-Ваальса, приводящие к образованию более плотных структур [186].

Polymer-0-fon0

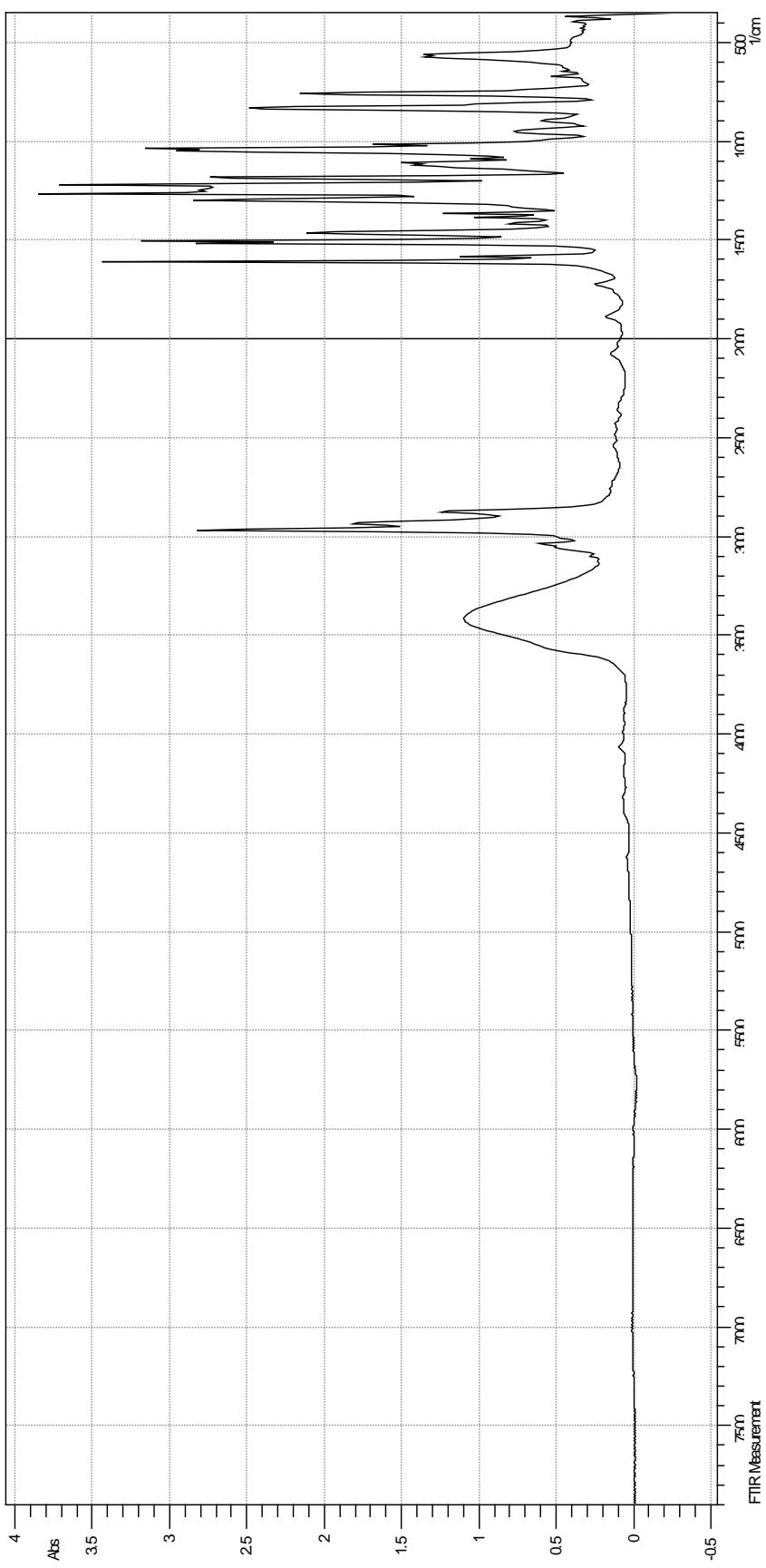


Рисунок 25 - ИК-спектры полигидроксиэфира на основе ДОФП.

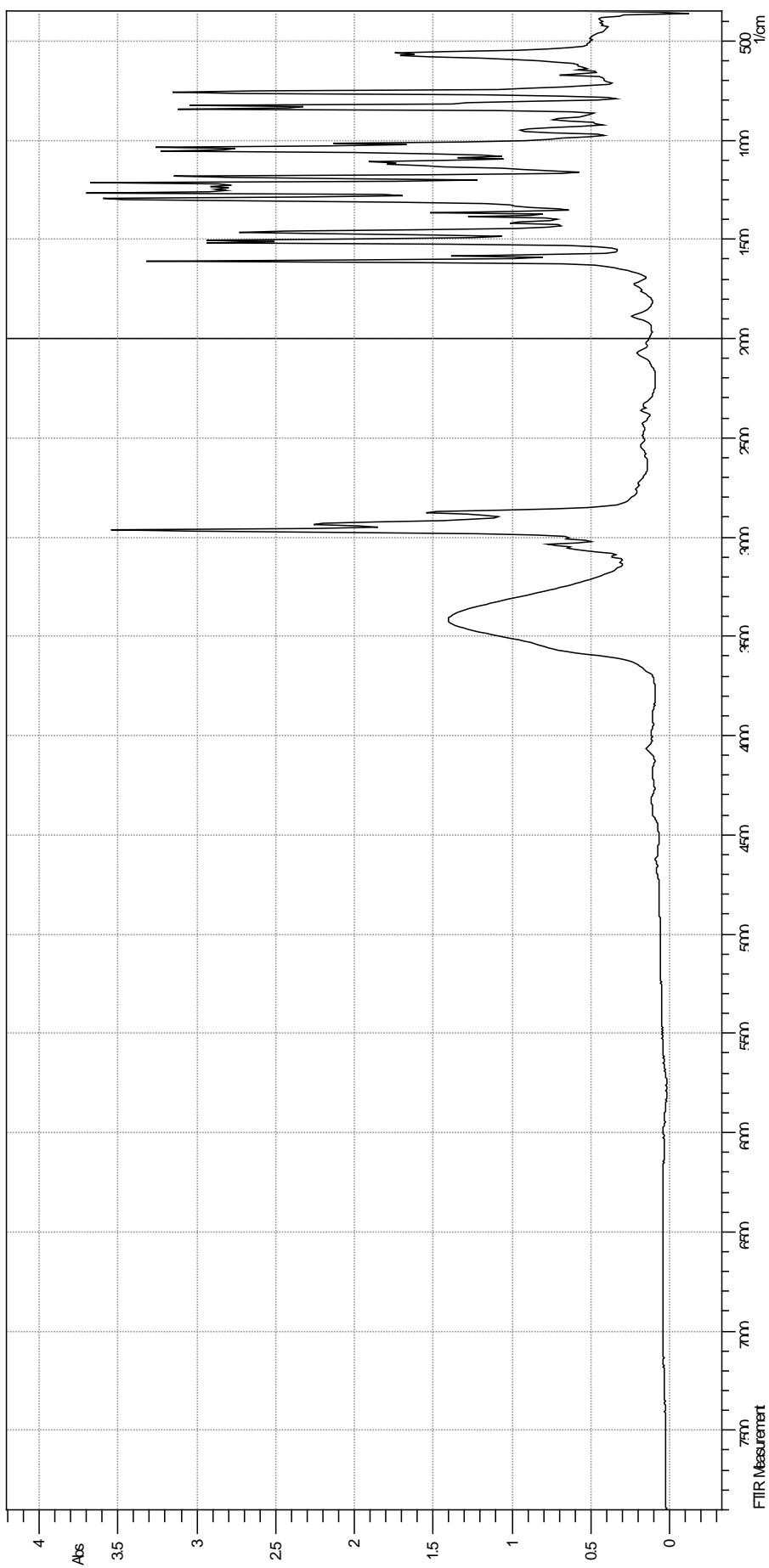


Рисунок 26 - ИК-спектры композита ПГЭ+ГНС (0,05%)

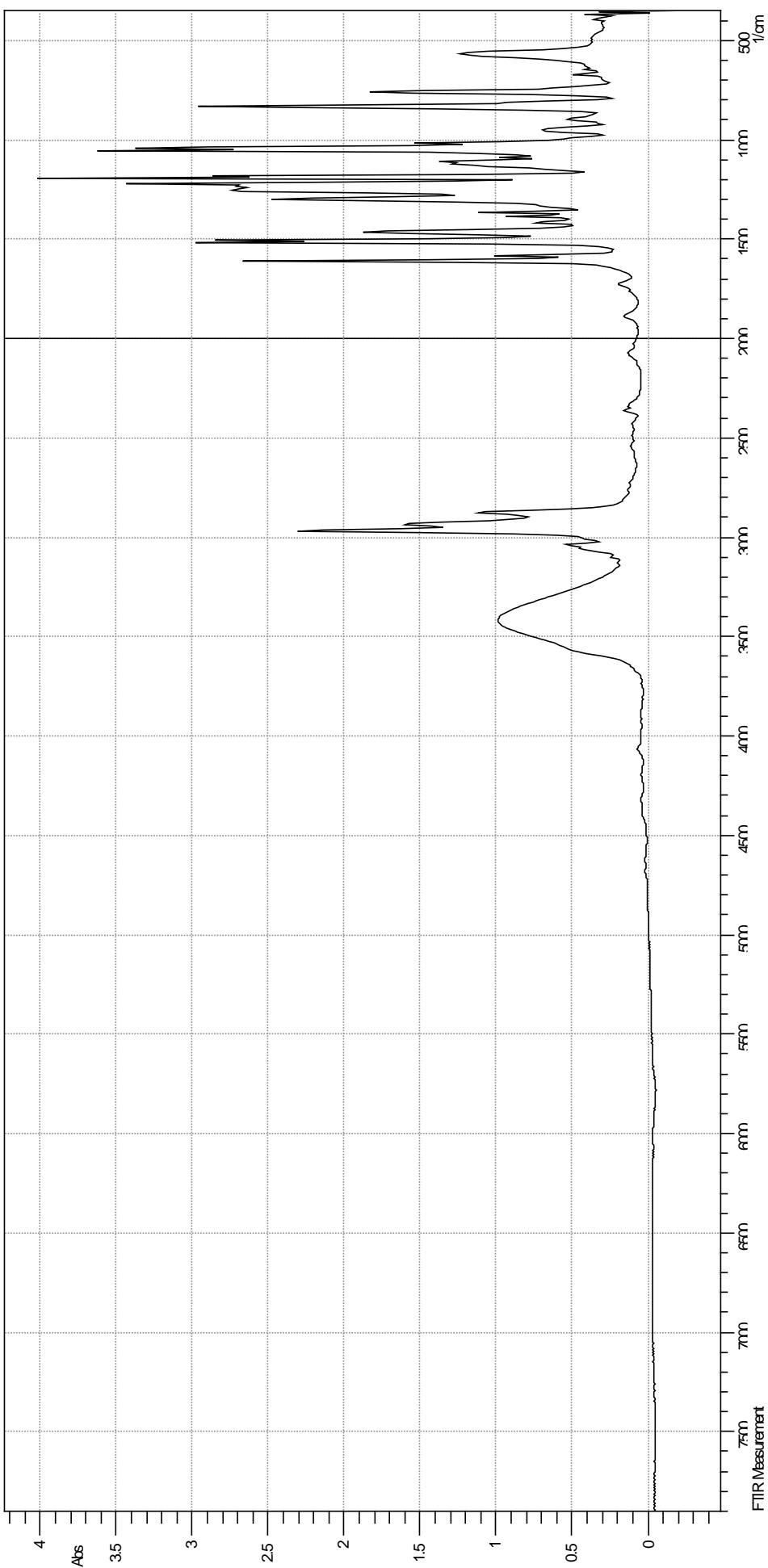


Рисунок 27 - ИК-спектры композита ПГЭ +УНВ (0,05%)

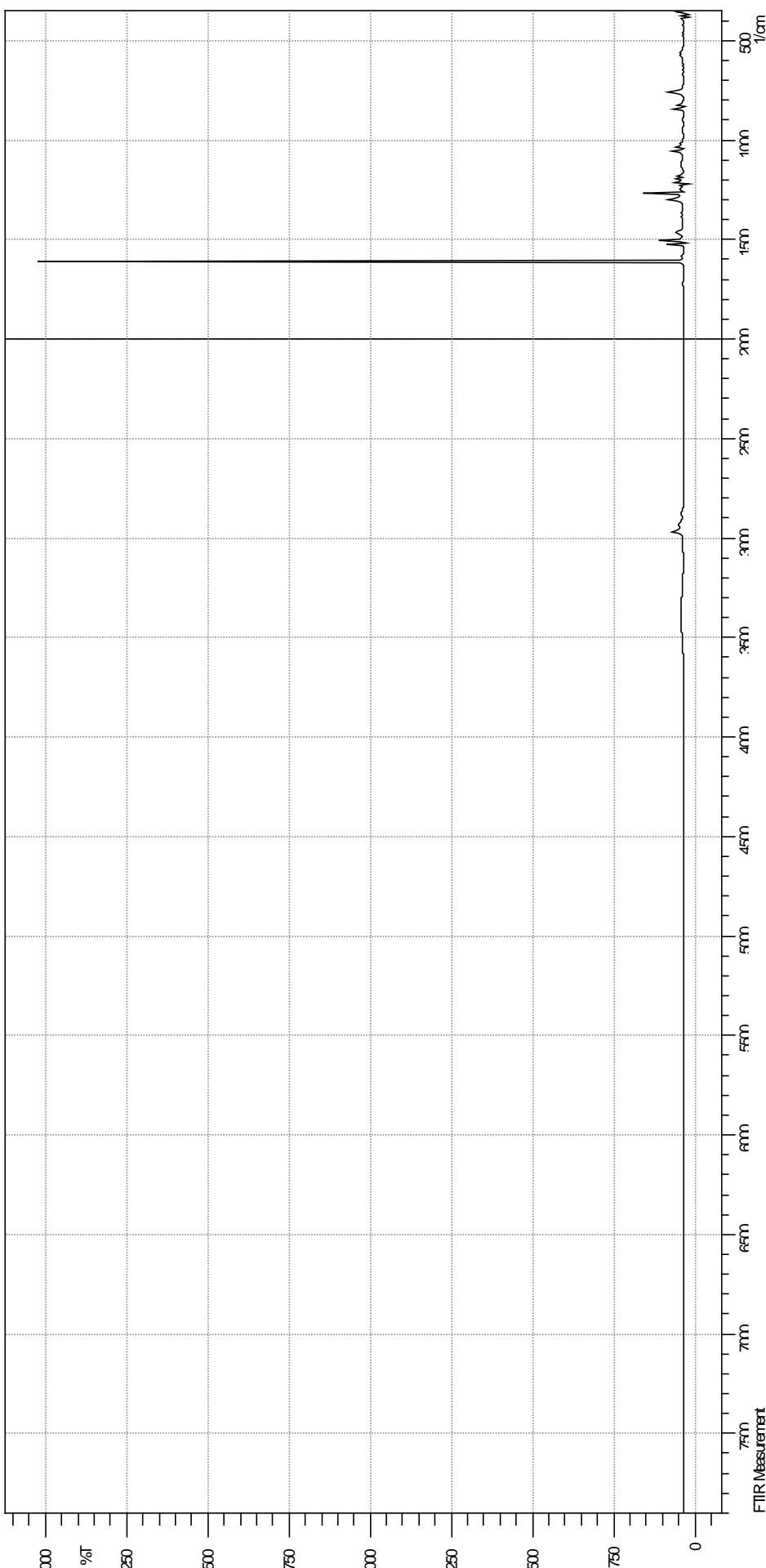


Рисунок 28 - Дифференциальные ИК-спектры для композитов ПГЭ+УНВ (0,05%) и ПГЭ+ГНС (0,05%)

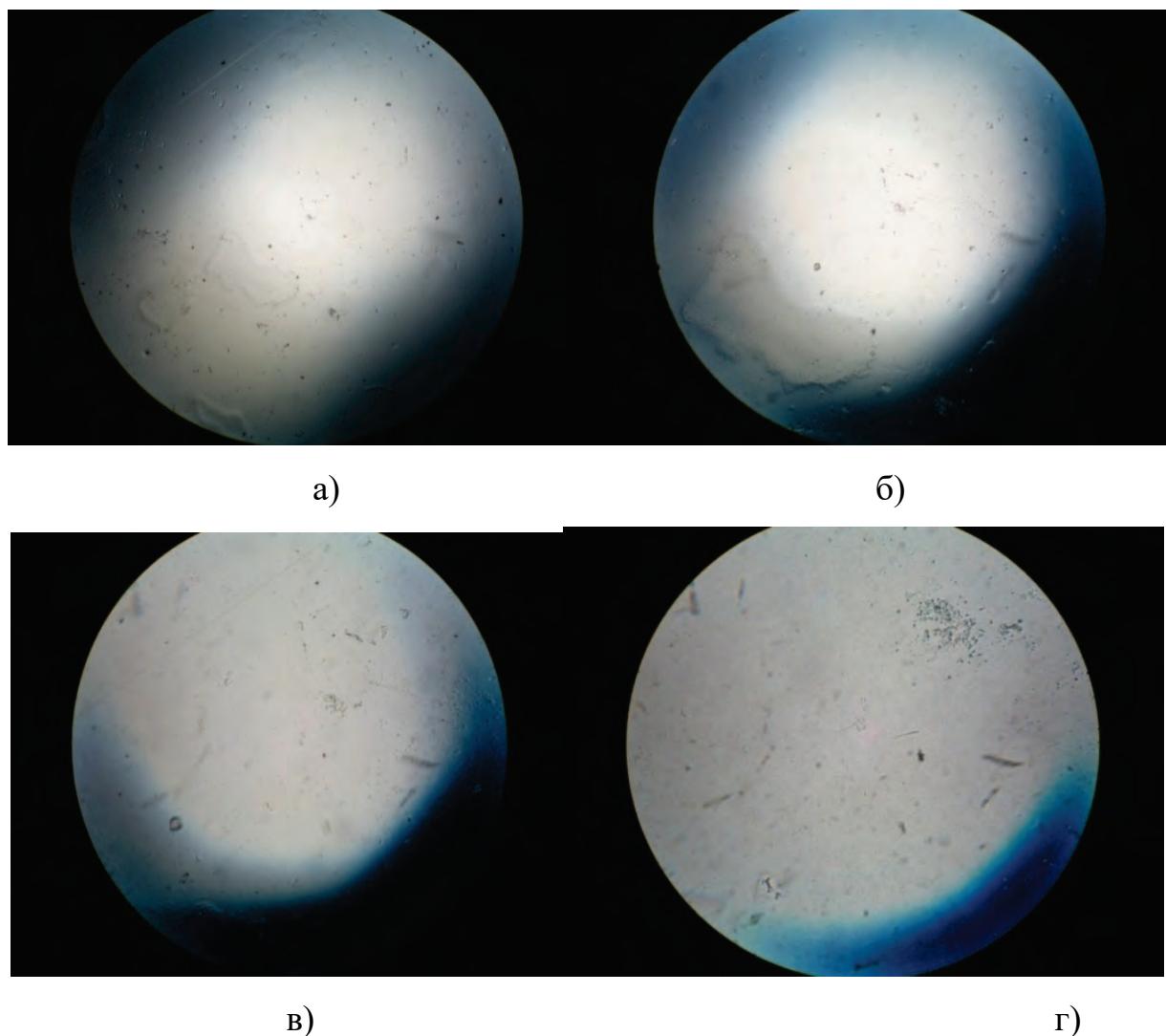


Рисунок 29 - Микрофотографии пленочных образцов ПГЭ без наполнителя.

а) – увеличение в 50 раз; б) – увеличение в 100 раз;

в) – увеличение в 200 раз; г) – увеличение в 500 раз.

Влияние концентрации наполнителя контролировали по приведенной вязкости. Составлена зависимость приведенной вязкости от концентрации наполнителя (рис.32).

Как видно из полученной зависимости, пик максимальной вязкости приходится на величину 0,05% добавки. Видимо, это можно объяснить иммобилизующим действием ГНСи УНВ за счет адсорбции путем химического связывания одной функциональной группы мономера на поверхности наполнителя. При этом скорость обрыва цепи снижается и увеличивается скорость роста макромолекул. Последующий спад приведенной вязкости,

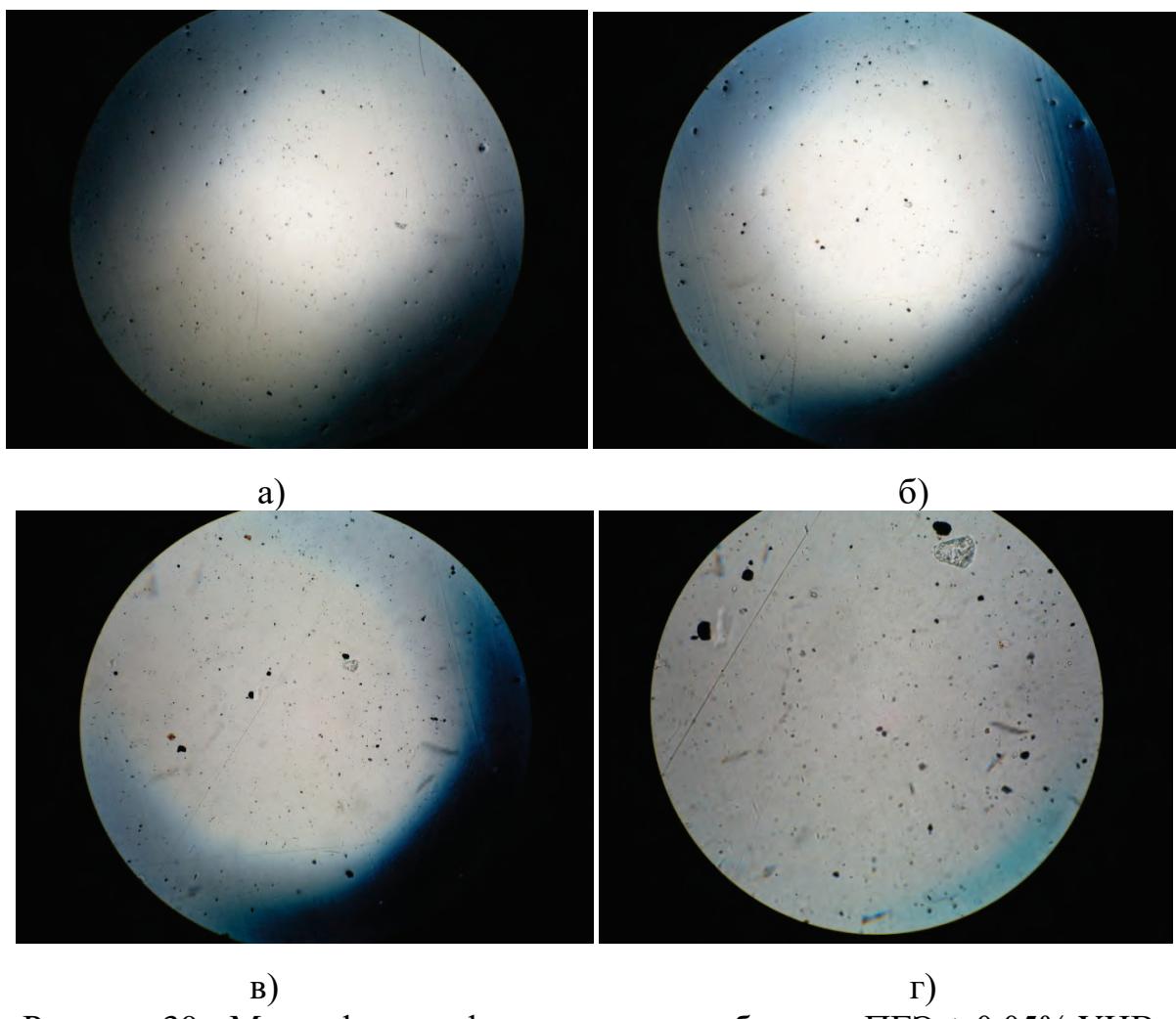


Рисунок 30 - Микрофотографии пленочных образцов ПГЭ + 0,05% УНВ.

а) – увеличение в 50 раз; б) – увеличение в 100 раз;

в) – увеличение в 200 раз; г) – увеличение в 500 раз.

возможно, объясняется появлением фазы наполнителя, что препятствует взаимодействию мономеров, следовательно, росту цепи. В интервале 0,3 и выше концентрации наполнителя наблюдается рост приведенной вязкости. Видимо, это можно объяснить распределением частиц наполнителя внутри образовавшегося полимера, что разрыхляет его структуру, следовательно, увеличивает доступ мономеров к функциональным концевым группам, что ведет к дальнейшему росту цепи и увеличивает молекулярную массу. Подтверждением этого служит исследование плотности полимера в зависимости от содержания ГНС и УНВ.

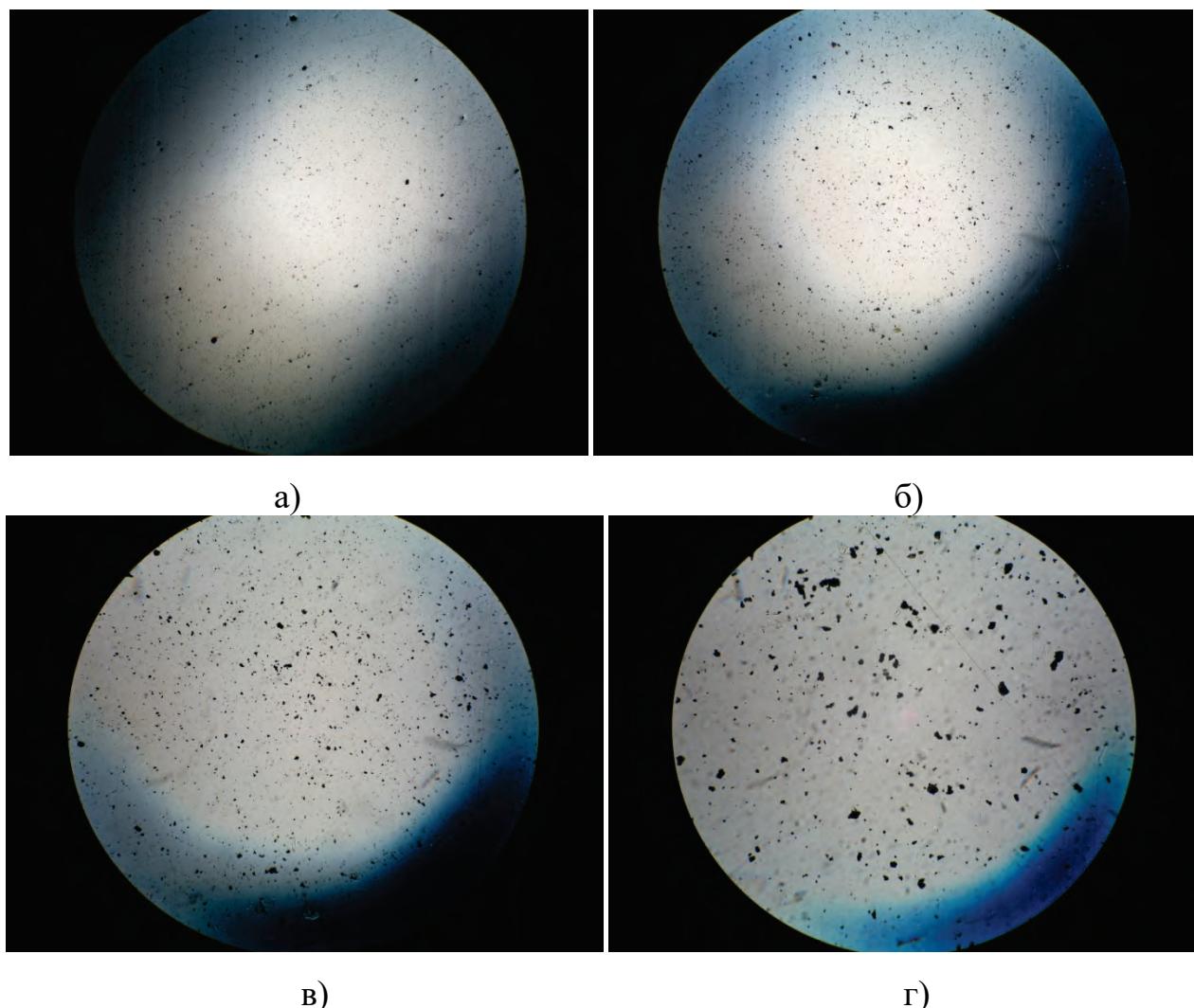


Рисунок 31 - Микрофотографии пленочных образцов ПГЭ + 0,05% GNC.

а) – увеличение в 50 раз; б) – увеличение в 100 раз;  
в) – увеличение в 200 раз; г) – увеличение в 500 раз

Как видно, зависимости, полученные с использованием активированных наночастиц лежат выше аналогичных на основе гидрофобных УНВ и GNC. Это еще раз подтверждает предположение об участии частиц в качестве иммобилизующей матрицы, кроме того активированные частицы проявляют каталитические свойства. Особенно ярко это проявляется в случае с УНВ.

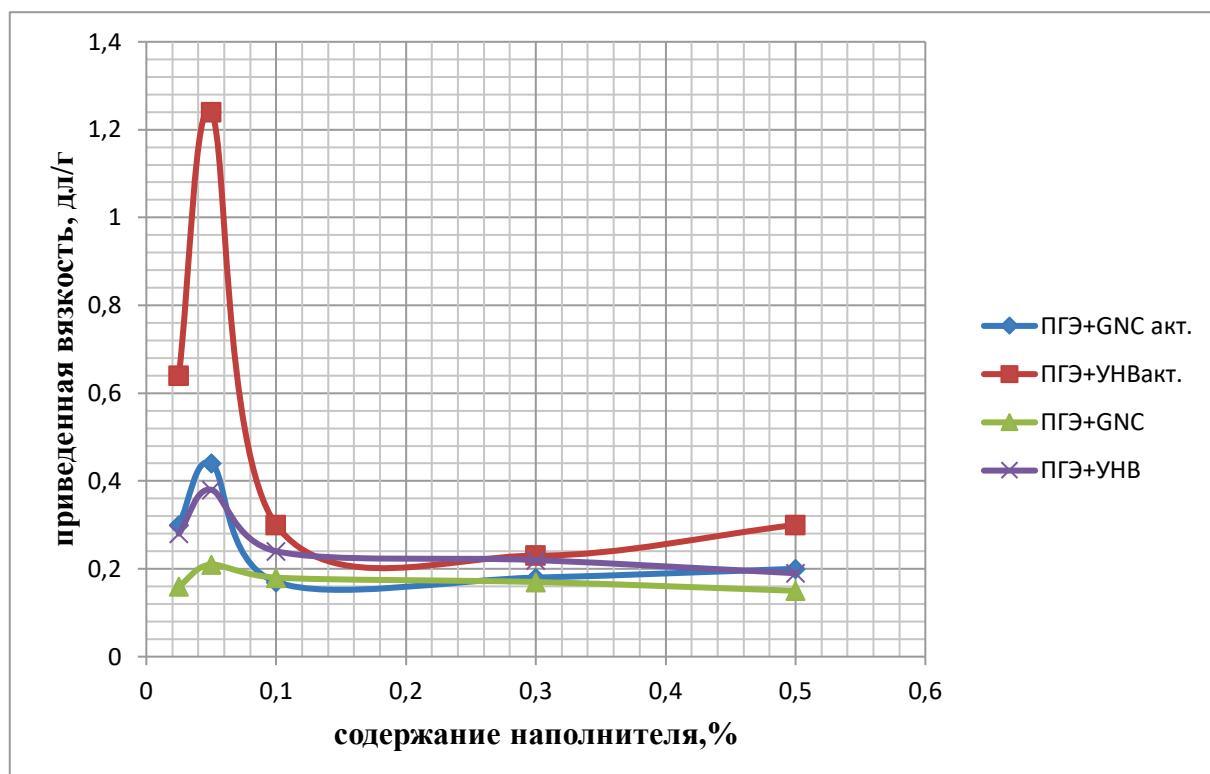


Рисунок 32 - Зависимость приведенной вязкости полигидроксиэфира от концентрации наполнителя GNC и УНВ

### 3.2 Исследование свойств углеродных нанокомпозитов

Исследование свойств синтезированных полимерных композитов показало, что они являются аморфными, как и полимерная матрица, обладают пленкообразующими свойствами, образуют глянцевые прозрачные покрытия. Зависимость большинства свойств синтезированных композитов от содержания наполнителя носит экстремальный характер. Наилучшими характеристиками обладают полигидроксиэфиры, содержащие очень малые количества наполнителя – менее 0,1%. Для активированных наночастиц УНВ и GNC оптимальная величина добавки составляет 0,05%. Это объясняется «эффектом малых добавок», который проявляется в упорядочении и более плотной упаковке полимерных структур. Предполагается, что иммобилизация на поверхности активированного наполнителя может приводить к некоторому увеличению упорядоченности структуры полимерного нанокомпозита. В связи с этим были проведены рентгенофазовые исследования образцов на

приборе Дрон-6. Полученные дифрактограммы приведены на рис.74-76.

Как показали исследования, при этом полимерные композиты остаются аморфными: на дифрактограммах имеется только одно гало. На упорядочение структуры указывает большая интенсивность пика на дифрактограмме по сравнению с ненаполненным полигидроксиэфиром, наблюдается также незначительное сужение и смещение в сторону более малых углов аморфного гало. Однако, несмотря на некоторое упорядочение структуры синтезированных композитов наличие в них кристаллической фазы не выявлено.

Таким образом, можно утверждать, что в исследуемых композитах удалось достичь равномерного распределения нанонаполнителя в полимерной матрице благодаря активации наночастиц УНВ и ГНС и особенностям осуществления синтеза *in situ*.

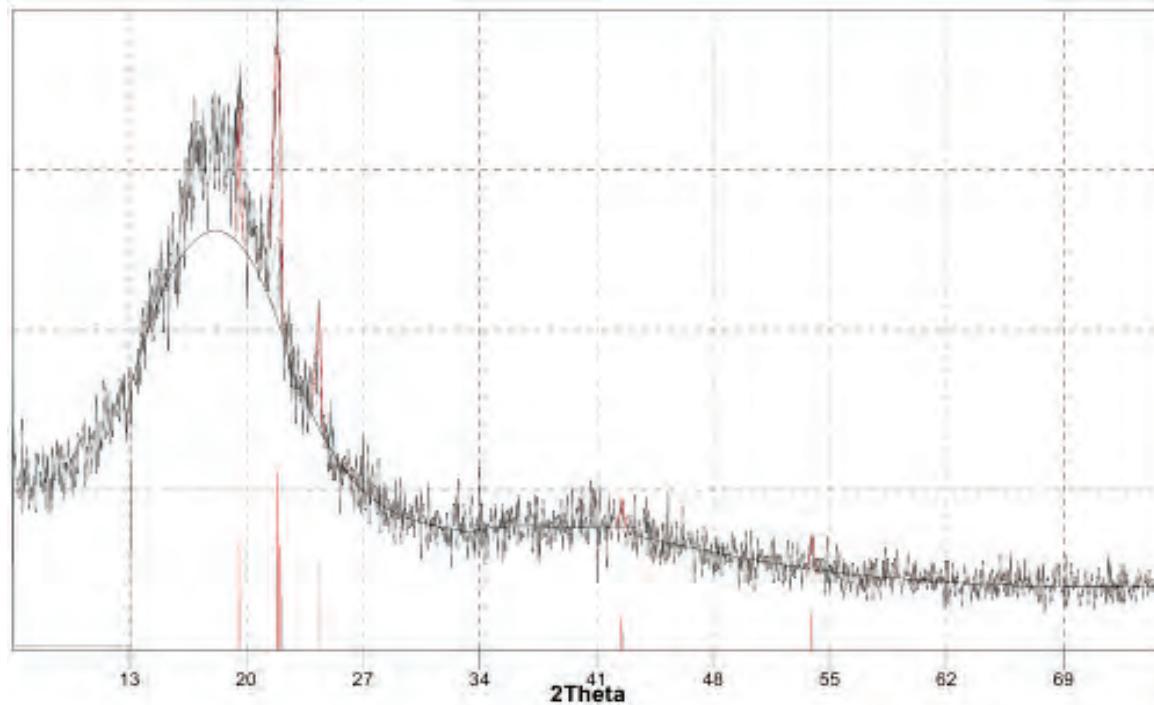


Рисунок 33 - Фазовый анализ полигидроксиэфира на основе бисфенола А.

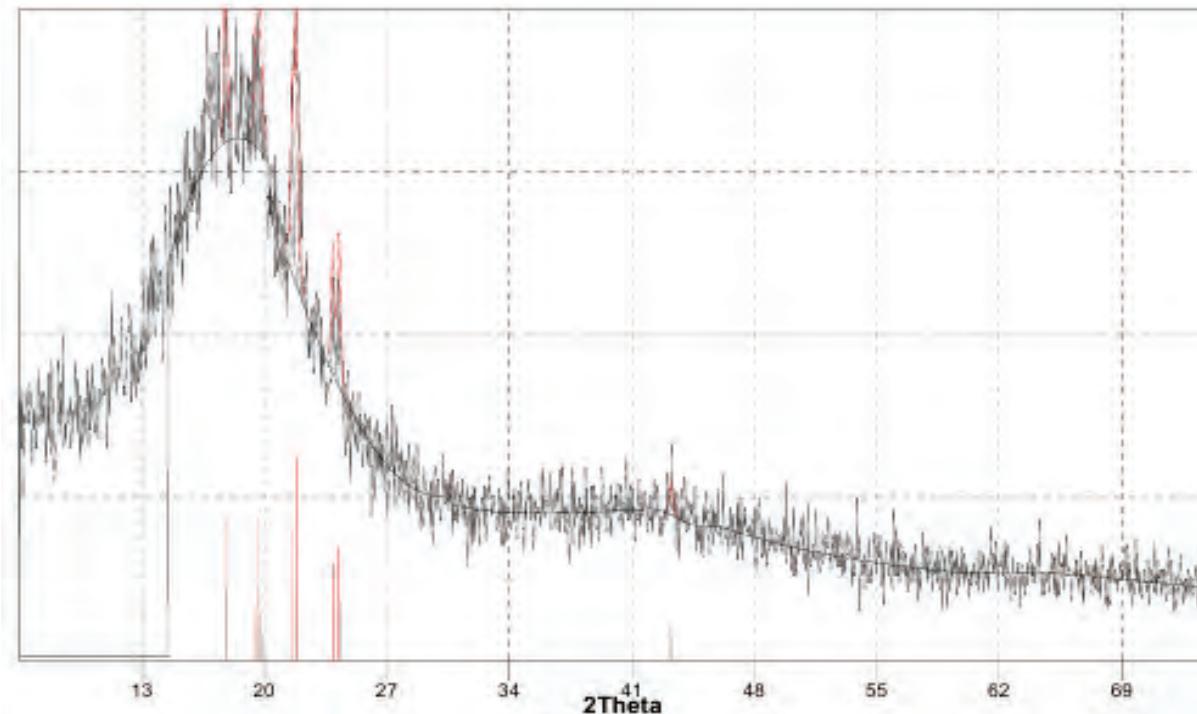


Рисунок 34 - Фазовый анализ композита ПГЭ+УНВ акт. (0,05%)

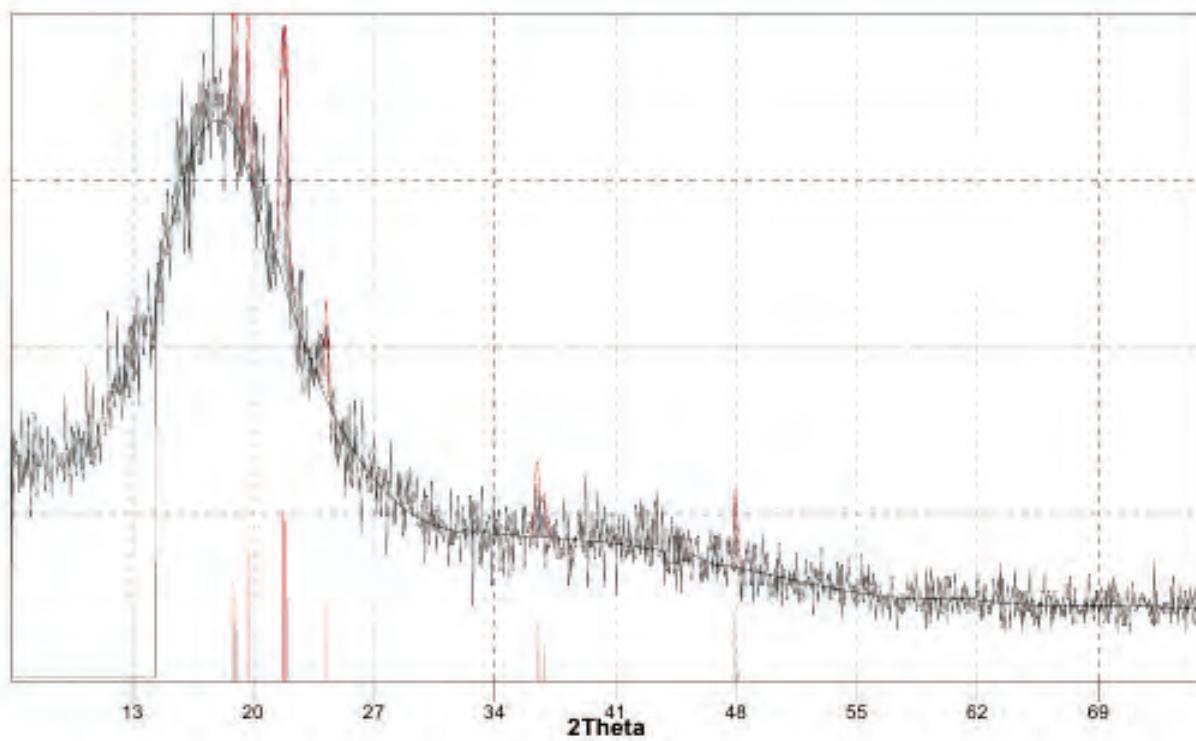


Рисунок 35 - Фазовый анализ композита ПГЭ+GNC акт. (0,05%)

Упорядочение структуры должно приводить к повышению плотности и улучшению ряда механических и диэлектрических характеристик.

Плотность синтезированных композитов определяли титриметрическим методом на пленочных образцах. Как видно из рис.34 наибольшей плотностью обладают образцы с содержанием наполнителя 0,05 %. Видимо, это объясняется упорядочением надмолекулярной структуры полигидроксиэфира, а, следовательно, более плотной упаковке макромолекул. Увеличение содержания наполнителя приводит к снижению плотности, то есть к разрыхлению структуры. Наиболее высокую плотность имеют образцы, содержащие активированные углеродные нановолокна. Глобулярный углерод разрыхляет структуру полимера и придает более низкие значения плотности, которые ниже, чем у ненаполненного полигидроксиэфира, но в оптимальной точке содержания GNC-0,05% - выше.

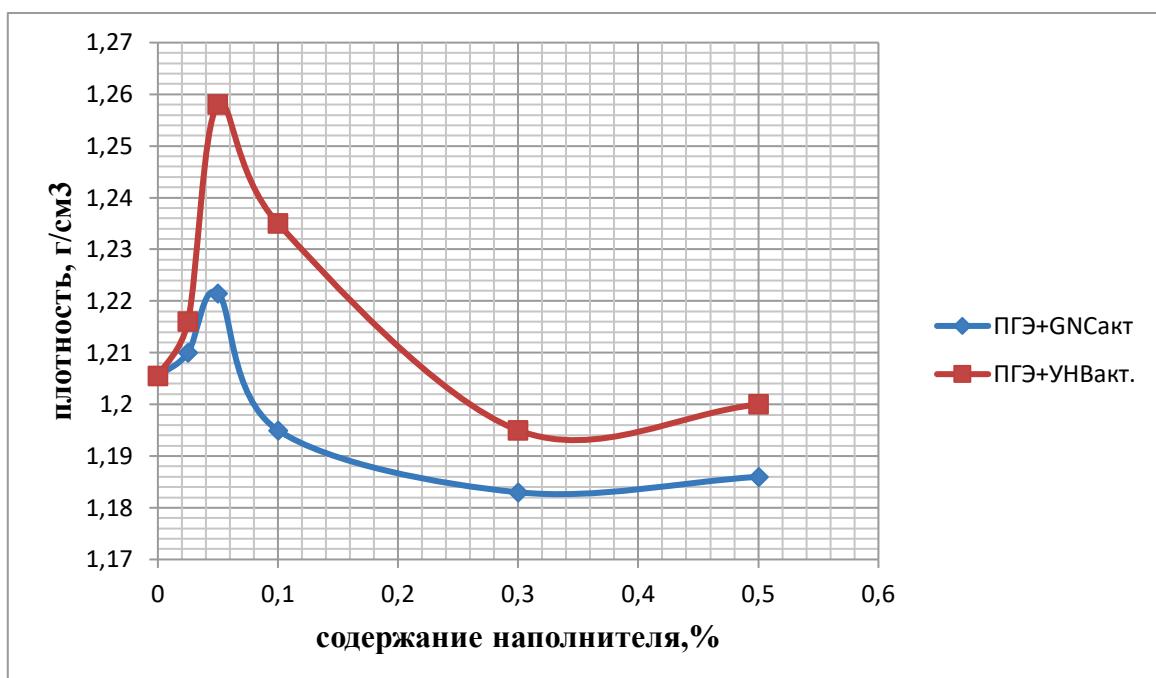


Рисунок 36 - Зависимость плотности полигидроксиэфира от концентрации активированного наполнителя GNC и УНВ.

В целом, введение наполнителя повышает плотность полимера по сравнению с ненаполненным. Следовательно, можно ожидать более плотной упаковки надмолекулярных структур, что, в свою очередь, приведет к улучшению ряда свойств композиционного материала.

Как следует из литературного обзора, введение наполнителей существенно влияет на электрические свойства полимеров, важнейшими из которых являются диэлектрическая проницаемость  $\epsilon'$  и тангенс угла диэлектрических потерь  $\operatorname{tg}\delta$ .

Диэлектрическая проницаемость полимеров определяется их химическим строением, структурой и составом [187,188]. Параметр  $\operatorname{tg}\delta$  зависит от особенностей молекулярного движения в полимерах, а, следовательно, от их химического строения и структуры [187].

На рис.37,38 приведены зависимости диэлектрической проницаемости полимерных композиций от температуры.

Кривая 1 соответствует диэлектрической проницаемости не наполненного полимера. Кривая 2 соответствует композиции содержащей 0,05 % наполнителя GNC.

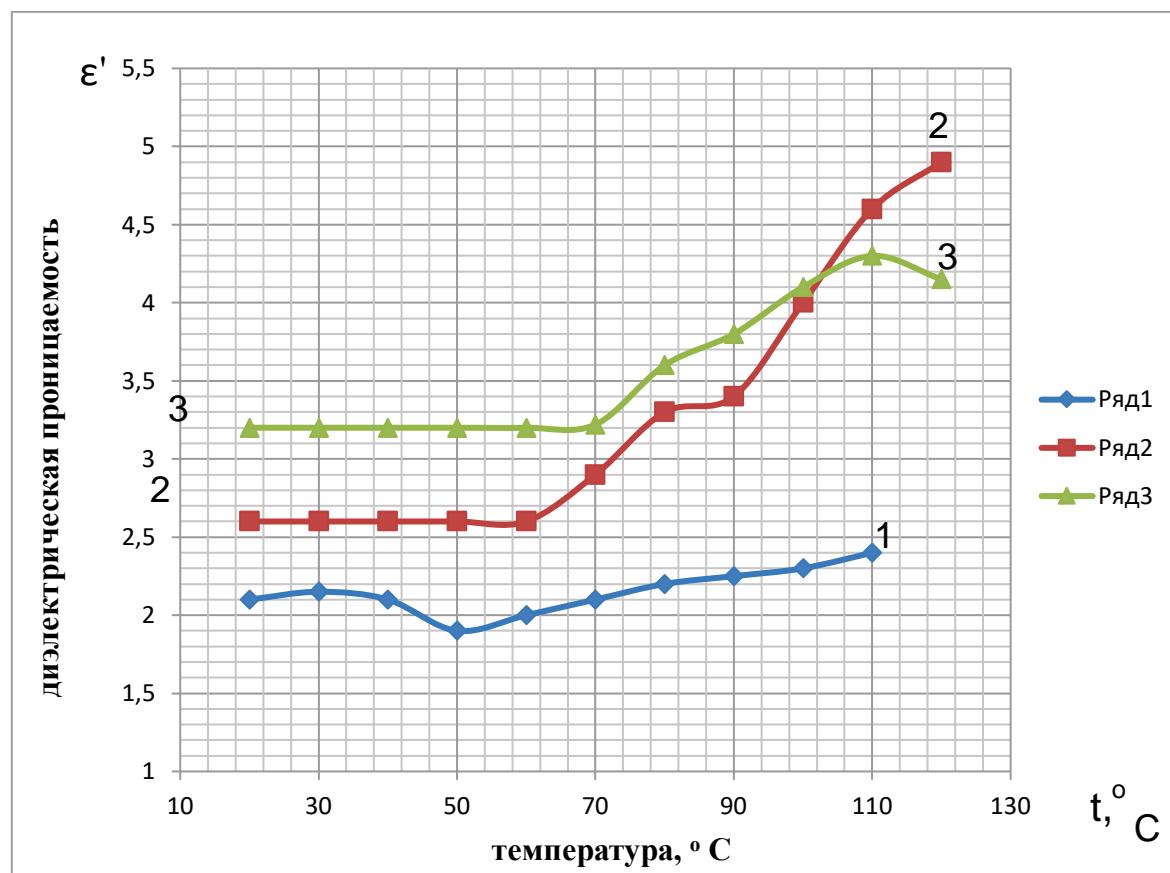


Рисунок 37 - Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры:

1 – ПГЭ; 2 – ПГЭ + GNC (0,025%); 3 – ПГЭ + GNC (0,05%).

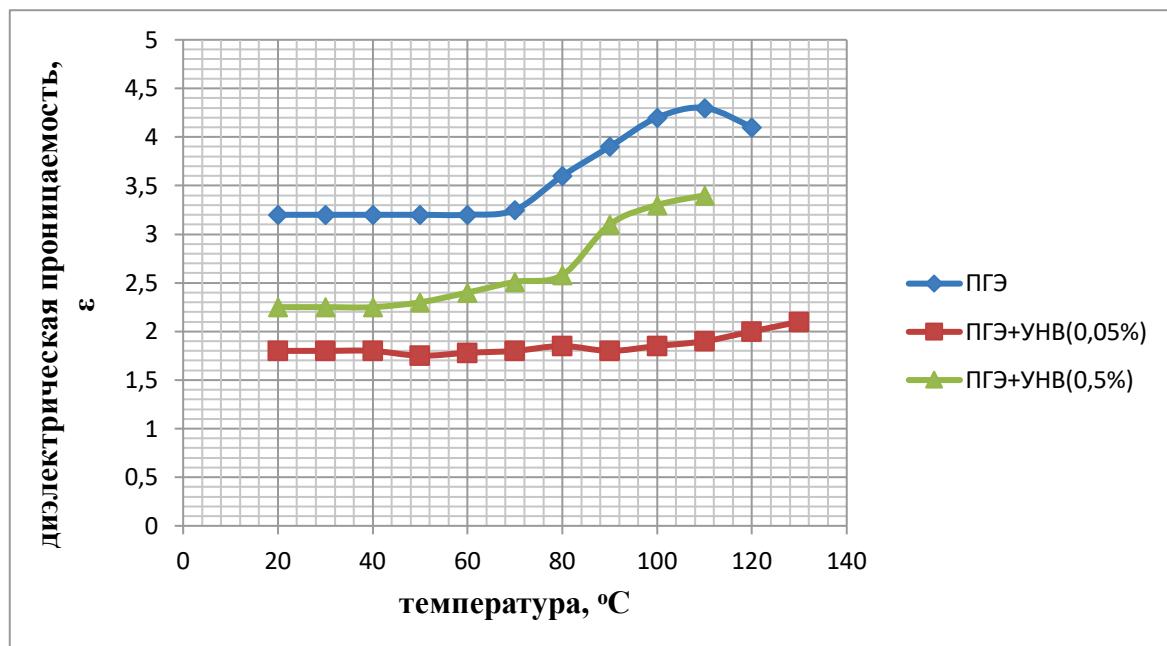


Рисунок 38 - Зависимость диэлектрической проницаемости композитов, содержащих УНВ, от температуры.

Как видно, введение небольших количеств углеродных наполнителей снижает диэлектрическую проницаемость, а также не наблюдается ярко выраженных температурных переходов, что свидетельствует о возможности использования данных материалов в широком интервале температур  $20\text{ }^{\circ}\text{C} \div 120\text{ }^{\circ}\text{C}$  без ухудшения диэлектрических свойств.

Параллельно с диэлектрической проницаемостью была исследована зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от температуры.

Исследования показали, что изучаемые образцы имеют низкие значения тангенса угла диэлектрических потерь.

Как правило  $\text{tg}\delta$  увеличивается с повышением температуры и получает максимальное значение при температуре стеклования [189].

Как видно из полученных зависимостей, приведенных на рис. 38, наилучшими свойствами обладает образец полигидроксиэфира наполненный 0,05 % УНВ. Свойства этого образца улучшаются в 1,5 раза по сравнению с исходным полимером. Повышение количества наполнителя не приводит к улучшению тангенса угла диэлектрических потерь, что видимо связано с образованием двухкомпонентной системы при добавках УНВ более 0,05 %.

Уширение пика на кривой 2, которое соответствует интервалу 80  $\div$  120  $^{\circ}\text{C}$ , видимо, объясняется взаимодействием между наполнителем и полимером.

При увеличении температуры — это взаимодействие приводит к колебательным движениям молекулы вместе с нановолокнами, что увеличивает интервал температуры стеклования. На зависимости  $\text{tg}\delta$  от  $t$  наблюдаются два пика. Экстремальный характер этой зависимости, возможно, объясняется формированием двухфазной системы во время нагревания. Видимо, глобулярный наноуглерод не связан с полимером, поэтому он дает фазу, которая при более низких температурах приводит к снижению тангенса угла диэлектрических потерь. Дальнейшее увеличение температуры приводит к максимуму  $\text{tg}\delta$  в области температуры стеклования ненаполненного полигидроксиэфира (100 - 120  $^{\circ}\text{C}$ ). В целом, значение  $\text{tg}\delta$  ниже, чем у ненаполненного полигидроксиэфира, т.е. можно говорить о положительном влиянии добавки 0,05% GNC на диэлектрические свойства полученного композиционного материала.

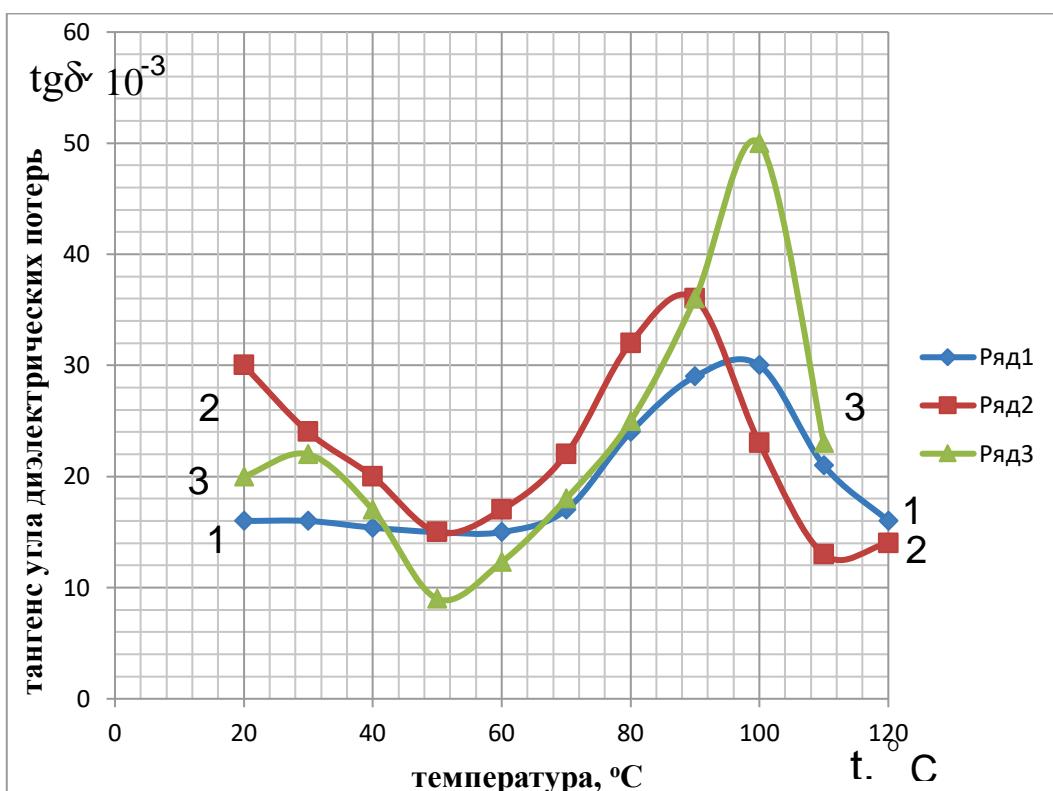


Рисунок 39 - Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от температуры:

1 – ПГЭ; 2 – ПГЭ + GNC (0,025%); 3 – ПГЭ + GNC (0,05%).

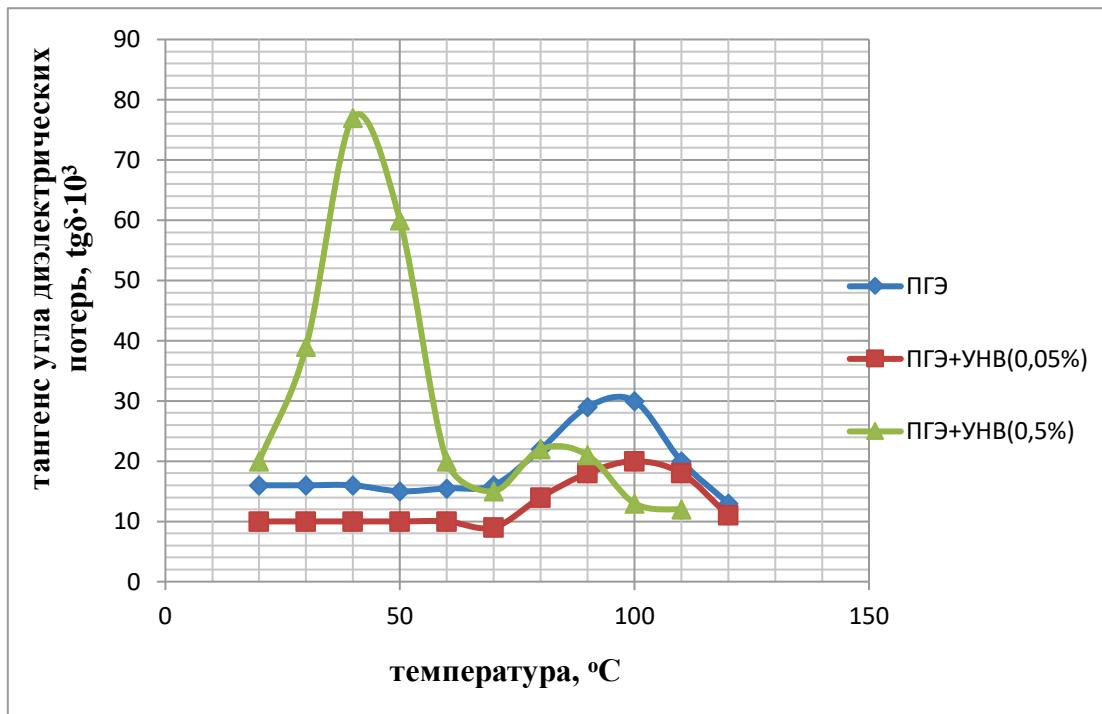


Рисунок 40 - Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь образцов от температуры.

Таким образом, введение небольших количеств углеродных наполнителей снижает диэлектрическую проницаемость, а также не наблюдается ярко выраженных температурных переходов, что говорит о возможности использования этих материалов в широком интервале температур 20÷120°C без ухудшения диэлектрических свойств.

Таблица 3 - Твердость полигидроксиэфира и композитов на его основе

образцы	Плотность, г/см³	Значения твердости, кг·с/мм		
		по Шору (D)	по Бриннелю	по Виккерсу
ПГЭбисфенола А	1,205	74/69	527	562
ПГЭ+УНВ ак.(0,025%)	1,218	72/65	513	528
ПГЭ+УНВ ак.(0,05%)	1,258	81/78	625	655
ПГЭ+УНВ ак.(0,5%)	1,190	78/75	583	630
ПГЭ+GNC ак.(0,05%)	1,223	83/79	600	663
ПГЭ+GNC ак.(0,5%)	1,187	76/70	541	580

Упорядочение структуры способствовало улучшению твердости полученных композитов, диэлектрических характеристик.

Как видно, значения твердостей достаточно высоки и находятся в корреляции со значениями плотностей образцов. Малые добавки активированных наночастиц позволили улучшить показатели твердости на 10-20%. Образцы хорошо формуются и имеют однородную структуру.

Исследования гидролитической стойкости проводили на пленочных образцах полимера и композиционного материала с содержанием активированных УНВ и ГНС 0,05 % (*in situ*). В течение 20 суток контролировали потерю массы ( $\Delta m$ , %) в зависимости от времени экспозиции. Полученные кривые приведены на рис. 84, 85.

Как видно, в целом, гидролитическая стойкость композиционного материала выше в 1,5 – 2 раза чем у ненаполненного полигидроксиэфира.

Наибольшей стойкостью синтезированный композиционный материал на основе УНВ обладает в щелочных средах (40 % КОН), где потеря массы за 20 суток составила 0,34 %. Стойкость в солях (10 % NaCl) и кислотах (10 % HCl) почти в 2 раза превышает стойкость к данным средам не наполненного полимера. Однако эти величины потери массы достаточно низкие, что позволяет рекомендовать эксплуатацию изделий из синтезированного материала (ПГЭ + УНВ 0,05 %) в агрессивных средах.

Исследования показали, что в первые 72-100 часов экспозиции масса образцов композитов на основе глобулярного углерода возрастает на 2-8%. Возможно, проявляется эффект набухания, а затем идет деструкция в межфазных слоях. Полученные композиционные материалы проявляют наибольшую стойкость к агрессивным кислотным средам ( $\Delta m = -2,34\%$  за 20 суток). К сожалению, стойкость в растворах солей достаточно низкая ( $\Delta m = -8,8\%$ ). Вызывает интерес, что композиты на основе УНВ являются щелочестойкими, а на основе ГНС – кислотостойкими. Однако в целом, экспериментальные величины гидролитической стойкости позволяют рекомендовать изделия из полученного материала для эксплуатации в

агрессивных средах в течение небольшого промежутка времени (3 – 5 суток). После 20-25 суток экспозиции пленки сохраняют прозрачность и эластичность, что позволяет утверждать, что процесс деструкции протекает в поверхностном слое и не вызывает химического разрушения материалов.

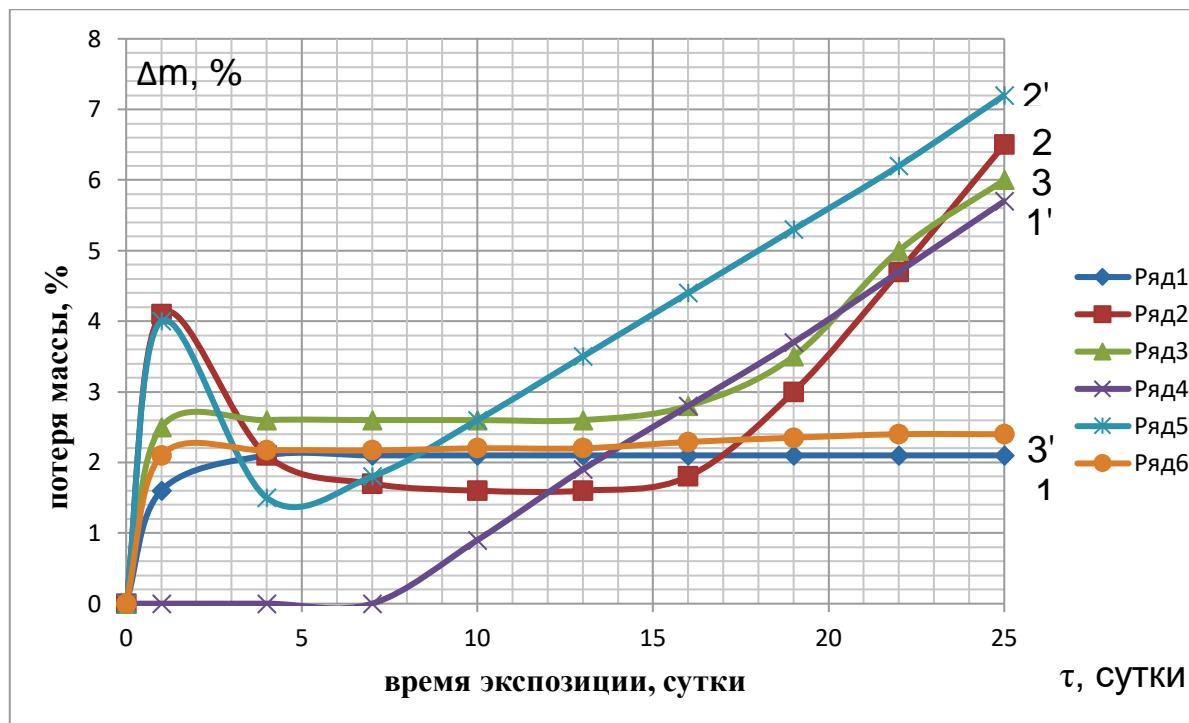


Рисунок 41 - Зависимость потери массы образцов в агрессивных средах от времени: 1 – ПГЭ (40% KOH); 2 – ПГЭ (10% NaCl); 3 – ПГЭ (10% HCl); 1' – ПГЭ + GNC (0,05%) – 40% KOH; 2' – ПГЭ + GNC (0,05%) – 10% NaCl; 3' – ПГЭ + GNC (0,05%) – 10% HCl

Многие диэлектрики эксплуатируются во влажных средах. В связи с этим представляло интерес исследование равновесной степени набухания полученных материалов в воде. Испытания проводились на пленочных образцах не наполненного и наполненного полимеров. Пленки выдерживали в дистиллированной воде до постоянного веса. Результаты исследования приведены в таблице 4.

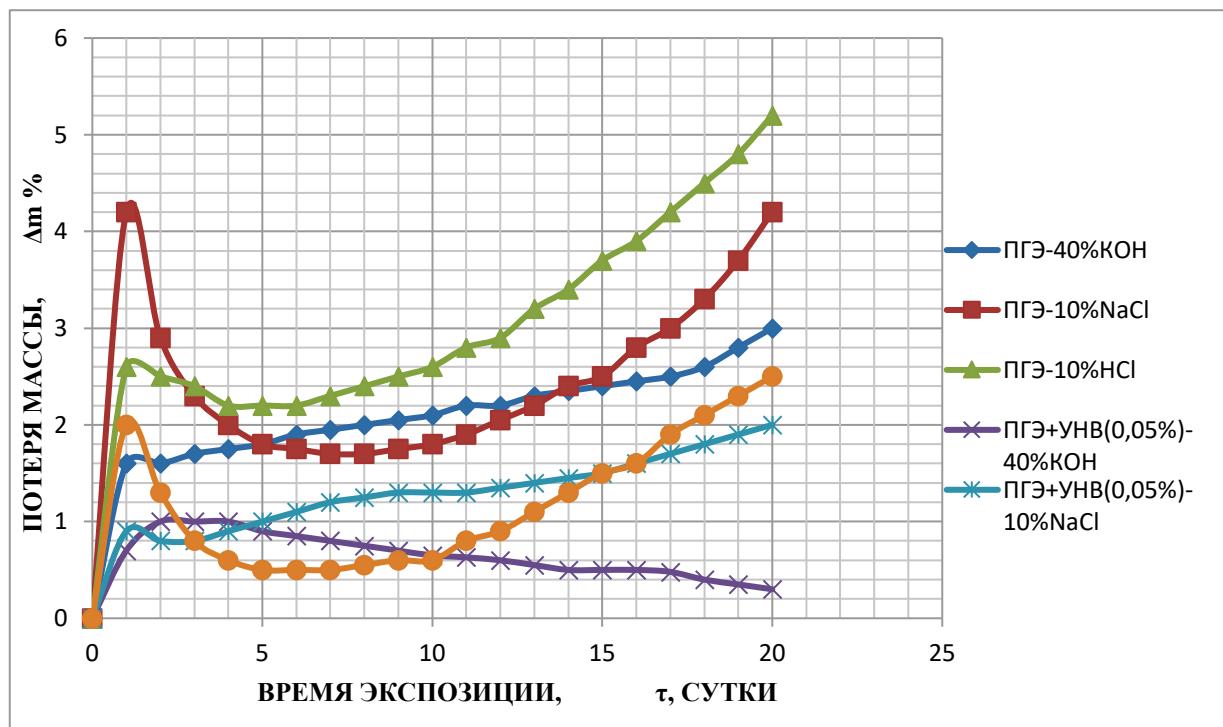


Рисунок 42 - Зависимость потери массы образцов в агрессивных средах от времени

Таблица 4 - Равновесная степень набухания исследуемых образцов

Равновесная степень набухания, %.	ПГЭ	ПГЭ + УНВ (0,05%)	ПГЭ+GNC(0,05%)
	0,24	0,49	2,03

Как видно из полученных данных, водопоглощение повышается незначительно у синтезированных композиционных материалов, содержащих УНВ и существенно для материалов, содержащих глобулярный наноуглерод GNC. Видимо, это объясняется увеличением площади активной поверхности, которая адсорбирует молекулы воды, а в случае GNC ещё и образованием свободных пространств в рыхлой структуре композита. Однако, несмотря на то, что величина равновесной степени набухания синтезированного материала повышается по сравнению с исходным полимером, она ниже, чем у многих промышленных материалов, таких как поликарбонаты, полисульфоны и др. Это, в свою очередь, позволит эксплуатацию изделий из нашего материала в

водной среде в течение длительного времени. Водопоглощение повышается у композиционных материалов на основе глобулярного углерода почти в 9-10 раз по сравнению с матричным полигидроксиэфиром. Достаточно высокая величина адсорбированной воды говорит о придании пленке свойств микропористых материалов за счет разрыхления структуры полимера. Можно предположить, что синтезированные материалы, содержащие 0,05% глобулярных наноуглеродов (GNC) можно использовать в качестве селективных сорбентов или пленочных мембран.

Полигидроксиэфир и его композиты могут использоваться в качестве пленочных покрытий различных поверхностей: сплавы металлические, стекло, бетон, дерево. Для характеристики его защитных свойств используют такой показатель как краевой угол смачивания, который характеризует водоотталкивающие свойства покрытий [190].

Полигидроксиэфир на основе бисфенола А проявляет гидрофобные свойства, несмотря на содержание около 6 % гидроксильных групп. Интерес вызывало влияние на гидрофобность введение углеродных наночастиц. Угол смачивания  $\theta$  изучали с помощью катетометра на пленочных образцах наполненного и ненаполненного полигидроксиэфира.

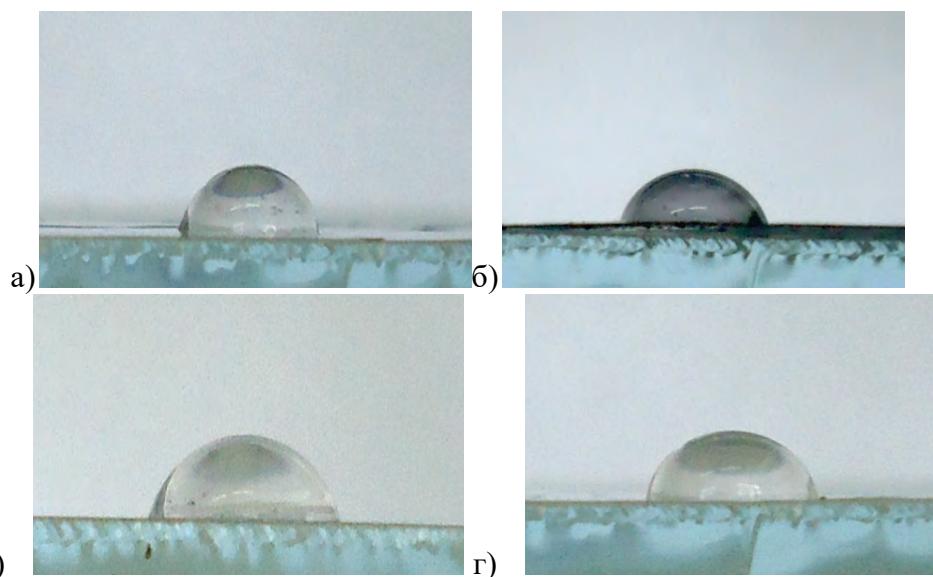


Рисунок 43 - Смачиваемость водой пленок полигидроксиэфира, содержащего наноуглерод: а - ПГЭ - GNC (0,05%); б- ПГЭ- GNC -0,5 %; в – ПГЭ-УНВ - 0,05%; ПГЭ-УНВ -0,5 %

Таблица 5 - Краевой угол смачивания пленок нанокомпозитов

Композит	Краевой угол смачивания, $\theta^\circ$
ПГЭ	90
ПГЭ-УНВ 0,025%	101
ПГЭ-УНВ 0,05%	107
ПГЭ-УНВ 0,5%	105
ПГЭ-GNC 0,025%	73
ПГЭ-GNC 0,05 %	78
ПГЭ-GNC 0,5%	70

Величина угла смачивания для композитов, содержащих активированный УНВ, соответствует гидрофобным покрытиям с хорошими защитными свойствами. Композиты, содержащие глобулярный наноуглерод, обладают меньшей гидрофобностью по сравнению с ненаполненным полимером и полигидроксиэфиром, содержащим УНВ.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Бондалетова Л.И. Б811 Полимерные композиционные материалы (часть 1): учебное пособие / Л.И. Бондалетова, В.Г. Бондалетов. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. – 118 с.
2. Бюллер К.-У Тепло- и термостойкие полимеры. - М.: 1984. - с.237-245
3. Беева Д.А., Беев А.А. Полигидроксиэфиры. Монография. –Сибак. - 2013 г.
4. Norman H Reinking, Austin E Barnabeo. Modified thermoplastic polyhydroxyethers. Пат. 3395118 США, 260-47. -1966 г.
5. Материалы института промышленной химии - Варшава. - 1973. - 5 с.
6. J.A. Nelson, R.H. Shaufelberger. Formulating with phenoxies // Paint and varnish production. - 1964.- V.54.-№12. - pp. 34–40.
7. Phenoxy – a new thermoplastic. // Modern plastics. -1962 – V.40, №3. -pp. 169-172.
8. Внутренние напряжения в эпоксидных смолах бисфенольного типа с добавкой феноксисмолы. /ВЦП - №М-40334. - Пер. статьи: Иван Дзидр. – Нихон сэттяку кекайси. - 1986, Т. 22 -№ 5. - с. 255–261.
9. Композиция термореактивной смолы, содержащей трифункциональный виниловый мономер, феноксисмолу и эпоксиоединения. Пат. 2563986 Франция С08 - 238/10.
10. Dixit V., Nagpal Arun Kumar, Singhal Reena. Synthesis and characterization of phenoxy modified epoxy blends. – Malaysian Polymer J., - 2010.-V.5, №.2, p. 69.
11. Remiro P., De La Caba K., Mondragon I., Riccardi C. Influence of phenoxy addition on the curing kinetics for uncatalyzed and catalyzed cyanate ester resin. - J.of Appl. Polymer science- 2010.- V.118, p.2869-2880.
12. Yasuo Kamekura, Tomokuni Ihara, Kaoru Morita. Aqueous coating composition. US.Pat. № 5767175-A, 1998.
13. Novel fluoroelastomer film compositions containing phenoxy resins and method for the preparation there of. Пат.Великобритании 4343841.1982.
14. Mondragon I. Polycarbonate-Phenoxyblends: Physical behavior and development of interchengere action in melt - Processing conditions// Polym.end. andSci.-1986-

V.26, 21 -pp.1478–1482.

15. Kim Byung Kyu, Choi Chi Hoon. Melt blends of poly (methyl methacrylate) with a phenoxy. // Polymer, 37.- № 5.- 1996.- pp.807-812.
16. Weber Martin, Weiss Robert, Guntherbert Norbert, Massonne Klemens, Seibring Joachim, Zimmer Gunter. Formmassen auf der Basis von Polycarbonaten. Композиции на основе поликарбоната. Заявка 19547884 Германия, МПК<sup>6</sup>С 08 L 69/00, C 08 L 25/12. Заяв. 21.12.95, опубл. 26.06.97.
17. Thermoplastic polyhydroxyalkyl diphenylsulfone ethers. Пат. 3364178 США, 260-49.
18. Singh V.B., Walsh P.J. Miscibility the polyethersulfons with phenoxyresins // J. Macromol. Sci. - 1986. - V.26B, 1 - pp. 65–88.
19. Modified thermoplastic polyhydroxyethers. Пат. 3395118 США, 260-47
20. Teng K.C., Chang F.C. Single-phase and multiple-phase thermoplastic/ thermoset polyblends. 2. Morphologies and mechanical-properties of phenoxy/epoxy blends. / Polymer. 37.- № 12.-1996.- pp. 2385-2394.
21. Благонравова А.А., Непомнящий А.И. Лаковые эпоксидные смолы. -М., 1970.-248 с.
22. Choi Chi Hoon, Kim Byung Kyu. Melt blends of polyethylene with a phenoxy. // Eur.Polym.J. - 1995, 31№ 8, pp.705-708
23. J. Brojer. Новая пластмасса для литья под давлением: простой ароматический полигидроксиэфир «Эпитетрм» // Polymery. - 1973. - V.18. - №2. -с.59-60.
24. Файна Резеч С.А., Людвиг Карл Рейксе. Порошковые составы для соответствующей грунтовки для покрытия на основе поливинилиденфторида, способ их получения. Пат.РФ №2139308,1990г.
25. Крахмалонаполненные полимерные биоразлагаемые материалы. Обзор. //Ж. «Тара и упаковка», 2003. -№5 С. 6-9.
26. Bruggeman Albert, Tinnemans Alois H.A. Influence of the type of polyhydroxyether on mechanical properties of PET/ polyhydroxyether blends. //J. Appl. Polym.Sci. 1999.- 71.- № 7.-pp. 1125-1131.
27. Fernandezvberridi M.J., Valero M., Deilarduya A.M., Espi E., Iruin J.J. Phenoxy

- blends – an approach to the miscibility by FTIR and chemical modification of the interacting sites. // Polymer, 34.-№1.- 1993.- pp. 38-42.
28. Teng K.C., Chang F.C. Single-phase and multiple-phase thermoplastic/ thermoset polyblends. 2. Morphologies and mechanical-properties of phenoxy/epoxy blends. / Polymer. 37, №12, 1996.-pp. 2385-2394.
29. Берикетов А.С., Лигидов М.Х., Мурзаханова И.И., Гучинов В.А., Гукепшокова Е.Б. Закономерности процесса отверждения смеси полиуретана и феноксисмолы триизоцианатом. // Лакокрасочные материалы и их применение. №2-3, 1996, с. 36-38.
30. Бажева Р.Ч., Башоров М.Т., Гучинов В.А., Микитаев А.К. Исследование молекулярной подвижности смеси термопластичного полиуретана и феноксисмолы методом спинового зонда. // Лакокрасочные материалы и их применение», №10, 1998. - с.16-18.
31. Гучинов В.А., Бажева Р.Ч., Ойтова Х.З., Казанчева Ф.К. Исследование процессов отверждения смеси термопластичного полиуретана и феноксисмолы методом спинового зонда. // Вестн. Кабардино-Балкарского гос. университета. Сер. Хим.наук, №3, 1999 - с.15-17.
32. Лигидов М.Х. Закономерности формирования структуры и свойств совместимых полимеров и разработка связующих рабочих слоев носителей магнитной информации. Дисс... д.х.н., Нальчик, 2003. - 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения, - с.293.
33. George A. Salensky. Carboxylic acid – grafted phenoxy resin. Пат.США 4711924, 1987 г.
34. Regina Jeziórska. Studies on reactive compatibilisation of polyamide 6/poly(butylene terephthalate) blends by low molecular weight bis-oxazoline.- Polymer Degradation and Stability November 2005.- 90(2). pp.224-233
35. Покрытия с высокой  $T_g$ . Пат. РФ № 236924,2005г.
36. Шмид Кристиан, Юнг Рольф. Полиэфирная композиция, способ нанесения покрытия на изделие. Патент РФ № 98 122 434 А, 1998г.
37. Липатов Ю.С. Будущее полимерных композиций. Киев: Наукова

- думка.1984. -135 с.
38. Наполнители для полимерных композиционных материалов. Под ред. Г.С. Каца, Д.В. Милевски.М.: Химия,1981. -736с.
- 39 Берлин А.А., Вольфсон С.А., Ошмян В.Г., Ениколопов Н.С. Принципы создания композиционных полимерных материалов. М.: Химия, 1990. 240с.
40. Ениколопов Н.С., Вольфсон С.А. Получение и свойства наполнителей термопластов. // Пласт. массы.1978. -№1. - с.39-40.
41. Новокшонова Л.А. Полимеризация олефинов на нанесенных катализаторах. Дис... докт.хим.н. М.: ИХФ АН СССР, 1986.340с.
42. Смирнов В.В., Ткаченко Л.А., Когарко Н.С., Григоров Л.Н., Дорофеева Т.В., Новокшонова Л.А., Ениколопов Н.С.Исследование взаимодействия дисперсных частиц в процессе полимеризационного наполнения. //Докл.АН СССР.1984. т.278. №4. с.927-930.
43. Галашина Н.М., Недорезова П.М., Шевченко В.Г., Цветкова В.И., Клямкина А.Н., Чмутин И.А., Пономаренко А.Т., Дьячковский Ф.С. Особенности свойств полимеризационно наполненных электро- и теплопроводящих композиций полипропилен-графит. //Высокомолек. Соед. А.-1993. -т.35. - №8. -с.1315-1319.
44. Федоров Г.Г., Зарифьянц Ю.А., Киселев В.Ф. Химическая и физическая адсорбция кислорода на поверхности свежего раскола графита. // Докл.АН СССР. Физ. Химия. -1961. -№5. - с.1166-1167.
45. Морозова И.А., Карпова И.В., Щербаков В.Л., Кульков А.А. ИК-спектроскопическое и физико-механическое исследования межфазного взаимодействия в композитах: углеродное волокно - полисульфон. //Высокомолек. Соед. А.1995. -т.37. -№2. -с.290-294.
46. Кабанов В.Я. Модифицирование поверхности полимеров методом радиационной прививочной полимеризации. //Высокомолек. Соед. Б. 1995. - т.37. -№6. -с.1107-1120.
47. Васнев В.А., Нафодзокова Л.Х., Тарасов А.И., Виноградова С.В., Лепендина О.Л. Исследование кинетики реакции переэтерификации в присутствии

- неорганического наполнителя-катализатора. //Пласт. массы.1999. -№3. -с.39-41.
48. Липатов Ю.С. Межфазные явления в полимерах. Киев. Наукова думка, 1980.с.76-128.
49. Липатова Т.Э., Шейнина Л.С. О влиянии аэросила на кинетику формирования линейных полиуретанов. // Высокомолек. Соед. Б.1976. т.18. №1. с.44-47.
50. Нуфури А.Д., Липатова Т.Э., Зубко С.А. О взаимодействии олигоэфиргликолей с твердой поверхностью. // Высокомолек. Соед. А.1974. т.16. -№2. -С.431-436.
51. Коршак В.В., Васнев В.А., Грибова И.А., Кузнецов А.И., Виноградова С.В., Игнатов В.Н., Гуреева Г.И., Лаврухин Б.Д., Лепендина О.Л. Влияние наполнителей на кинетику акцепторно-катализитической полиэтерификации, структуру и свойства полимеров и их композиций. //Высокомолек. соед.А.1989. Т.31. -№1. -С.86-88.
52. Хабенко А.В., Калинчиков В.Е., Маринюк Л.И., Рахманова Т.В., Долматов С.А. Исследование кинетики наполнителей на процесс образования полибисмалеимида на основе N, N'-метафенилбисмалеимида и 4,4'-диаминодифенилового эфира. //Ж. прикл. химии.1984. т.57. -№8. -С.1827-1830.
53. Коршак В.В., Грибова И.А., Бабчиницер Т.М., Хорошилова Е.Г., Кронгауз Е.С., Беломоина Н.М., Гуреева Г.И., Раубах Х. Исследование свойств и структуры полифенилхиноксалина, наполненного графитом. //Высокомолек. соед. Б.1987. т.29. -№7. -С.547-550.
54. Жмуриков Е.И, Бубенков И.А., Дрёмов В.В., Самарин С.И., Покровский А..С., Харьков Д.В. Графит в науке и ядерной технике//Новосибирск, 2013 г.-193 с.
55. Порошковые полиииды с неорганическими наполнителями. Патент 53-81160(Япония).
56. Туктарова Л.А. , Нагаев Ф.Г. Композиция для покрытий. Патент РФ №

92002588, 1995 г.

57. Пономаренко А.Г. Антифрикционная полимерная композиция. Патент РФ № 2458076, 2011 г.
58. Амирова Л.А., Андриянова К.А., Амиров Р.Р., Рыбаков В.В., Овчинников Е.В. Способ получения антифрикционных градиентных покрытий. Патент РФ № 2425080, 2011 г.
59. Арбузов О. А., Бочаров А. В., Смирнов А.О., Щепочкин А. В., Полунин А. А., Кондратов А. П., Илюшин И.В. Лакокрасочная композиция. Патент РФ №2420549, 2011 г.
60. Алехин О. С., Бабенко А. А., Зуев В. В., Иванов В. В. Коршунова Т. В. и др. Полиамидный композиционный материал. Патент РФ № 2416623, 2011 г.
61. Щибря Н.Г., Семечкин А.В., Воронина Т.П., Ветров В.В., Стреляев С.И., Егорова Н.А. Состав для электропроводящих покрытий. Патент РФ № 92007503, 1996 г.
62. lib. muctr. ru / scidbasl / 16 – 0023. Информационно-библиотечный центр РХТУ им. Д. И. Менделеева.
63. www. polymery. ru / letter. Polymery.ru:
64. www. inno. ru / progect / 28991.
65. nanoblog.ru.
66. NanoNewsNet.ru
67. www. nanoware. ru
68. Ichinose N. Et al. Superfine Particle Technology. - Springer Science & Business Media, 6 дек. 2012 г. -London. - 1992., 223 р.
69. Раков Э.Г. Пиролитический синтез углеродных нанотрубок и нановолокон // Росс. хим. ж. - 2004. - Т. 48. - № 5. - С. 12-20.
70. Rakov E.G. Chemistry of carbon nanotubes. In: Nanomaterials Handbook. Ed. by Yu. Gogotsi. CRC. Taylor & Francis. Boka Raton, London, New York. 2006. p. 105-175.
71. Раков Э.Г. Методы непрерывного производства углеродных нановолокон и нанотрубок // Хим. технология. - 2003. - № 10. - С. 2-7.

72. Чвалун С.Н., Новокшонова Л.А., Коробко А.П., Бревнов П.Н. Полимер-силикатные нанокомпозиты: физико-химические аспекты синтеза полимеризацией *in situ*. // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2008, т. LII, № 5. -с.52-57.
73. www. nanonewsnet. Ru
74. Раков Э.Г. Химия и применение углеродных нанотрубок. //Успехи химии. - 2001. -т.70. -№11. -с.934-973.
75. Brinker C. J., Scherer G. W. Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing. Boston, 1990. 938 pp.
76. Mark Y.E. T. Saequa, T. Higashimaura, A. Abe. Frontiers of macromolecular sciences/. Scientific proceedings of the 32nd International Symposium on Macromolecules (MACRO 88). Oxford.1989.
77. Novak B. M., Davis C. // Macromolecules. 1991. V.24. P. 2481 – 2483.
78. Kelly P., Akelah A., Moet A. Reduction of residual stress in montmorillonite/epoxy compounds // Journal of Materials Science.-1994. V. 29. p. 2274 – 2280.
79. Vossmeyer T., Katsikas L., Giersig M., Popovic I., Diesner K. CdS nanoclusters: synthesis, characterization, size dependent oscillator strength, temperature shift of the excitonic transition energy, and reversible absorbance shift. // The Journal of Physical Chemistry. -1994. V.98 (31). p. 7665 – 7673.
80. Barthelemy A., Morel R., Steren L. // Phys. World. 1994. V. 7. P. 34 – 38; Satterfield C. N. Geterogeneous Catalysis in Industrial Practice. 2<sup>nd</sup> ed. N.Y., 1991.
81. Heilmann A., Hamann C. Polymer Films with Embedded Metal Nanoparticles // Progr. Colloid Polym. Sci. 1991. V. 85. p. 102 – 112.
82. Gerasimov G. N., Sochilin V. A., Chvalun S. N. et al. Cryochemical synthesis and structure of metal-containing poly(*p*-xylylenes): system poly(chloro-*p*-xylylene)-Ag// Macromolecular Chemistry and Physics.- 1996. V. 197, p. 1387 – 1393.
83. Герасимов Г.Н., Григорьев Е.И., Григорьев А. Е. и др. Влияние радиации и

- газовой адсорбции на электропроводимость металлполимерных материалов с наноразмерной гетерогенностью. // Химическая физика. – М., 1998. – Т.17. –с. 168 – 173.
84. Mahler W. Polymer-trapped semiconductor particles.// Inorg. Chem. 1988. V. 27. P. 435 – 436.
85. Rempp P., Merrill E. W. Polymer Synthesis (2<sup>nd</sup> ed.). N.Y., 1991. 344 p.
86. Volkov A.V., Karachevtsev I.V., Moskvina M.A. et all. The mechanism of the development of CuS-polymer nanocompositions by *in situ* reaction //J. Inorg. and organometallic polymers. 1995. – V.5, p. 295 – 305.
87. Hajduk D. A., Harper P. E., Gruner S. M. et al. A Reevaluation of Bicontinuous Cubic Phases in Starblock Copolymer // Macromolecules. -1995. -V.28. P. 2570 – 2573.
88. Matsen M. W., Bates F. S. Unifying Weak- and Strong-Segregation Block Copolymer Theories// Macromolecules, Vol. 29, № 4, 1996. P. 1091-1099.
89. Moller M., Lentz D. W. // Macromol. Chem. 1989. V. 190. P. 1153 – 1168.
90. Chan Y. N. C., Schrock R. R., Cohen R. E. Synthesis of single silver nanoclusters within spherical microdomains in block copolymer films // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. P. 7295 – 7296.
91. Helmimiak T. E., Arnold F. E., Benner C. L. Potential approach to non-reinforced composites // ACS Polym. Prepr. 1975. V.16. p. 659 – 662.
92. Hwang W. F., Wiff D. R., Verschoore C. Phase relationships of rigid rod polymers // Polym. Eng. Sci. 1983. V. 23, p. 789 – 791.
93. Ding H., Harris F. W. // Pure and Appl. Chem. 1997. V. 67, p. 1995 – 2004.
94. Неверов В. М., Чвалун С. Н., Blackwell J. и др. Особенности строения молекулярных композитов на основе полииамида и нейлона-6 // Высокомолек. соед. – А., 2000. – Т. 42. №3– с. 450 – 461.
95. Schneider H. J., Durr H. Frontiers in Supramolecular Organic Chemistry and Photochemistry- Edited by Hans-Jorg Scheider and Heinz Durr, VCH, Weinheim 1991.
96. Chvalun S. N., Blackwell J., Cho J. X-ray analysis of the internal rearrangement

- of the self-assembling columnar structure formed by a highly tapered molecule// Polymer. - 1998. V. 39. № 19.- p. 4515 – 4522.
97. Chvalun S.N., Kwon Y.K., Blackwell J., Percec V./ A Comparative study of supermolecular self-organization of polymethacrylate containing bulky side substituents and its monomer precursor/ Высокомолек. соед., серия А. 1996. – Т. 38. – с. 1978 – 1990.
98. Прохоров А.М., Гиляров М.С., Жуков Е.М., Иноземцев Н.Н., Кнуниэнц И.И., Федосеев П.Н., Храпченко М.Б. Советский энциклопедический словарь. – М. «Советская энциклопедия», 1981. – 1600с.
99. Белая книга по нанотехнологиям: исследования в области наночастиц. – М.: Изд-во ЛНИ, 2008. – 316 с.
100. Третьяков А.О. Полимерные нанокомпозиты – материалы XXI века//Оборудование и инструмент для профессионалов. -2003. - №02(37), с.18 – 20.
101. Novak B.M. Hybrid Nanocomposite Materials between Inorganic Glasses and Organic Polymers. // Advanced Materials, 1993.V5. №6, p.422.
102. Sperling L.H./Interpenetrating Polimer Networks. Adv. Chem. Ser. ACS Books. Washington, DC, 1994.V.2, p.39.
103. Барабанова А.И., Шевнин П.Л., Пряхина Т.А., Бычко К.А., Казанцева В.В., Завин Б.Г., Выгодский Я.С., Аскадский А.А., Филиппова О.Е., ХохловА.Р.Нанокомпозиты на основе эпоксидной смолы. //Высокомолекулярные соединения.2008. - №7. – с.1242 – 1254.
104. Bruggeman Albert, Damman Sebastiaan B., Trinnemans Alois H.A. Synthesis, thermal and mechanical characterization of liquid-crystalline polyhydroxyethers. //J.Appl.Polym.Sci. 1997.-66. -№.10.-pp.1971-1978.
105. Mark Y.E. Frontiers of macromolecular sciences/Ends T. Saeusa, T. Higashimaura, A. Abe. Scientific proceedings of the IUPAC of the 32nd International Symposium on Macromolecules (MACRO 88). p 595.-. Oxford. - 1989.
106. Hopf H., Gerasimov G. N., Chvalun S. N. et al. // Adv. Mater., 1997. V. 3, p.

197 – 201.

107. Nikolaeva E.V., Ozerin S.A., Grigoriev A.E., Grigoriev E.I., Chvalun S.N., Gerasimov G.N. and Trakhtenberg L.I., "Formation, structure and photoelectrical properties of poly-p-xylylene-PbS semiconductor nanocomposite films"// Mater. Sci. Eng. 1999, C 8-9, p.217-223.
108. www. advtech. ru / rhtu / nir 15 /
109. Нагаева Д.А. Высокомолекулярные полигидроксиэфиры на основе бисфенолов и эпоксиоединений. Дис...канд. хим.н.М.: МХТИ,1990. -146с.
110. Черныш И.Г., Карпов И.И., Приходько Г.П., Шан В.М. Физико-химические свойства графита и его соединений. Киев.: Наукова думка,1990. -200с.
111. Свойства конструкционных материалов на основе углерода. Справочник. Под ред. В.П. Соседова. М.: Металлургия, 1975. -335 с.
112. BrownA.P., KovalC., Anson F.C. Illustrative electrochemical behavior of reactants irreversibly absorbed on grafite electrode surfaces // Ibid.1976. V.72.N3. p.379-387.
113. Пшеничкин П.А., Торопов Г.Н., Семенов М.В. Новые марки коллоидно-графитовых препаратов. // Мат. сем. «Графиты и их применение в промышленности»//: М.: 1974.с.78-82.
114. Южанина А.В., Узбекова Т.Х., Шмакова Е.С. Влияние дефектов структуры на стойкость углеродных материалов в условиях анодной поляризации. // Электрохимия.1979. Т.18. №7. с.990-993.
115. Абаев А.М., Козлов Г.В., Микитаев А.К. Новый подход к мультифрактальному анализу дисперсно-наполненных полимерных композитов. //Мат. научно-метод. конф. «Актуальные вопросы химии и химической технологии». Махачкала.1997. -с.13.
116. Баланкин А.С., Изотов А.Д., Лазарев В.Б. Синергетика и фрактальная термомеханика неорганических материалов. 1.Термомеханика мультифракталов. // Неорганические материалы. 1993.т.29. №4. с. 451-457.
117. MandelbrotB.B. The fractal geometry of nature. San-Francisco<sup>^</sup> W.H. Freeman and Co.1982. 459 p.

118. Бобрышев А.Н., Козомазов В.Н., Бабин Л.О., Соломатов В.И. Синергетика композитных материалов. Липецк: НПО «ОРИУС».1994. -153с.
119. Земляков М.Г., Малиновский В.К., Новиков В.И., Паршин П.П., Соколов А.П. Исследование фрактонов в полимерах. // Ж.Экспер, и теоретич. Физики.1992. т.101. №1. с.284-293.
120. Avnir D., Farin D., Pfeifer P. Molecular fracture surfaces. // Nature.1984. V.308.N5959. p.261-263.
121. Halsey T.C., Jensen M.H., Kadanoff L.P., Procassia I., Shraiman B.I. Fractal measures and their singularities: the characterization of strange sets. //Phys.Rev.A.1986. V.33.N2. P.1141-1151.
122. Williford R.E. Multifractal fracture. // Scr.mrt.1988. V.22.-N.11.-p.1749-1754.
123. Козлов Г.В., Новиков В.У., Микитаев А.К. Физические основы применения мультифрактального анализа для исследования процесса разрушения графитонаполненного полигидроксиэфира. // Проблемы машиностроени и автоматизация. 1996.№3-4. с.35-41.
124. Баланкин А.С. Синергетика деформируемого тела. Часть1. М.: МО СССР, 1991. -404 с.
125. Козлов Г.В., Сандитов Д.С. Ангармонические эффекты и физико-механические свойства полимеров. Новосибирск: Наука.1994. -261 с.
126. Новиков В.У., Козлов Г.В., Боронин Д.В. Фрактальность и локальный порядок структуры полимеров. // Мат.симп. «Синергетика, структура и свойства материалов, самоорганизующиеся технологии». М.: МИ.1996. - с.221-222.
127. Kubat J., Rigdahl M. Characterization of interfacial interactions in high density polyethylene filled with glass spheres using dynamic-mechanical analysis. // j. Appl. Polymer Sci. 1990. V.39.N6.-p.1527-1539.
128. Козлов Г.В., Белошенко В.А., Газаев М.А., Липатов Ю.С. Структурные изменения при тепловом старении сетчатых полимеров. // Высокомолек. соед. Б1996. т.38. №8. -с.1423-1426.
129. Козлов Г.В., Белошенко В.А., Слободина В.Г., Прут Э.В. Изменение

- структуры сверхвысокомолекулярного полиэтилена при твердофазной экструзии. // Высокомолек. соед. Б.1996. т.38. №6. с.1056-1060.
130. Sanditov D.S., Kozlov G.V., Belousov V.N., Lipatov Yu.S. The model of fluctuation free volume and cluster model of amorphous polymers. // Ukrain. PolymerJ. 1992. V.1N3-4. p.241-258.
131. Козлов Г.В., Газаев М.А., Новиков В.У., Микитаев А.К. Моделирование структуры полимеров как переколяционного кластера. // Письма в ЖТФ. 1996. т.28. №16. - с.31-38.
132. Будтов В.П. Физическая химия растворов полимеров. СПб.: Химия, 1992. - 381 с.
133. Козлов Г.В., Газаев М.А., Новиков В.У., Микитаев А.К. Поведение диссипативных структур в деформируемых полимерных матрицах. Рукопись депонир. в ВИНИТИ РАН. Москва.03.11.95. №2944-В95.
134. Козлов Г.В., Новиков В.У., Сандитов Д.С., Газаев М.А., Микитаев А.К. Свободный объем в эпоксиполимерах аминного и ангидридного сшивания: теоретические и экспериментальные оценки. Рукопись депониров. ВИНИТИ РАН.Москва.21.11.95.
135. Chow T.S. Prediction of stress-strain relationships in polymer composites. //Polymer.1991. V.32.p.29-33.
136. Long Q.Y., Sugin L., Lung C.W. Studies on the fractal dimension of a fracture surface formed by slow stable crack propagation.//J.Phys. D.1991. V.24. №4. P.602-607.
137. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров.М.: Химия, 1977. 304 с.
138. Абаев А.М., Козлов Г.В., Шустов Г.Б., Микитаев А.К. Фрактальный анализ межфазной адгезии и межфазного слоя в композитах полигидроксиэфир-графит. // Известия КБНЦ РАН.2000. -№1(4). -с.104-107.
139. Ahmed S., Jones F.R. A review of particulate reinforcement theories for polymer composites. // J.Mater.Sci.1990. V.25. №12. p.4933-4942.
140. Anviz D., Fazin D., Pfeifer P. Chemistry in noninteger dimension between three.

- II. Fractal surfaces of absorbents.//J.Chem. Phys. 1983. V.79. №7. P.3566-3571.
141. Meakin P., Stanley H.E., Coniglio A., Witten T.A. Surface, interfaces and screening of fractal structures. //Phys. Rev. A.1985. V.32. №4. p.2364-2369.
142. Якубов Т.С. К термодинамике сорбционных явлений на фрактальных объектах. // Докл. АН СССР. 1988.т.303. №2. с.425-428.
143. Шамурина М.В., Ролдугин В.И., Прямова Т.Д., Высоцкий В.В. Агрегация колloidных частиц в отверждающихся системах. // Колloidный журнал.1994. т.56. №3. с.451-454.
144. Шамурина М.В., Ролдугин В.И., Прямова Т.Д., Высоцкий В.В. Влияние модификации частиц на структуру агрегатов и проводимость металлонаполненных пленочных композитов. // Колloidный журнал. - 1995.-т.57.-№4.-с.580-584.
145. Pfeifer P. Fractal dimension as working tool for surface-roughness problems. // Appl.Surf.Sci.1984. V.18. №1. p.146-164.
146. Пфейфер П. Взаимодействие фракталов с фракталами: адсорбция полистирола на пористой поверхности  $Al_2O_3$ . –В кн. Фракталы в физике. Ред. Пьетронеро Л., Тозатти Э. -М.: Мир. - 1988. -с.72-81.
147. Иванова В.С., Баланкин А.С., Бунин И.Ж., Оксогоев А.А. Синергетика и фракталы в материаловедении. М.: Наука. - 1994. -383 с.
148. Белошенко В.А., Козлов Г.В., Липатов Ю.С. Механизм стеклования сетчатых полимеров. // Физ.твёрдого тела. -1994. -т.36. -№10. -с.2903-2906.
149. Липатов Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров. М.: Химия. -1991.-259 с.
150. Droste D.H., Dibenedetto A.T. The glass transition temperature of filled polymers and its effect on their physical properties. // J. Appl. Polymer Sci. 1969. V.13. № 10.p.2149-2168.
151. Довгяло В.А., Писанова Е.В., Юркевич О.Р. Особенности физико-химического взаимодействия в композитах на основе дисперсного поликарбоната. // Высокомолек. соед. А.1989. т.31. №4. с.708-712.
152. Козлов Г.В., Белошенко В.А., Строганов И.В., Липатов Ю.С. Взаимосвязь

- между изменением температур стеклования и структурой сетчатых полимеров при тепловом старении. // Докл. НАН Украины. 1995. №10. с.117-118.
153. Wu S. Chain structure and entanglement.//J.Polymer Sci.: Part B:1989. V.27. №4. pp.723-741.
154. Силинг М. И. Поликонденсация. Физико-химические основы и математическое моделирование. – М., 1988. – с.65-67.
155. Joshi M., Bhattacharyya A. Carbon nanofiber reinforced carbon / polymer composite// NSTI-Nanotech. - 2004. – V.3. -pp.308-311.
156. Неугодов П.П., Клинов И.Я. Холодное литье аппаратуры и химического оборудования из графитопластов. Применение полимеров в антакоррозийной технике. М.: Машгиз, 1962.326 с.
157. Кристенсен Р. Введение в механику композитов. М.: Мир, 1982.334 с.
158. Донских А. И. Исследование гидролитической устойчивости полигетероариленов: Дис. ...канд. хим. наук. – М., 1979. – 140с.
159. Белоусов В.Н., Козлов Г.В., Микитаев А.К. Ударная вязкость и размер критического дефекта полиблочного поли(арилат-ариленсульфоноксидного) сополимера. // Высокомолек. соед.Б.1984. т.26. №8, с.563-566.
160. Williams J.G. Fracture mechanics of polymers. //PolymerEng.Sci.1977. V.17. №3. P.144-149.
161. Белоусов В.Н., Козлов Г.В., Микитаев А.К., Липатов Ю.С. Зацепления в стеклообразном состоянии линейных аморфных полимеров. // Докл.АН СССР.1990. т.313. №3. с.630-633.
162. Белоусов В.Н., Козлов Г.В., Липатов Ю.С.Отношения констант уравнения Муни-Ривлина как мера ближнего порядка в аморфных и аморфно-кристаллических полимерах. // Докл.АН СССР.1991. т.318. №3. с.615-618.
163. Машуков Н.И., Васнецова О.А., Маламатов А.Х., Козлов Г.В. Полимерные покрытия на основе полиэтилена с пониженной газопроницаемостью. // Лакокрасочные мат. и их примен. 1992. №1. с.16-17.
164. Машуков Н.И., Сердюк В.Д., Белоусов В.Н., Козлов Г.В., Овчаренко Е.Н.,

- Гладышев Г.П. Изменение параметров флюктуационной сетки молекулярных зацеплений, при введении в ПЭВП высокодисперсной смеси Fe и FeO.// Изв. АН СССР. Сер.химическая. 1990. №8. С.1915-1917.
165. Kozlov G.V., Beloshenko V.A., Baryukhin V.N., Lipatov Yu.S. Application of cluster model for the description of epoxypolymer structure and properties. // Polymer. 1999. V.40. №4. P.1045-1051.
166. Сандитов Д.С., Бартенев Г.М. Физические свойства неупорядоченных структур. Новосибирск: Наука, 1982.256 с.
167. Сандитов Д.С. Нелинейные эффекты и модель флюктуационного свободного объема стеклообразных твердых тел.// Сб. докл. Всесоюзн. Сем. «Нелинейные эффекты в кинетике разрушения». Л.: ФТИ АН СССР.1988. с.140-149.
168. Козлов Г.В., Микитаев А.К. Масштабный эффект в условиях ударного нагружения. // Высокомолек. соед. А. 1987. т.29. №12. с.2532-2536.
169. Сагалаев Г.В., Шембель Н.Л. Применение графитов в качестве наполнителей пластмасс. // Мат.сем. «Графиты и их применение в промышленности». М.: 1974.с.59-63.
170. Антонов А.Н., Фокин М.Н., Воробьева Н.Ф. Исследование стойкости углеррафитовых материалов к действию серной кислоты. //Ж. прикл. химии.1977. т.50. №9. с. 1933-1938.
171. Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены. -М.: -Логос. -2006. -376с.
172. Нгуен Чан Хунг. Модифицирование углеродных нанотрубок и нановолокон для получения керамических нанокомпозитов... Автореферат дисс. канд. техн. Наук. - М.-2009. -с.21.
173. Нгуен Чан Хунг, Аношкин И.В., Раков Э.Г. Химическое активирование углеродных нановолокон и нанотрубок. //Ж. прикладной химии. -2007. - т.80, вып.3. -с.445-449.
174. Раков Э.Г., Аношкин И.В., Нгуен Чан Хунг, Малых А.В., Нгуен Мань Тыонг. Получение, активирование, функционализация, самосборка и перспективы применения углеродных нанотрубок и нановолокон.

//Нанотехника. -2007. -т.4(12)-с.8-16.

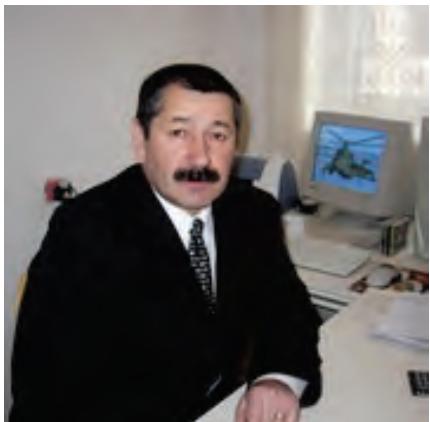
175. Раков Э.Г., Аношкин И.В., Нгуен Чан Хунг, Сараев П.В. и др. Получение, активирование, функционализация и перспективы применения тонких многослойных нанотрубок. Сборник трудов Научной сессии МИФИ. -2007. -т.9. -с.193-195.
176. Кузьменко Н.Е., Еремин В.В., Попков В.А. Начала химии. Т.1. -М.: -1 Федеративная книготорговая компания. -1998. -с.410.
177. Joshi M., Bhattacharyya A. Carbon nanofiber reinforced carbon / polymer composite// NSTI-Nanotech. - 2004. – V.3. -pp.308-311.
178. Неганов В. А., Макаров И. А., Блышко И. В., Савёлов А. С., Лишевич И. В., Саргсян А. С. Углеродные наномодификаторы. //Вопросы материаловедения. - 2009. - № 1(57). - с. 57–65.
179. Чвалун С.Н., Новокшонова Л.А., Коробко А.П., Бревнов П.Н. Полимер-силикатные нанокомпозиты: физико-химические аспекты синтеза полимеризацией *in situ*. // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2008, т. LII, № 5. -с.52-57.
180. Беева Д.А., Микитаев А.К., Беев А.А. Способ обработки углеродных нанонаполнителей. Патент РФ 2474534. - 2012 г.
181. Беева Д.А., Микитаев А.К., Беев А.А. Полимерные нанокомпозиты и способ их получения. Патент РФ №2474594. 2012 г.
182. Беданоков А.Ю., Борисов В.А., Микитаев А.К. и др. Свойства полимерных нанокомпозитов. // Пластические массы – 2007. - №5- с.
183. Дехонт И., Дантц Р., Киммер В., Шмольке Р. ИК-спектроскопия полимеров / под ред. Э. Ф. Олейника. – М.: Изд. Химия, 1976. – 462 с.
184. Куплетская Н. Б., Козицына Л. А. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектроскопии в органической химии. – М.: Изд. Московского Университета, 1979. – 240 с.
185. Ушакова А. Е. Плотность, проводимость и термо – ЭДС компактированных углеродных нановолокон...Диссертация к. ф.-м. н. – Воронеж, 2006.

186. Дринберг А.С., Ицко Э.Ф. Лакокрасочные материалы для окраски рулонного металла (технологии Coil- Coating). / Стройметалл., №2(15), 2010.-с. 46-50.
187. Перепечко И. И. Введение в физику полимеров. – М.: Изд. Химия- 1978. – 310 с.
188. Тугов И. И., Кострыкина Г. И. Химия и физика полимеров. – М.: Химия- 1989. – 430 с.
189. Тареев М. Физика диэлектрических материалов. – М.: Энергоиздат- 1982. – 320 с.
190. Миронова Г.А. Ильдарханова Ф.И., Коптева В.В. и др. Повышение гидрофобности противокоррозионно-протиобрастающих лакокрасочных покрытий. // Лакокрасочные материалы и их применение. -2010. -№7. С.-26.

## АВТОРЫ



**Беева Джульетта Анатольевна**, доктор химических наук, профессор Кабардино-Балкарского государственного университета им.Х.М. Бербекова



**Беев Ауес Ахмедович**, доктор химических наук, профессор Кабардино-Балкарского государственного университета им.Х.М. Бербекова

НАУЧНОЕ ИЗДАНИЕ

Монография

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ  
ПОЛИГИДРОКСИЭФИРОВ

Авторы:  
Беева Д. А., Беев А. А.

Формат 60x84/16. Усл. печ. лист. 6,22

Тираж 500 экз. Зак. №тги02-2025.

Подписано в печать: 20.10.2025

Издано:  
ООО Альпен-Принт,  
125476, г. Москва, ул. Маршала Бирюзова, 18-25

Издано в авторской редакции.

Отпечатано с готового оригинал-макета  
ООО Альпен-Принт. Москва, ул. Маршала Бирюзова, 18-25

ISBN 978-5-6054615-5-5



9 785605 461555 >



