

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В. И. Иржак



www.e.lanbook.com



**ЭБС
ЛАНЬ**

В. И. ИРЖАК

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Учебное пособие



САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
МОСКВА
КРАСНОДАР
2019

УДК 678.7(075.8)

ББК 24.7я73

И 79 Иржак В. И. Структура и свойства полимерных материалов : учебное пособие / В. И. Иржак. — Санкт-Петербург : Лань, 2019. — 168 с. : ил. — (Учебники для вузов. Специальная литература). — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-8114-3752-8

Ученое пособие состоит из двух частей. В первой изложены экспериментальные методы, характеристики топологической структуры полимеров. Проанализированы возможности оценки молекулярной массы, молекулярно-массового распределения и разветвленности по реологическим, релаксационным и иным физическим свойствам. С этих позиций рассмотрены сетчатые полимеры и равновесные физические сетки, а также топологически связанные макромолекулы (полиротаксаны и поликatenаны). Во второй части рассмотрено влияние на свойства полимерных материалов такого структурного фактора как наполнитель. При этом выбраны наноразмерные добавки, поскольку из-за исключительно высокой удельной поверхности их влияние на матрицу беспрецедентно. Обсуждаются, главным образом, эпоксидные нанокомпозиты.

Пособие предназначено для студентов старших курсов, магистрантов, обучающихся по направлениям подготовки и специальностям, входящим в УГСН «Химия» и «Химические технологии». Книга также будет полезна аспирантам, научно-педагогическим и производственным работникам, обучающимся и работающим в области химии и технологии полимеров.

УДК 678.7(075.8)

ББК 24.7я73

Рецензенты:

Г. И. ДЖАРДИМАЛИЕВА — доктор химических наук, профессор кафедры перспективных материалов и технологий аэрокосмического назначения Московского авиационного института (Национальный исследовательский университет);

М. Е. СОЛОВЬЕВ — доктор физико-математических наук, профессор кафедры технологии биологически активных веществ и полимерных композитов Ярославского государственного технического университета.

Обложка

П. И. ПОЛЯКОВА

© Издательство «Лань», 2019

© В. И. Иржак, 2019

© Издательство «Лань»,
художественное оформление, 2019

ПРЕДИСЛОВИЕ

Многообразные структурные формы, в которых реализуются полимерные материалы, определяют их свойства, следовательно, области их применения. В предлагаемой книге обсуждается связь «структура — свойства», причем в качестве приоритетных приняты топологический уровень и наноразмерные наполнители как структурный фактор.

Конечно, эти вопросы рассматриваются в различных монографиях, освещающих общие или отдельные проблемы науки о высокомолекулярных соединениях. Среди них видное место занимают классический труд П. Флори (P. Flory. Principles of Polymer Chemistry. Cornell University Press. Ithaca, 1953), монографии Г. М. Бартенева и С. Я. Френкеля (Физика полимеров. Л. : Химия, 1990), А. А. Аскадского и В. И. Кондращенко (Компьютерное материаловедение полимеров. М. : Научный мир, 1999), учебники В. В. Киреева (Высокомолекулярные соединения. М. : Высшая школа, 1992), Ю. Д. Семчикова (Высокомолекулярные соединения, М.; Н. Новгород : ННГУ им. Н. И. Лобачевского; Академия, 2003), В. Н. Кулезнева и В. А. Шершнева (Химия и физика полимеров. СПб. : Лань, 2011). Однако в этих и аналогичных монографиях и учебных пособиях основное внимание обращено на химическую структуру полимеров. Безусловно, другие структурные уровни также затрагиваются, но далеко не в той степени, которая необходима для понимания перспектив оптимизации в отношении технологии формирования и по свойствам получающихся материалов. Смею надеяться, что предлагаемое учебное пособие в какой-то мере восполнит этот пробел.

Книга состоит из введения, двух частей и заключения. Во введении определяется понятие структуры полимерных материалов и дано обоснование предмета обсуждения. В первой части предлагаемой книги обсуждаются физические свойства полимеров, связанные с особенностями их топологической структуры. Во второй части рассмотрены структура и свойства полимерных нанокмполитов.

Иллюстративный материал, выполненный автором с коллегами, лишен ссылок, почерпнутый же из статей других авторов снабжен соответствующими ссылками. Автор постарался минимизировать список литературы: заинтересованные читатели смогут найти более подробные сведения в перечисленных источниках.

Данное учебное пособие рассчитано на студентов старших курсов, магистрантов и аспирантов, обучающихся на кафедрах высокомолекулярных соединений химических факультетов университетов и в химико-технологических заведениях. Надеюсь, что оно будет небесполезно специалистам, работающим в области технологии полимеров и полимерных композитов, а также их применения.

ВВЕДЕНИЕ

Представление о структуре высокомолекулярных соединений сформировалось в работах Нобелевских лауреатов Г. Шредингера, П. Флори и П.-Ж. де Жена, академиков В. А. Каргина, Н. Ф. Бакеева, Н. С. Ениколопова, В. А. Кабанова, Ю. С. Липатова, И. М. Лифшица, Н. А. Платэ, чл.-корр. М. В. Волькенштейна, профессоров С. Я. Френкеля и С. Г. Энтелиса. Разумеется, этим списком не исчерпывается перечень ученых, внесших и вносящих вклад в развитие этой отрасли науки о полимерах.

Особенность высокомолекулярных веществ заключается в том, что их структуру невозможно описать каким-либо одним способом ввиду ее разноплановости. Условно можно выделить четыре взаимосвязанных структурных уровня: молекулярный, топологический, надмолекулярный и дисперсно-коллоидный [1], причем для характеристики каждого из них требуется свой специфический язык.

Молекулярная структура низкомолекулярных веществ исчерпывающе описывается соответствующими химическими структурными формулами. Эти соединения могут быть получены в индивидуальном виде, причем их химическая структура не зависит от условий проведения реакции, а степень чистоты определяется технологическими условиями: возможные примеси удаляются известными способами. Совершенно иное положение в случае полимеров. Принятыми в химии формулами изображают только звенья макромолекулы. В силу статистического характера процессов полимеризации одни и те же исходные реагенты превращаются в продукты, различающиеся по своей *молекулярной* структуре. Даже в самом простом случае возникает та ситуация, которую В. В. Коршак назвал «разнозвенностью» [2]: например, присоединения «голова к голове» и «голова к хвосту», 1,2- и 1,4-присоединение диенов, цис-транс-изомерия, стереоизомерия и т. д. Звенья различного типа могут быть по-разному распределены в цепи, по-разному чередоваться, формировать последовательности разной длины. Из одних и тех же реагентов образуется, по существу, смесь макромолекул с различной молекулярной структурой. Разделение же этих продуктов с целью выделения строго индивидуального вещества невозможно. В результате, характеризуя молекулярную структуру полимера, помимо химического языка необходимо привлекать более сложные построения, количественно описывающие последовательности звеньев различного типа.

Положение осложняется еще в большей степени, когда реагентами, принимающими участие в построении цепи полимера, являются олигомеры. Известно, что синтетические олигомеры характеризуются наличием молекулярной неоднородности [3]: распределением по длинам (молекулярно-массовое распределение, ММР) и функциональным группам (распределение по типам функциональности, РФФ). Поэтому в макромолекулах, полученных из олигомеров, создается дополнительная неопределенность в молекулярной структуре. Таким образом, молекулярный уровень структуры полимера целесообразно разделить на два подуровня: уровень молекулярной структуры

звена и уровень молекулярной структуры цепи, учитывающий вышеперечисленные типы неоднородностей.

Известно, что основные физические свойства полимеров можно оценить на основании химической структуры звена методами аддитивно-групповых вкладов А. А. Аскадского [4] и Д. В. Ван Кревелена [5]. Но эти методы учитывают только первый подуровень молекулярной структуры. Варьирование молекулярной структуры на втором подуровне (изменение характера распределения звеньев по цепи, ММР и РТФ) будет приводить к существенному изменению свойств, в первую очередь, релаксационных.

Полимер существует как твердое (эластичное) тело с различной *надмолекулярной* структурой, под которой понимают [1, 6, 7] характер взаимного расположения химически однотипных фрагментов макромолекул, ответственного за плотность упаковки полимерного тела.

В зависимости от химической структуры достигается упорядоченность различной степени — образуются кристаллические, аморфно-кристаллические, жидкокристаллические полимеры. Благодаря цепной природе в аморфных, стеклообразных и даже эластических телах, имеются области со взаимной ориентацией, по крайней мере, на уровне сегментов [8].

Собственно, для низкомолекулярных веществ в конденсированном состоянии также характерны определенные кристаллические и коллоидные структуры, однако они достаточно лабильны, и их, в отличие от полимерных тел, более или менее просто изменить путем соответствующей температурно-силовой обработки.

Процесс формирования полимера, особенно сетчатого, сопровождается не только изменением консистенции, но и фазовыми и агрегатными переходами. В результате, переход жидкость (мономер, олигомер) → твердое (эластичное) полимерное тело вследствие особенностей фазового разделения приводит к образованию структур с разной морфологией, например, с разным распределением фазовых включений по размерам и составу. Поэтому свойства полимера будут зависеть от морфологического строения на *дисперсно-коллоидном* уровне структурной организации, который во многом определяется режимом процесса формирования полимера [1, 6, 7, 9, 10].

Кардинальное структурное различие низко- и высокомолекулярных веществ заключается в том, что важнейшей характеристикой продуктов полимеризации является их *топологическое* строение [1, 10], при характеристике которого отвлекаются от конкретного химического строения макромолекул и полимеры рассматривают как набор нитей. Они могут быть различной длины с разным ММР, линейные или ветвящиеся, сложной циклической структуры вплоть до непрерывной (трехмерной) сетки. Этот уровень рассматривает структуру полимера как граф, имея в виду распределение цепей по длинам, узлов по числу и функциональности (разветвленности), циклов по размерам и т. д. — без конкретизации их химической природы. Условия проведения процесса существенным образом влияют на этот уровень структурной организации. Собственно, достаточно сложные низкомолекулярные вещества одинаковой хими-

ческой природы могут различаться топологически, но в этом случае обычно используют термин «изомерия».

К самому простому топологическому виду относятся линейные полимеры, единственной характеристикой которых является длина цепи. С позиций топологии столь же простыми объектами являются циклы. По-видимому, к топологической следует отнести такую характеристику сополимеров, как функцию распределения звеньев (безотносительно их химической природы) по цепи.

Архитектура разветвленных полимеров несравненно сложнее. Для их описания требуется определить характер ветвления, функциональность разветвляющих узлов, ММР ветвей и межузловых отрезков цепей.

Следующим по топологической сложности объектом являются сетчатые полимеры, архитектура которых также определяется химической природой и функциональностью реагентов, другими условиями синтеза. Характеристика топологической структуры сетчатого полимера представляет собой сложную проблему. Действительно, необходимо определить функцию распределения по длинам межузловых цепей, концентрацию и разветвленность химических узлов, долю подвешенных цепей. Еще Флори [11] указывал на то, что существенным архитектурным элементом сеток являются циклы. Однако нет надежных экспериментальных методов, дающих возможность измерения этих структурных параметров.

Постановка вопроса об архитектуре полимеров требует не только ее описания, но и обсуждения способов ее экспериментального определения. И если с первой стороны все более или менее ясно, то вторая — скорее проблематична, чем решена. Дело в том, что для некоторых структурных параметров разработаны физические методы количественной характеристики, для других — только качественная оценка. Но в основном устанавливаются корреляционные связи между особенностями структуры и свойствами, тогда как однозначного перехода от свойств к структуре в общем случае пока не найдено.

В первой части предлагаемой книги обсуждаются физические свойства полимеров, связанные с особенностями их топологической структуры и тем самым обосновывающие экспериментальные методы ее характеристики. Последовательно рассмотрены такие элементы архитектуры, как молекулярная масса, ММР, разветвленность и параметры структуры сетчатых полимеров. Хотя данные характеристики в той или иной степени оказывают влияние на все физические свойства полимеров, именно в неравновесных, релаксационных свойствах это влияние выражено в наибольшей степени. Это во многом объясняется тем, что различие между низкомолекулярными и высокомолекулярными телами проявляется в первую очередь в различии, как правило, на несколько порядков во временах различных релаксационных процессов.

Во второй части рассмотрены структура и свойства полимерных нанокомпозитов (НК), которые примерно с середины девяностых годов прошлого века стали привлекать пристальное внимание, свидетельством чему слу-

жат опубликованные монографии, в том числе на русском языке, и большое число обзоров литературы [12–14]. Среди статей, посвящённых полимерным НК, заметное место занимают композиты с эпоксидной матрицей — около 10% по числу публикаций, и с каждым годом выходит все больше статей. К тому же интерес к ним растёт во времени почти по экспоненте. Причинами включения в книгу данного раздела являются не только это внимание, обусловленное возможностью широчайших технических применений полимерных НК, но также новыми особенностями в закономерностях формирования матрицы, ее структуры и свойств композитов, связанными с наличием частиц наполнителя.

В отличие от обычных композитных материалов НК в качестве наполнителей содержат наночастицы (НЧ) различной природы: углеродные, минеральные и металлсодержащие. Среди первых наибольшее значение имеют нанотрубки (УНТ). Также используют графен, чаще всего в виде окиси, и фуллерен. Наиболее важным минеральным наполнителем является монтмориллонит (ММТ). Металлсодержащие НЧ или вводятся в полимерную матрицу непосредственно (главным образом, окиси и соли металлов), или синтезируются в формирующейся (*in situ*) или сформированной (*ex situ*) матрице (главным образом, металлсодержащие НЧ).

Применение НК обязано уникальным свойствам последних, которые обусловлены огромной удельной поверхностью и высокой поверхностной энергией НЧ. Нанометровые частицы, в отличие от микро- и более крупных включений, не выступают в качестве концентраторов напряжений, что способствует существенному повышению механических свойств НК. Прозрачность НК по сравнению с соответствующими полимерами не снижается, так как НЧ не рассеивают свет по причине их малого размера. В зависимости от типа НЧ, вводимых в полимерные материалы даже в низкой концентрации, НК приобретают замечательные химические (главным образом, каталитические), электрофизические и медикобиологические свойства, что открывает широкие возможности для их использования.

Наночастицы золота, серебра, меди, TiO_2 , ZnO , фуллерена, УНТ обладают эффективными антибактериальными свойствами. Поэтому содержащие их композиты могут быть использованы для микробиологического контроля и очистки воды, обеззараживания поверхностей, создания бактерицидных покрытий, защитных плёнок и т. п. Серебро проявляет противовоспалительные свойства, имеет противовирусную и противогрибковую способность. Его использование в виде НЧ (по сравнению с ионной формой) снижает клеточную токсичность, но не антибактериальную эффективность.

Диэлектрические и магнитные полимерные НК широко применяются в таких областях, как Фурье-спектроскопия, ЯМР, хранение информации, поглощение электромагнитного излучения и др. Эпоксидные НК не являются исключением. Роль НЧ проявляется в увеличении электрической прочности и выносливости напряжения, подавлении пространственного заряда и повышении устойчивости разряда диэлектрика. Так, при использовании встроенных плоских конденсаторов включение диэлектрической плёнки

между медными листами позволяет эффективно уменьшить количество монтажных устройств, что приводит не только к миниатюризации печатных плат и электропроводки, но и улучшает свойства устройств (например, способствует уменьшению электромагнитных помех и шумов переключения). Эпоксидные смолы часто применяются в противоизносных целях. Использование таких наполнителей, как окись графена или комплексы ММТ + SiO₂ и клуазит + TiO₂, даже при очень низком содержании снижает скорость износа почти на порядок.

**ЧАСТЬ I.
СТРУКТУРА И СВОЙСТВА
ПОЛИМЕРОВ**

ГЛАВА 1. ЛИНЕЙНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Исчерпывающей топологической характеристикой линейного гомополимера является функция молекулярно-массового распределения (ММР) — численная $n(M)$ или массовая $w(M)$ концентрация макромолекул с данной молекулярной массой M . На практике чаще пользуются не полной функцией ММР, а ее моментами, точнее, отношениями моментов, представляющими собой средние молекулярные массы.

$\lambda_0 = \int n(M)dM$ — нулевой момент, величина, пропорциональная общему числу (концентрации) макромолекул;

$\lambda_1 = \int Mn(M)dM$ — первый момент, пропорциональный массе (массовой концентрации) полимера;

$\lambda_2 = \int M^2n(M)dM$ — второй момент, и т. д.;

$\lambda_k = \int M^k n(M)dM$ — k -тый момент.

$\bar{M}_n = \lambda_1/\lambda_0$ — среднечисленная молекулярная масса, $\bar{M}_w = \lambda_2/\lambda_1$ — средневзвешенная (среднемассовая, или средневесовая) молекулярная масса, и, не столь часто используемая, $\bar{M}_z = \lambda_3/\lambda_2$ — Z -средняя молекулярная масса. И, наконец, в качестве характеристики ширины распределения используют индекс полидисперсности $\gamma = \bar{M}_w/\bar{M}_n$.

При наличии разнотипных звеньев структуру цепей характеризуют функцией распределения по размерам блоков однотипных звеньев. Если блоки невелики (в среднем, одно или несколько звеньев), то говорят о статистических сополимерах. В случае длинных последовательностей — о блок-сополимерах.

1. Молекулярная масса

1.1. Реологические свойства

По-видимому, исторически первым и до сих пор распространенным способом определения молекулярной массы M полимеров служит измерение характеристической вязкости $[\eta]$, связанной с M уравнением Mark — Kuhn — Houwink (МКН): $[\eta] = KM^a$, где величина показателя a зависит от качества используемого растворителя. Это обстоятельство обусловлено тем, что фактически характеристическую вязкость определяет объем клубка макромолекулы, так что не только величина, но и архитектура последней играет существенную роль.

Самой простой и широко известной особенностью линейных полимеров является связь между вязкостью расплава η и молекулярной массой M (обычно имеют в виду средневязкостную \bar{M}_v или среднемассовую \bar{M}_w молекулярную массу):

$$\eta = K\bar{M}^a, \quad (I.1)$$

где $a = 1$, если $M \leq M_c = 2M_e$, и $a = 3.5 \pm 0.2$ при $M > 2M_e$; M_e — молекулярная масса цепи между зацеплениями. Критический переход (M_c) связывают с нали-

чем в полимерных системах физической сетки зацеплений [6]. Следует заметить, что наличие равенства $M_c = 2M_e$ достаточно условно. Согласно [15] связь между M_e и M_c неоднозначна (рис. 1.1). Формула (1.1) представляет собой частный случай более общей зависимости: $\eta \propto [\eta]^v$ или $\eta \propto R^v$, где R — радиус клубка, показатель степени $v \approx 6 \div 7$. Справедливость этого соотношения была доказана для полимеров различного типа: линейных различной степени жесткости, циклических, звездообразных с различным числом ветвей, гребнеобразных; цепей со случайным распределением разветвлений (рис. 1.2). Таким образом, вязкость полимеров не зависит от их топологической структуры, если в качестве аргумента использовать размер клубка.

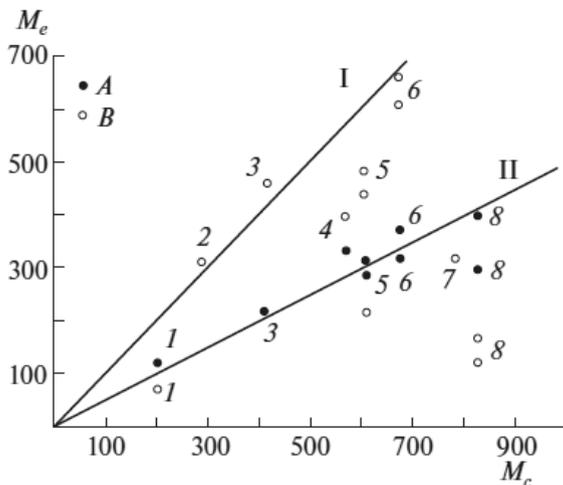


Рис. 1.1

Соотношение между M_e и M_c

- A — надежные данные, B — менее надежные данные, I — $M_e = M_c$, II — $2M_e = M_c$;
 1 — полиметилметакрилат, 2 — полиэтилен; 3 — полибутадиен, 4 — поливинилацетат;
 5 — полиизобутилен, 6 — полистирол; 7 — силикон, 8 — каучук. Данные [15]

Считается, что закономерности вязкого течения несшитых полимеров, а именно сильная зависимость наибольшей ньютоновской вязкости от концентрации и молекулярной массы (примерно в степени 5 и 3.4 соответственно) обусловлена наличием межцепных топологических узлов, или зацеплений (entanglements) [6]. Зацепления появляются в той области концентраций и молекулярных масс, где макромолекулярные клубки проникают друг в друга. Следовательно, необходимо различать, по крайней мере, две концентрационные области: при $c < c^*$ клубки диффундируют независимо друг от друга, при $c > c^*$ реализуется кооперативная поступательная диффузия цепей. Модель, описывающая процесс во втором случае, предполагает, что основную роль при этом играет рептакционный тип, т. е. перемещение вдоль собственной цепи, латеральное перемещение запрещено. Однако приведенные выше результаты по связи вязкости макромолекул различного топологического строения с гидродинамическим радиусом (рис. 1.2) противоречат этому представлению.

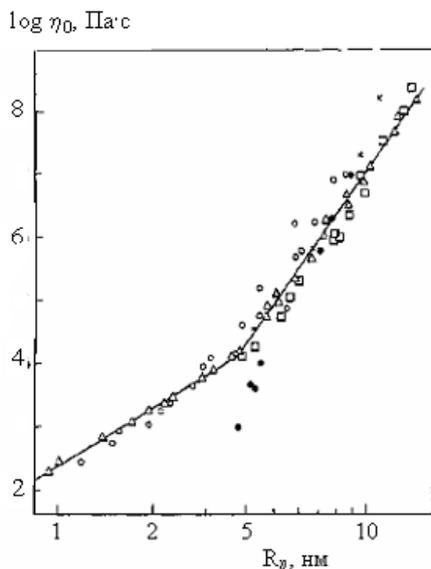


Рис. 1.2

Наибольшая ньютоновская вязкость η_0 полистиролов с различной топологической структурой при 443 K как функция гидродинамического радиуса R_h . Данные [16].

Δ — линейные, \circ — циклические полимеры, \square — 3-, 4- и 6-лучевые звезды, x — H-полимеры и \bullet — микрогели

При рассмотрении вопроса о концентрационной зависимости вязкости большое значение имеет характер изменения размеров клубка, ибо вязкость раствора макромолекул и их радиус связаны напрямую: $\eta \propto R_h^\nu$. Если коэффициент набухания клубка $\alpha = R_h/R_\theta$ зависит от качества растворителя, т. е. может быть как больше, так и меньше единицы, то в блоке $\alpha = 1$ [17]. О характере концентрационной зависимости α дает представление рисунок 1.3 [18]. Кривые демонстрируют наличие двух участков. Первый — где проявляется зависимость от качества растворителя, параметра $(1 - \theta/T) \cdot N$, и второй, на котором качество растворителя незаметно и размер клубка меняется монотонно по универсальному закону, который аппроксимируется формулой

$$\frac{V_c}{V_0} = (1 + \gamma c)^{-1}, \quad (1.2)$$

где V_0 и V_c — объем клубка при концентрациях $\rightarrow 0$ и c , коэффициент γ прямо пропорционален длине цепи, если N не больше 30, и $\gamma \propto N^{0.35}$ в случае более длинных цепей.

Соотношение (1.2) является следствием зависимости (1.3), установленной для разбавленных растворов [6]:

$$[\eta]_c = [\eta]_0 (1 - k[\eta]_0 c + \dots), \quad (1.3)$$

так как $[\eta]_0 \propto V$.

Равенство (1.3) может быть представлено как $dV = -kV^2 dc$, после интегрирования которого получаем (1.2), где $\gamma = kV_0$.

Справедливость соотношения (I.2) подтверждена экспериментами по влиянию концентрации полимерного раствора на вязкость полимера [10, глава 6]. Эти результаты, как и рассмотренные выше данные (рис. I.2) по вязкости полимеров различной архитектуры, дают основание для гипотезы об автономном поведении клубков при течении концентрированных растворов и расплавов полимеров.

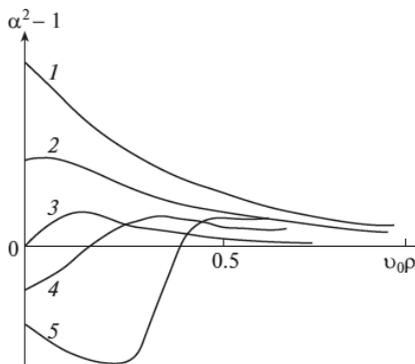


Рис. I.3

Зависимость коэффициента набухания клубка α от концентрации сегментов полимера ρ в растворе и температуры (качества растворителя). $(1 - \theta/T) \cdot N: > 0.75$ (1), 0.75 (2), 0 (3), -0.75 (4) и < -0.75 (5), где θ — температура Флори, N — длина цепи, v_0 — объем сегмента

В рамках этой гипотезы зависимость вязкости от концентрации можно описать следующим образом. При $c > c^*$ изменение концентрации раствора на dc дает приращение вязкости $d\eta = k[\eta]_c dc$, следовательно, закон изменения вязкости определяется уравнением

$$\frac{d \ln \eta}{dc} = k[\eta]_c. \quad (\text{I.4})$$

Если допустить, что в концентрированном растворе объем клубка не меняется (θ -размеры), то из (I.4) следует вывод об экспоненциальном росте вязкости с концентрацией. Но эксперимент свидетельствует, что изменение вязкости менее значительно, оно подчиняется степенному закону. Учет уравнения (I.2) для объема клубка приводит к выражению:

$$\left(\frac{\eta}{\eta^*}\right)^\beta = 1 + \beta[\eta]^*(c - c^*), \quad (\text{I.5})$$

где звездочкой отмечены характеристики раствора при критической концентрации c^* .

Оказалось [10, глава 6], что все изученные полимеры в некотором концентрационном интервале, ограниченном снизу величиной c^* , а сверху концентрацией, при которой формируются агрегаты, ведущие при дальнейшем концентрировании к стеклованию, подчиняются этому уравнению, причем $\beta = 0.125$ во всех случаях. В качестве примера на рисунке I.4 приведены кривые, построенные по данным работы [19] для раствора полидиметилсилоксана в силоксановом пентамере.

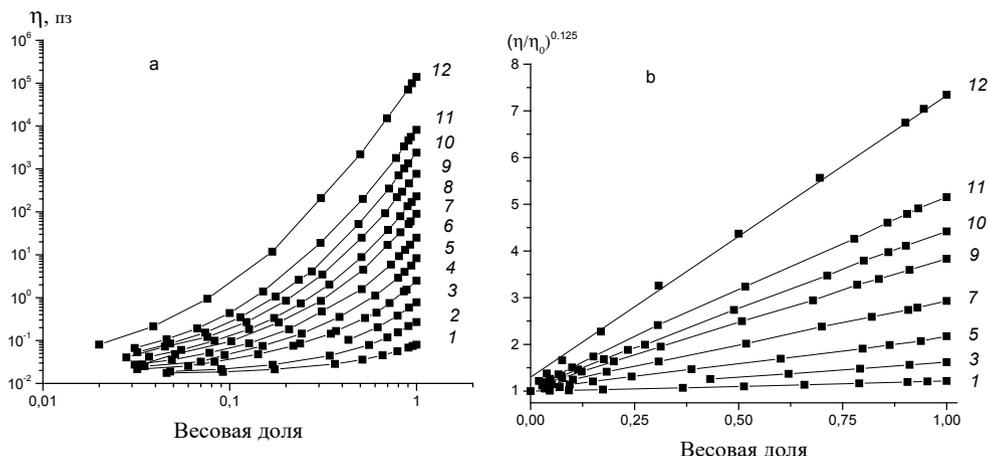


Рис. 1.4

Зависимость вязкости полидиметилсилоксана в пентамере силоксана от концентрации и молекулярной массы в двойных логарифмических (а) и координатах уравнения (1.5) (b).
 $M_v \times 10^3 = 1.15$ (1), 2.9 (2), 5.1 (3), 10.3 (4), 22 (5), 33.4 (6), 57 (7), 80.5 (8), 105 (9), 140 (10), 206 (11), 450 (12)

Как видно, в координатах уравнения (1.5) кривые спрямляются во всем концентрационном интервале благодаря тому, что стеклование отсутствует, с одной стороны, а с другой, в качестве растворителя использован энергетически близкий к полимеру олигомер. При этом тангенс угла наклона $([\eta]^* = ([\eta]_0))$ зависит от молекулярной массы полимера в соответствии с соотношением МКХ: $[\eta]^* = KM^a$ (рис. 1.5). Параметры соотношения приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1

Параметры соотношения МКХ

Полимер	$K \times 10^4$, дл/г	a
Полидиметилсилоксан	5.8	0.54
Полиизобутилен-кислол	9.7	0.50
Полиизобутилен-CCl ₄	–	0.53
Поливинилацетат	2.95	0.56
Поливинилхлорид	3.2	0.66
Поли-α-метилстирол	–	0.40

Рассмотренный материал позволяет заключить, что медленные процессы, в которых реализуется наибольшая ньютоновская вязкость, не связаны с наличием лабильной сетки, узлы которой, по-видимому, в этих условиях полностью релаксируют. Возможно, сетка может проявить себя при существенно бóльших молекулярных массах, по предположению, высказанному в [6], свыше $800M_c$, т. е. порядка десятков миллионов. С другой стороны, при возникновении долгоживущих энергетических узлов сетка обеспечит дополнительный рост вязкости (см. [10], глава 6).

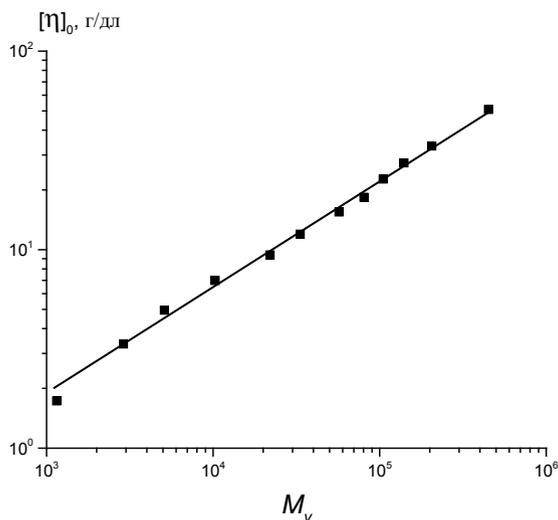


Рис. 1.5

Зависимость характеристической вязкости полидиметилсилоксана от вязкостной молекулярной массы

Как было показано Г. В. Виноградовым [20], кривые течения линейных монодисперсных полимеров имеют весьма характерный вид. При относительно низких скоростях сдвига $\dot{\gamma}$ (и, соответственно, напряжениях τ) течение носит ньютоновский характер, т. е. вязкость η_0 не зависит от скорости сдвига и $\eta_0 = KM^a$. Однако при достижении некоторой величины напряжения τ_c характер течения меняется. Наблюдается срыв течения или напряжение, и, соответственно, вязкость начинают падать с увеличением скорости сдвига, $\eta = \tau_c / \dot{\gamma}$. Значение τ_c не зависит от молекулярной массы полимера. В то же время скорость сдвига, которая соответствует критическому значению τ_c , может служить мерой молекулярной массы монодисперсных полимеров:

$$\dot{\gamma}_c(M) = \frac{\tau_c}{KM^a}. \quad (1.6)$$

Итак, вязкость не может служить однозначной характеристикой молекулярной массы полимера.

1.2. Релаксационные свойства

Температурная зависимость величины деформации ϵ линейных полимеров (метод ТМА) также позволяет выразить связь молекулярной массы с релаксационными свойствами. Как впервые было установлено В. А. Каргиным и Г. Л. Слонимским, температурная протяженность участка кривой между температурой стеклования T_c и температурой течения T_f , приблизительно параллельного оси температур (плато высокоэластичности $\Delta T = T_f - T_c$), и молекулярная масса связаны соотношением вида

$$\lg\left(\frac{M}{M_s}\right) \propto \frac{\Delta T}{C + \Delta T}, \quad (I.7)$$

где M_s — молекулярная масса сегмента цепи, C — константа.

Следует заметить, что определение величины ΔT встречает некоторые трудности, связанные с размытостью перехода от стеклообразного состояния к высокоэластическому и от высокоэластического — к течению расплава. Характер этих переходных областей зависит от ширины ММР. Справедливость формулы (I.7) для широкого круга полимеров была подтверждена в работах Ю. А. Ольхова и др. [21], где исследовали полимеры с узким ММР, благодаря чему удалось добиться резких переходов стекло — эластика и эластика — расплава. Зависимость (I.7) иллюстрирует рисунок I.6.

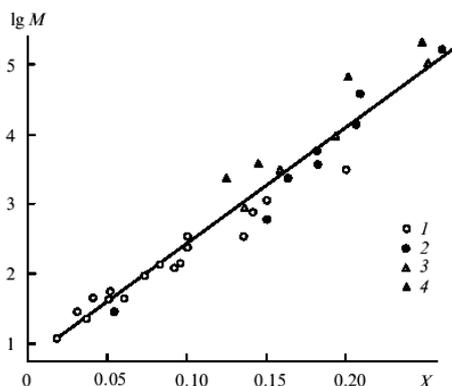


Рис. I.6

Корреляционная связь между температурным интервалом плато высокоэластичности и молекулярной массой полимера в координатах уравнения (I.7) (X — правая часть уравнения, $C = T_g$). Полимер: 1 — полибутadiен, 2 и 3 — полиуретан с $T_g = 215$ (2) и 250 К (3), 4 — полиакрилонитрил. Данные [21]

Временная и частотная зависимость модуля упругости также дает возможность связать релаксационные свойства полимеров с их молекулярной массой. Но прежде чем рассматривать эти вопросы, напомним общие понятия о релаксационном поведении и релаксационных спектрах (РС) полимеров [6].

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

Формально кинетику релаксационного процесса $g(t)$ можно представить в виде ряда экспонент:

$$g(t) = \sum_{i=1}^n h_i e^{-t/\tau_i}, \quad (I.8)$$

если весь процесс может быть выражен как сумма n независимых элементарных релаксационных переходов. Это выражение может быть получено также из рассмотрения режима релаксации напряжения $g(t)$ для обобщенной модели Д. К. Максвелла (J. C. Maxwell) [6].

В непрерывном случае

$$g(t) = \int_{\tau=0}^{\infty} h(\tau) e^{-t/\tau} d\tau. \quad (I.9)$$

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

$$g(t) = \int_{\tau=0}^{\infty} H(\tau) e^{-t/\tau} d \ln \tau. \quad (I.10)$$

Зависимость релаксационного процесса от частоты представляет собой Фурье-преобразование от выражения (I.9), а именно

$$G^*(\omega) = i\omega \int_0^{\infty} g(t) e^{-i\omega t} dt, \quad (I.11)$$

где ω — частота.

Как видно, между $G^*(\omega)$ и $g(t)$ существует взаимно однозначное соответствие, т. е. зная одну величину, можно получить вторую. Поскольку выражение (I.9), в свою очередь, является интегральным преобразованием Лапласа от спектра $h(\tau)^*$, такое же соответствие имеется и в этом случае. Сложность состоит в том, что экспериментально измеряемые величины $G^*(\omega)$ и $g(t)$ получаются, как правило, с ошибками, случайными (шум) или систематическими, и к тому же в ограниченном интервале времени и частоты. Интегральный оператор в правой части равенства (I.9) относится к числу сглаживающих, т. е. интенсивные возмущения функции $h(\tau)$ проявляются в значительно ослабленном виде в функции $g(t)$. Но это означает, что незначительные возмущения (ошибки) экспериментальных данных могут вносить существенную неопределенность в решение задачи о нахождении релаксационного спектра (РС) $h(\tau)$. Обрезание пределов интегрирования также служит источником искажения результатов обратного преобразования Лапласа и Фурье.

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

$$\begin{aligned} G^*(\omega) &= G'(\omega) + iG''(\omega), \\ G'(\omega) &= \int_{\tau=0}^{\infty} h(\tau) \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} d\tau, \\ G''(\omega) &= \int_{\tau=0}^{\infty} h(\tau) \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} d\tau, \end{aligned} \quad (I.12)$$

* Строго говоря, от функции $h(1/s)/s^2$, $s = \tau^{-1}$.

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

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{G''(\omega)}{G'(\omega)}, \quad (\text{I.13})$$

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

Зависимость комплексной проницаемости, определяемой дипольной релаксацией, в общем случае выражается следующим образом:

$$\chi(\omega) = \frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = 1 - i\omega \int_{t=0}^{\infty} \phi(t) e^{-i\omega t} dt, \quad (\text{I.14})$$

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

где χ — проницаемость, ε_0 и ε_∞ — диэлектрические константы при $\omega \ll 1$ и $\omega \gg 1$ соответственно, $\phi(t)$ — релаксационное ядро, которому часто придают вид функции Kohlrausch — Watts — Williams (KWW):

$$\phi(t) = A e^{-(t/\tau)^\beta}, \quad 0 < \beta < 1. \quad (\text{I.15})$$

Однако чаще пользуются формулой Havriliak — Negami (HN):

$$\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = \left(1 + (i\omega\tau)^\alpha\right)^{-\beta}. \quad (\text{I.16})$$

Параметры $0 < \alpha \leq 1$ и $0 < \beta \leq 1$ характеризуют ширину (α) и асимметрию (β) функции распределения по временам релаксации. Иногда в правой части стоит сумма из двух-трех членов. Функция HN сводится к уравнению Debye, при $\alpha = \beta = 1$, Cole — Davidson при $\alpha = 1$, $\beta \neq 1$ и Cole — Cole при $\alpha \neq 1$, $\beta = 1$.

Надо заметить, что диэлектрическим методом можно изучать релаксацию макромолекул как целого только в том случае, если фрагменты, обладающие дипольным моментом, расположены вдоль цепи, как, например, в *цис*-полиизопрене или в гетероцепных полимерах.

Для описания и классификации локальных релаксационных переходов Г. М. Бартеневым было введено представление о релаксационной спектроскопии, хотя «сама по себе релаксационная спектроскопия как специфический вариант кинетической спектроскопии ... находится еще в стадии становления и не все принципы ее к настоящему времени можно считать вполне строго обоснованными» [6, с. 297].

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

Наличие более или менее широкого спектра времен локальной релаксации обусловлено тем, что даже в простейших макромолекулах, таких как полиэтилен, полиэтиленоксид, полистирол, можно выделить целый набор релаксаторов. Колебательно-вращательные движения атомов, боковых групп, кренк-шафтные повороты различных внутрицепных групп атомов — все они характеризуются различными по величине временами. Усложнение молекулярной структуры естественным образом приводит к расширению РС.

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

Для описания релаксационных свойств полимерных цепей широко используют модель Рауза (P. E. Rouse) [6], впервые предложенную В. А. Каргиным и Г. Л. Слонимским (далее модель КСР). Цепь в этом представлении состоит из последовательно связанных элементов Максвелла.

$$O \underset{n}{\vee\vee\vee} O \underset{n-1}{\vee\vee\vee} \dots \underset{i}{O.x.x.x.\dots} \underset{2}{\vee\vee\vee} O \underset{1}{\vee\vee\vee} O \underset{1}{\vee\vee\vee} \rightarrow F$$

В схеме O — элемент трения и $\vee\vee\vee$ — упругий элемент звена, F — сила, выводящая систему из равновесия. Цифрами обозначены номера звеньев цепи.

Динамику такой n -звенной цепи описывает система дифференциально-разностных уравнений (I.17):

$$\begin{aligned} \zeta_1 \dot{x}_1 &= -x_1 + x_2, \\ \zeta_2 \dot{x}_2 &= x_1 - 2x_2 + x_3, \\ &\dots\dots\dots \\ \zeta_i \dot{x}_i &= x_{i-1} - 2x_i + x_{i+1}, \\ &\dots\dots\dots \\ \zeta_n \dot{x}_n &= x_{n-1} - x_n, \end{aligned} \tag{I.17}$$

где x_i — координата i -того звена, ζ_i — его коэффициент вязкого трения, отнесенный к модулю упругости связи между звеньями.

В модели КСР заложено равенство всех коэффициентов. Существенным для расчета модели явилось допущение о том, что число элементов достаточно велико. Поэтому дискретную систему дифференциально-разностных уравнений, описывающих перемещение звеньев, можно представить в непрерывном виде как одно уравнение в частных производных второго порядка.

$$\zeta \frac{\partial x_i}{\partial t} = \frac{\partial^2 x_i}{\partial i^2}. \quad (\text{I.17a})$$

Решение системы (I.17) приводит к следующим результатам (рис. I.7–I.10).

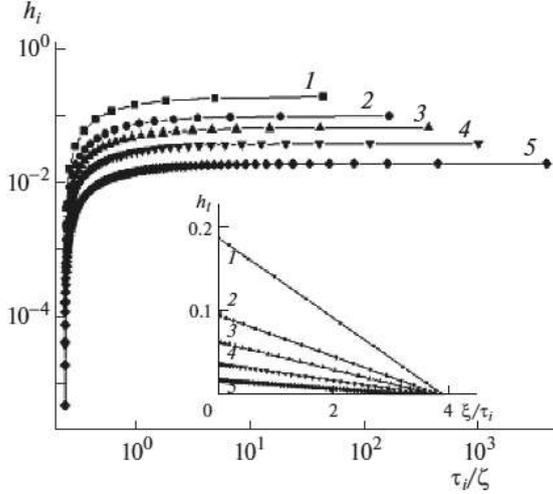


Рис. I.7

Вид РС полимерной цепи по модели КСР.
 $n = 10$ (1), 20 (2), 30 (3), 50 (4) и 100 (5)

Релаксационный процесс описывается спектром времен релаксации, состоящим из n членов, где n — число звеньев в цепи. Следовательно, уже наличие связности элементов приводит к возникновению РС. Вид РС, т. е. связь между величинами времени релаксации τ_i и предэкспоненциального множителя h_i , представлен на рисунке I.7. Как следует из графика на врезке, эта связь описывается формулой

$$h_i = \frac{b}{n} (\zeta \tau_n^{-1} - \zeta \tau_i^{-1}),$$

где b — численный коэффициент. С ростом n слагаемое $\zeta \tau_n^{-1} \rightarrow 4$.

Зависимость величины времени релаксации от номера моды представлена на рисунке I.8. Как видно, с увеличением длины цепи n все в большей степени проявляется квадратичная зависимость τ_i от i (пунктирная линия, рис. I.8a), так что в пределе можно считать, что $\tau_i \propto n^2/i^2$. Максимальное время релаксации $\tau_{\max} \equiv \tau_1 \propto n^2$.

Однако более точным является соотношение (рис. I.8b), являющееся решением уравнения (I.17a):

$$\zeta \tau_i^{-1} = 4 \sin^2 \left(\frac{\pi}{2} \frac{i}{n+1} \right).$$

Кривые релаксации напряжения во времени изображены на рисунке I.9.

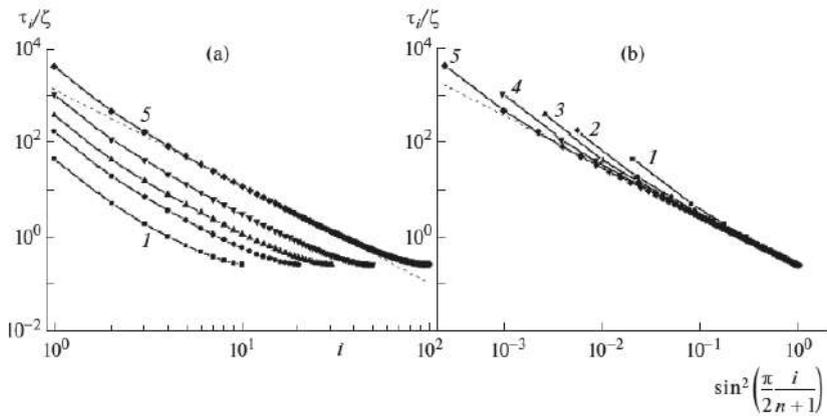


Рис. 1.8

Зависимость величины времени релаксации от номера моды. Обозначение, как на рисунке 1.7

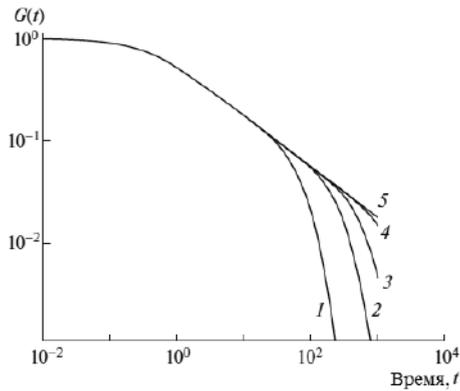


Рис. 1.9

Кривые релаксации напряжения во времени. Обозначение, как на рисунке 1.7

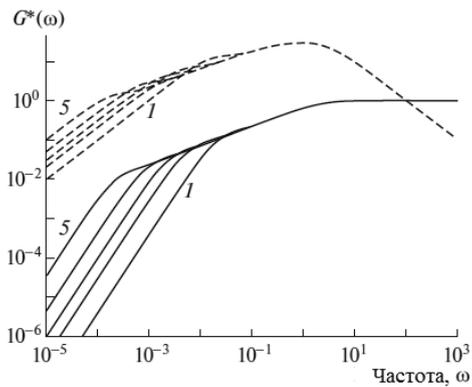


Рис. 1.10

Зависимость релаксационного модуля полимера от частоты.
 Сплошные кривые — действительная, пунктирные — мнимая компоненты.
 Последняя сдвинута вверх по ординате на 2 порядка

Кривые характеризуются наличием участка, обычно называемом плато высокоэластичности, на котором $G(t) \propto t^{-1/2}$. Его протяженность во времени пропорциональна n^2 , т. е. определяется величиной максимального времени релаксации. Зависимость релаксационного модуля полимера от частоты также характеризуется наличием плато высокоэластичности (рис. I.10). Его параметры те же самые: как действительный $G'(\omega)$, так и мнимый $G''(\omega)$ компоненты модуля пропорциональны $\omega^{1/2}$, а протяженность — n^2 . На терминальных участках кривых (низкие частоты) $G'(\omega) \propto \omega^2$, а $G''(\omega) \propto \omega$.

$$\text{Отношение } \frac{G'(\omega)}{\omega G''(\omega)} = \tau_{\max} \propto n^2.$$

В высокочастотной области $G'(\omega)$ принимает постоянное значение, а $G''(\omega)$ снижается. Это область релаксационного стеклования.

Конечно, модель КСР далека от того, чтобы количественно характеризовать реальные полимеры. Известно, что $\tau_{\max} \propto M^v$, причем для величины v даются различные значения. Обычно считают, что $v \approx 3.4$. Вместе с тем, анализ данных по механической и диэлектрической спектроскопии полистирола и *цис*-полиизопрена привел к заключению, что $v \approx 4$ (рис. I.11).

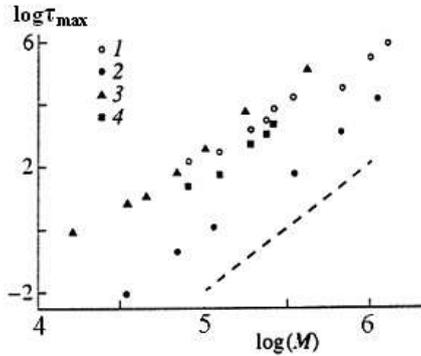


Рис. I.11

Зависимость максимального времени релаксации от молекулярной массы полистирола по различным данным. Пунктирная прямая выражает связь $\tau_{\max} \propto M^4$

Интересно отметить, что этой величиной характеризуется динамика *цис*-полиизопрена в матрице сетчатого полимера в том случае, когда длина цепи сетки меньше длины цепи полимера-«гостя».

В сущности, эта же зависимость, а именно, $\eta \propto M^{4.1}$, получена и для полиэтилена, поскольку вязкость и τ_{\max} пропорциональные величины.

Чувствительной к величине молекулярной массе линейных полимеров является спин-спиновая релаксация, измеряемая импульсным методом ЯМР. При достаточно высокой температуре ($T > T_g + 100$) спад свободной индукции $G(t)$ определяется выражением

$$G(t) = \int_1^N \int_0^{\pi/2} \{ [g(N, \theta, t) P(N) \sin \theta] d\theta \} dN, \quad (\text{I.18})$$

где N — число сегментов в цепи, θ — угол между вектором, соединяющим концы цепи, и направлением внешнего магнитного поля, $P(N)$ — численная функция ММР, $g(N, \theta, t) \approx \exp \left\{ -\omega_1^2 (3 \cos^2 \theta - 1)^2 t^2 \frac{\ln N}{N^2} \right\}$, ω_1 — второй момент линии спада свободной индукции, выраженный в единицах частоты.

Однако из-за того, что метод ЯМР высокочастотный, уравнение (I.18) выражает связь с макромолекулами, для которых $M < M_e$, молекулярной массы цепи между зацеплениями.

2. Молекулярно-массовое распределение

2.1. Прямые методы оценки ММР

Для определения ММР полимеров широко используют гель-проникающую (эксклюзивную) хроматографию [22]. Больших проблем не возникает, если исследуются линейные полимеры. Однако в случае полимеров со сложным топологическим строением этот метод ограниченно применим, поскольку деление осуществляется по объемам, а не по молекулярным массам. Гидродинамический радиус R_h полимерного клубка однозначно связан с его молекулярной массой M (в данном растворе) в случае линейных цепей. В то же время связь $R_h(M)$ топологически сложных макромолекул в значительной степени определяется их разветвленностью и прочими архитектурными особенностями [1].

Проведение процесса хроматографирования в адсорбционном и критическом режимах дает возможность делить макромолекулы при прочих равных условиях по числу и химической природе концевых групп. Таким образом, сочетание двух режимов позволяет характеризовать распределение макромолекул как по величине, так и по топологии.

Дополнительные возможности появляются при использовании комплексного детектирования, в частности, в дополнение к рефрактометрии применение методов мультитуплового светорассеяния и масс-спектрометрии. Однако для наиболее полного определения структуры полимерных продуктов следует использовать комплекс методов, дополнять хроматографию масс-спектрометрией и ЯМР.

В таблице I.2 [23] приведены результаты хроматографического анализа продукта поликонденсации 3,5-бис(бромметил)бензойной кислоты.

Таблица I.2

Сравнение эффективности оценки ММР методом ГПХ

Метод анализа	\bar{M}_n	\bar{M}_w / \bar{M}_n
Калибровка по полистиролу	12 400	2.93
Универсальная калибровка	12 000	5.31
Тройное детектирование*	28 300	1.97
Малоугловое (7°) светорассеяние	32 800	1.71

Примечание. *Индекс рефракции, вискозиметрия, светорассеяние при 90°.

Как видно, полученные данные весьма неопределенны. Анализ методом ЯМР ^1H и ^{13}C показал, что получен сверхразветвленный полимер (СРП)

с величиной степени разветвления $DB = 0.47$. Кроме того, как свидетельствуют данные масс-спектрометрии, имеется заметная доля циклических молекул, в основном димеров. Слабая чувствительность методов светорассеяния к низкомолекулярным фракциям привела к кажущемуся завышению молекулярной массы и понижению индекса полидисперсности (последние две строки в табл. I.2) Именно наличие спектра разветвленных и циклических молекул приводит к неоднозначности результатов ГПХ-анализа, к их зависимости от условий калибровки и детектирования. Ограниченность метода ГПХ показана и для жесткоцепных полимеров: величина молекулярной массы в этом случае завышается.

Масс-спектрометрия как способ определения молекулярной массы, а тем более ММР синтетических полимеров, имела весьма ограниченное применение из-за высокой вероятности процессов деструкции, вызванных пучком ионизирующего излучения. Эта проблема в последнее десятилетие была снята в результате использования «мягкой» ионизации в методе МАЛДИ — матрично-активированная лазерная десорбция/ионизация (от *англ.* MALDI, Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization), что позволило определять ММР высокомолекулярных соединений. Методику с успехом применяли для анализа топологической структуры циклических и звездообразных полимеров, дендримеров, СРП и «щеток». Пример определения молекулярной массы дендримеров приведен в таблице I.3 [24].

Таблица I.3

**Оценка молекулярной массы дендримеров на основе
3,5-дигидроксibenзилового спирта методом МАЛДИ-ТОФ**

Дендример	Молекулярная масса	
	Расчет	Эксперимент
G6	13 966.6	13 965.0
G5	6934.8	6933.9
G4	5621.0	5623.4
G3	2769.8	2769.6

Существо метода заключается в том, что анализируемый объект смешивается (сокристаллизуется) с матрицей, которая ионизируется под действием лазерного излучения. Возникшие ионы (преимущественно, катионы) взаимодействуют с макромолекулами, в свою очередь, ионизируя их, как правило, за счет образования комплексов.

Масс-спектрометр обычно снабжают время пролетным (ТОФ, TOF — time-of-flight) анализатором. Поскольку прибор регистрирует число заряженных макромолекул, по сравнению с хроматографией масс-спектрометрия показывает более высокую чувствительность по отношению к низкомолекулярной фракции и более низкую по отношению к высокомолекулярной фракции.

Эффективность нахождения концентрации макромолекул определенной молекулярной массы в системе с достаточно широким ММР в значительной степени зависит от мощности и длительности воздействия ионизирующего (лазерного) излучения, а также типа матрицы. В общем случае метод МАЛДИ-ТОФ не может считаться абсолютным для полимеров с широким ММР, хотя

для измерения узкого распределения нет никаких противопоказаний. В качестве примера в таблице I.4 приведены результаты сравнения измерения ММР полиметилметакрилата обоими методами [25].

Таблица I.4

Сравнение методов МАЛДИ-ТОФ и ГПХ для оценки ММР полиметилметакрилата

ММР	МАЛДИ-ТОФ		ГПХ	
	\bar{M}_n	\bar{M}_w / \bar{M}_n	\bar{M}_n	\bar{M}_w / \bar{M}_n
Узкое	2730	1.07	2450	1.09
Широкое	2980	1.31	4040	1.84

Именно с этим связано получившее распространение работы по сочетанию методов жидкостной хроматографии с МАЛДИ-ТОФ: первый метод используют для фракционирования образца, второй — для определения молекулярной массы фракционированного полимера.

2.2. Реологические свойства

Задача нахождения связи между ММР и реологическими свойствами полимеров имеет давнюю историю, однако до сих пор нет ее однозначного решения. Качественные зависимости более или менее установлены. Так, предполагается [20], что ММР учитывается вполне адекватно, если для вязкости использовать соотношение $\eta \propto \bar{M}_w^v$, где $v \approx 3.4$. Используются и более сложные формулы, учитывающие высокие моменты ММР. Например, для стационарной податливости J_e предлагаются следующие соотношения:

$$J_e \approx \frac{\bar{M}_{z+1} \cdot \bar{M}_z}{\bar{M}_w \cdot \bar{M}_n} \quad \text{или} \quad J_e \approx \left(\frac{\bar{M}_z}{\bar{M}_w} \right)^b,$$

где $b = 3.5 \div 3.7$.

Здесь $\bar{M}_n = \mu_1 / \mu_0$, $\bar{M}_z = \mu_3 / \mu_2$, $\bar{M}_{z+1} = \mu_4 / \mu_3$, $\mu_k = \sum_M \omega(M) M^{k-1}$ — k -тый

момент распределения, $\omega(M)$ — весовая доля фракции полимера, молекулярная масса которого равна M .

Полидисперсность полимера приводит к тому, что кривая течения меняет вид. Резкий излом в области критической величины напряжения τ_c исчезает, и наблюдается с ростом скорости сдвига плавный переход от постоянного к уменьшающемуся значению вязкости. Многочисленные попытки установления количественной связи между характером ММР и реологическим поведением полимера основываются, как правило, на предположении о наличии аддитивности вкладов в свойства каждой из фракций. Так, кривую течения полидисперсного полимера предложено описывать соотношением:

$$\eta(\dot{\gamma}) = K \left\{ \int_{\mu=0}^{M_c} \omega(\mu) \mu d\mu + M_c \int_{\mu=M_c}^{\infty} \omega(\mu) d\mu \right\}^a, \quad M_c = \left(\frac{\tau_c}{K \dot{\gamma}_c} \right)^{1/a}.$$

2.3. Релаксационные свойства

На кривых временной и частотной зависимости релаксационного модуля плато высокоэластичности становится зависящим от времени или частоты, причем эта зависимость тем более значительна, чем шире ММР.

Характер температурной зависимости деформации претерпевает принципиально такие же изменения при расширении ММР, а именно, переход от высокоэластического состояния к течению становится тем менее резким, чем шире ММР полимера (рис. I.12).

Возможность установления связи между характером термомеханической кривой и ММР полимера обсуждалась Аскадским [4], хотя вывод был достаточно пессимистический. Однако опыт [21] показал, что корреляция существует, и ею можно воспользоваться. Принцип аддитивности в этом случае выражается следующим образом:

$$J_T = J_0 \{1 - \omega(M)\}^{-1},$$

$$\omega(M) = \int_M \varphi(M) \chi(T, M) dM,$$

где J_T и J_0 — податливость полидисперсного полимера и гипотетического полимера с бесконечно большой молекулярной массой (нулевая линия), $\varphi(M)$ — дифференциальная и $\omega(M)$ — интегральная функции ММР, χ — единичная функция Хевисайда:

$$\chi(T, M) = \begin{cases} 0, & \text{при } T < T_{f,M} \\ 1, & \text{при } T \geq T_{f,M} \end{cases},$$

$T_{f,M}$ — температура перехода от высокоэластического состояния к течению фракции полимера с молекулярной массой, равной M .

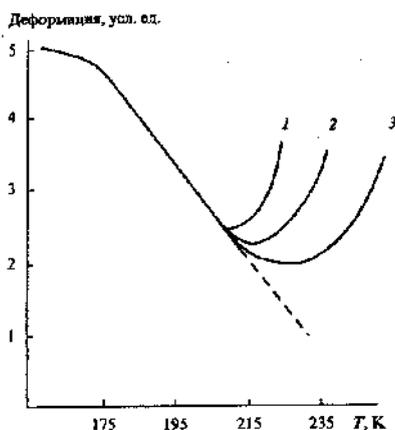


Рис. I.12

Влияние полидисперсности полимера на вид термомеханической кривой.

$$M_w/M_n: 1.24 (1), 3.50 (2), 9.50 (3), M_n = 1.45 \cdot 10^5$$

На рисунке I.13a приведены интегральные функции ММР, полученные методами ГПХ (кривая) и термомеханики (точки) для аморфного полипропиле-

на [26]. Совпадение результатов, полученных этими методами, очевидно. На рисунке I.13б показана связь между молекулярной массой макромолекул и температурой их течения. Динамическая теория полимеров, в основе которой лежит модель фиксированной трубки, предсказывает [6], что релаксационный модуль бидисперсной смеси является средневзвешенным значением релаксационных модулей компонентов. Уточнение модели приводит к существенно более сложным соотношениям.

Обобщение различных подходов, как теоретических, так и экспериментальных, привело к выводу о том, что релаксацию напряжения $G(t)$ можно выразить как

$$G(t) = G_N^0 \left\{ \int_{\ln M_e}^{\infty} G^{1/\beta}(t, M) \omega(M) d \ln M \right\}^{\beta},$$

где $G(t, M)$ — функция, описывающая релаксационное поведение фракции полимера, молекулярная масса которого равна M , параметр β характеризует правило смешения, т. е. попытки эмпирически учесть взаимное влияние макромолекул, различающихся своим размером.

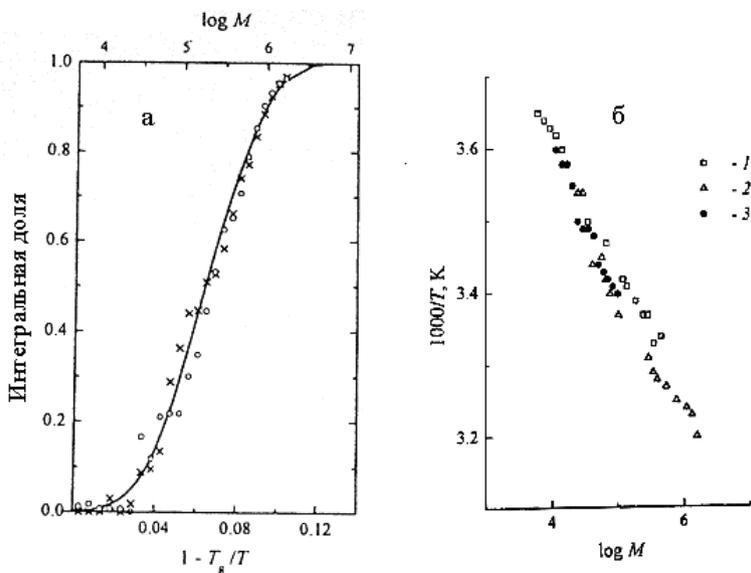


Рис. I.13

а — интегральные функции ММР, полученные методами ГПХ (кривая) и термомеханики (точки) для аморфного полипропилена, *б* — связь между молекулярной массой макромолекул и температурой их течения [117]. $M_w \times 10^{-3}$: 52 (1), 180 (2) и 330 (3)

Именно это обстоятельство определяет возможность использовать принцип аддитивности. Однако нет единого мнения по поводу наличия такого взаимного влияния или его проявления в релаксационных свойствах полидисперсных полимерах. С одной стороны, нельзя отрицать существование сильного межцепного взаимодействия в полимерных системах, нашедшего свое отражение в концепции зацеплений [6] или сетки физических узлов [27, 28].

Ряд экспериментов указывает на то, что наибольшее время релаксации зависит от состава бидисперсных смесей полимеров. С другой стороны, высказывается предположение, что, несмотря на наличие такого взаимодействия, можно пренебречь его влиянием на медленные релаксационные процессы. Подтверждением этого тезиса могут служить результаты работ, в которых методом ИК дихроизма изучали релаксацию ориентации в бидисперсных смесях полиэтилен-пропилена, состоящих из монодисперсных фракций с молекулярными массами $M_S = 5.3 \times 10^4$, $M_M = 1.25 \times 10^5$, $M_L = 3.7 \times 10^5$. Было показано, что эффективное наибольшее время релаксации длинных цепей практически не зависит от состава системы (рис. I.14).

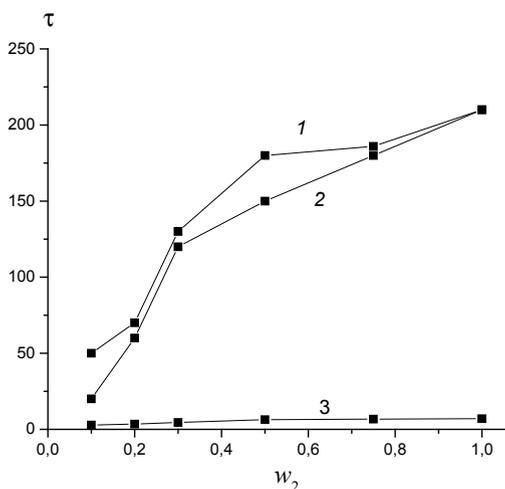


Рис. I.14

Зависимость времени релаксации ориентации τ длинных цепей от их объемной доли w_2 в бидисперсных смесях: $M_L + M_M$ (1), $M_L + M_S$ (2), $M_M + M_S$ (3). $M_S = 5.3 \times 10^4$, $M_M = 1.25 \times 10^5$, $M_L = 3.7 \times 10^5$. Данные работы [29]

Как видно, наличие более коротких цепей слабо сказывается на релаксации длинных (кривые 1, 2), если концентрация последних не слишком мала. Вместе с тем, времена релаксации цепей с небольшой длиной отличаются существенно (кривые 1 и 2 по сравнению с 3).

Очевидно, что понятие «низкомолекулярный» компонент бидисперсной смеси весьма условно. По-видимому, при некоторых обстоятельствах следует рассматривать последний как растворитель, т. е. фактор, кардинально снижающий концентрацию узлов физической сетки (зацеплений). Считается, что условием реализации этих обстоятельств является неравенство $M_L M_e^2 / M_S^3 < 0.1$.

Изучению связи между характером диэлектрической релаксации и ММР посвящено сравнительно немного работ, что объясняется, по-видимому, ограниченностью числа объектов — полимеров, относящихся по определению В. Штокмайера к А-типу, т. е. в которых звенья, несущие диполи, расположены вдоль основной цепи. Исследование, главным образом, бидисперсных смесей *цис*-полиизопрена показало, что относительно проявления ММР нет принципи-

альной разницы между диэлектрической и механической релаксации: $\frac{\epsilon''(\omega)}{\Delta\epsilon} \approx \frac{G''(\omega)}{G_N^0}$, хотя механизмы несколько различны. Первая определяется ориентационной корреляцией i -того и j -того сегментов в различные моменты времени, тогда как вторая — ориентационной анизотропией сегмента.

Полидисперсность полимера сказывается на форме кривой спада свободной индукции, однако в той мере, насколько длину цепей ограничивает величина M_e .

ГЛАВА 2. РАЗВЕТВЛЕННЫЕ ПОЛИМЕРЫ

В литературе обычно различают следующие топологические типы разветвленных полимеров.

1. **Цепи со случайно расположенными ветвями**, причем это может быть как редкое, так и сильное ветвление. Их характеризуют числом ветвлений на цепь или на определенную длину цепи и средней молекулярной массой ветви — M_b . В сущности, таким образом разветвленные макромолекулы представляют собой нерегулярное дерево Кейли (НРДК). Их структуру определяет кинетика процесса образования.

2. **Гребни**. Боковые ветви, присоединенные к основной цепи более или менее регулярно, могут быть достаточно длинными. Обычно функциональность узловых точек $f = 3$. Однако встречаются гребнеобразные макромолекулы, где $f = 4$ и $f = 6$. Полимерные молекулы с часто расположенными боковыми ветвями рассматривают как одномерные, или цилиндрические, щетки.

В большинстве случаев основная и боковые цепи отличны по своей химической структуре.

3. **Звезды**. Их характеризуют числом ветвей (лучей), исходящих из одного центра, f , и молекулярной массой ветвей, M_a (от слова «arm»). При этом обычно полагают, что все ветви имеют одинаковую длину. Вместе с тем, разработаны синтетические методы получения асимметрических звезд с лучами, различающимися по длине цепи или по химической структуре. Последние называются миктолучевыми (miktoarms, от слова $\mu\kappa\tau\omicron\zeta$ — смесь). Асимметричные 3-лучевые звезды иногда называют T -полимерами (две ветви коротких, одна длинная) и Y -полимерами (одна короткая, две длинных).

4. **H -полимеры**. Под этим термином подразумевают цепи, к обоим концам которых присоединено по две ветви равной длины. Для их характеристики достаточно иметь две величины: молекулярную массу основной цепи, M_c , и ветви, M_b .

5. **Рот-рот-полимеры**. По структуре они аналогичны H -полимерам с той разницей, что ветвей больше двух. Поэтому в этом случае добавляется еще один структурный параметр: f — число ветвей, присоединенных к каждому из концов цепи.



Рот-рот-полимер

Дендример

6. **Дендримеры**. Эти полимеры имеют структуру звезд. Однако ветви, исходящие из центра, представляют собой первое поколение. Они ветвятся по концам, генерируя второе поколение ветвей, те, в свою очередь, ветвясь по концам, генерируют третье поколение и так далее. Если первое поколение состоит из f_0 ветвей, а каждая узловая точка порождает f ветвей в последующем

поколении, то суммарное число ветвей в k -том поколении составит $p_k = f_0^{k-1}$. Общее же число ветвей в макромолекуле, состоящей из G поколений,

$$P_G = \sum_{k=1}^G p_k = f_0 \frac{f_0^G - 1}{f_0 - 1}.$$

7. **Сверх(гипер)разветвленные полимеры (СРП).** Объекты из предыдущего пункта представляют собой СРП. Однако за ними закрепилось название дендримеры, поэтому под СРП обычно понимают древовидные макромолекулы нерегулярного строения, НРДК, получаемые с использованием традиционных методов полимеризации или поликонденсации. Поскольку структура СРП, в отличие от дендримеров, однозначно не определена, судить о ней а priori следует исходя из особенностей механизма образования.

Для топологической характеристики СРП используют так называемый параметр Фрея, или степень ветвления (DB), равный нулю для линейных полимеров и единице для идеальных дендримеров. В общем случае, включающем разнообразные способы синтеза, $DB = 2d/(2d + l)$, где d и l — число разветвляющихся и линейных звеньев в макромолекуле. При этом $d = t - 1$, где t число конечных звеньев.

2.1. ЯМР тонкого разрешения

ЯМР тонкого разрешения позволяет определять многие детали топологической структуры [30]. Этим методом решается вопрос о структуре сополимеров — распределении звеньев по цепи. При помощи ЯМР ^{13}C измеряют степень ветвления. Пример, представленный на рисунке I.15 [31], демонстрирует возможности метода.

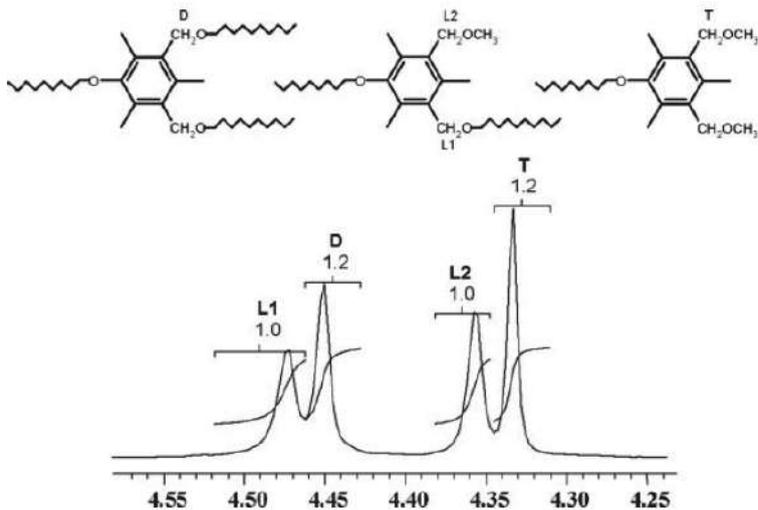


Рис. I.15

^1H ЯМР-спектр СРП на основе 3,5-бис(метоксиметил)-2,4,6-триметилфенола, снятый в дейтеробензоле. $M = 51\ 100$. Данные работы [31]

Оценка концентрации структурных элементов СРП — узловых *D*-, линейных *L*- и концевых *T*-звеньев — позволяет вычислить параметр разветвленности *DB*.

Техника ЯМР-спектрального анализа дает возможность получать более детальную информацию. По изменению содержания диад *DD*, *DL*, *DT*, *LL*, *LT*, *TT* в процессе поликонденсации мономера типа *AB*₂ можно рассчитать все кинетические константы, причем также с использованием спектров на ¹³C, ²⁹Si, ¹⁹F, ³¹P.

Сопоставление данных, полученных при помощи ЯМР и другими методами, дает возможность выявить некоторые детали структуры. Так, например, А. Burgath, А. Sunder и Н. Frey, пользуясь ¹H ЯМР-спектроскопией и осмометрией, нашли, что при получении СРП путем поликонденсации 2,2-бис-(гидрокси-метил)-пропионовой кислоты в присутствии 1,1,1-трис(гидрокси-метил)-пропана значительный вклад вносит реакция циклизации.

2.2. Реологические свойства

Как было выше сказано, вязкость полимеров описывается зависимостью: $\eta \propto [\eta]^v$ или $\eta \propto R^v$. Справедливость этого соотношения была показана экспериментально для полимеров различного типа: линейных различной степени жесткости, циклических, звездообразных с различным числом ветвей, H-типа, гребнеобразных, цепей со случайным распределением разветвлений [16], рисунок I.2. Таким образом, вязкость полимеров не зависит от их топологической структуры, если в качестве аргумента использовать размер клубка. Однако последняя величина весьма чувствительна к строению цепи: при равной молекулярной массе среднеквадратичный радиус клубка тем меньше, чем выше разветвленность макромолекулы.

Согласно расчетам В. Zimm и W. Stockmayer [32], фактор сжатия *g* (отношение величин характеристической вязкости звездообразного и линейного полимеров с равной молекулярной массой при θ -условиях) случайно ветвящихся цепей зависит от числа ветвей и функциональности разветвляющих узлов (табл. I.5).

Таблица I.5

Фактор Зимма *g* для случайно разветвленных макромолекул

Разветвляющие звенья		<i>g</i>	
Число	Функциональность	Фиксированная длина цепи	Случайное распредел. по длинам
1	3	0.778	0.900
	4	0.625	0.800
	8	0.344	0.533
2	3	0.712	0.829
	4	0.525	0.690
3	3	0.668	0.774
	4	0.496	0.618

Разветвляющие звенья		g	
Число	Функциональность	Фиксированная длина цепи	Случайное распредел. по длинам
4	$3n$		0.729
	$3i$		0.709
	$3e$		0.728
	$4e$		0.567
5	$3n$		0.698
	$3i$		0.672
	$3e$		0.693
	$4e$		0.525
6	$3e$		0.663
	$4e$		0.493
7	$3e$		0.637
15	$3e$		0.504
	$4e$		0.345
50	$3e$		0.318

Примечание. n — «нормальная» форма, i — «изо»-форма, e — равновесная смесь.

В таблице I.6 приведена величина g для f -функциональных звезд.

Вместе с тем, имеются указания на то, что существенное изменение размеров клубка звезд наблюдается только в интервале числа ветвей от 2 до 6, практически не меняясь при увеличении $f > 8$. Это относится также и к звездам с полидисперсным распределением ветвей по длинам.

Таблица I.6

Фактор Зимма g для f -функциональных звезд

Полимер	Растворитель	$T, ^\circ\text{C}$	f	g
Полистирол	Циклогексан	35	3	0.78
			4	0.63
			5	0.46
			12	0.275
Полибутадиен	Диоксан	26.5	32	0.151
			64	0.092
			270	0.06
Полиизопрен	Диоксан	34	4	0.65
			6	0.46
Политетрагидрофуран	ТГФ	25	3	0.81
			6	0.64

В работе N. Hadjichristidis и др. [33] были синтезированы разветвленные макромолекулы полиэтилена и определена их топологическая структура: 3-лучевые звезды A_2B -типа (T -полимеры), рот-рот- и гребнеобразные полимеры. Было показано, что с хорошей точностью выполняются следующие зависимости.

Для звезд:

$$g = 1 - \frac{6s}{(s+2)^3} = 1 - \frac{3}{2}\mu(1-\mu)^2,$$

где s — отношение молекулярных масс лучей M_A/M_B , $\mu = M_A/M$, M — молекулярная масса полимера.

Как видно, зависимость $g(\mu)$ выражается кривой с минимумом, причем минимальное значение $g = 7/9$ относится к звезде с равными лучами. При $\mu=0$ и $\mu = 1$ $g = 1$, так как в обоих случаях получается линейная цепь.

Для рот-рот-полимеров:

$$g = \mu^3 + 3\mu^2(1-\mu) + \frac{3}{2}\left(\frac{f+1}{f}\right)\mu(1-\mu)^2 + \frac{3f-1}{2f^2}(1-\mu)^3,$$

где μ — M_0/M (M_0 — молекулярная масса основной цепи), f — функциональность разветвляющей точки.

Для гребнеобразного полимера:

$$g = \mu^3 + \frac{2p+1}{p+1}\mu^2(1-\mu) + \frac{p+2}{p}\mu(1-\mu)^2 + \frac{3p-2}{p^2}(1-\mu)^3,$$

где μ — M_0/M , p — число боковых ветвей.

В двух последних случаях зависимости $g(\mu)$ представляют собой монотонные кривые, стремящиеся к единице при $\mu \rightarrow 1$, и к выражениям

$$g = \frac{3f-1}{2f^2} \text{ и } g = \frac{3p-2}{p^2}$$

при $\mu \rightarrow 0$, т. е. когда основная масса полимера сосредоточена в ветвях.

На рисунке I.16 [33] сопоставлены вычисленные и измеренные значения параметра g . Как видно, определенное соответствие имеется.

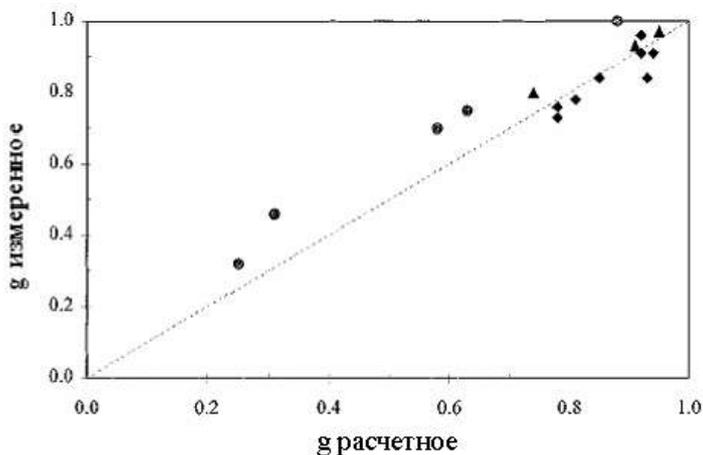


Рис. I.16

Сравнение экспериментальных и расчетных значений параметра g .

◆ — звезды, ▲ — рот-рот-полимеры, ● — гребни. Данные [33]

Следует заметить, что для гребнеобразных полимеров на основе полистирола и поли-*p*-метилстирола последнее из указанных выражений оказалось неприменимым. К тому же попросту отсутствуют данные, на основании которых можно было бы судить о влиянии характера распределения макромолекул по

степени ветвления на этот параметр. Следует также учитывать, что важным, если не определяющим, фактором в этом отношении является ММР.

Вязкость дендримеров и СРП подчиняется простому закону:

$$\lg R_h = \lg K + bG,$$

где R_h — гидродинамический радиус*, G — номер поколения**. Для дендримеров, срединные звенья которых имеют химическую структуру: $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(0)\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{N}<$, а концевые — карбоксильные группы, и СРП на основе 2,2-бис-(гидроксиметил)-пропионовой кислоты с концевыми гидроксильными группами, соответственно получено, что $K_{(\text{HM})} = 0.7737$ и 0.723 , $b = 0.111$ и 0.142 .

Размер цепи I_{AB} между узлами ветвления оказывает заметное влияние на размеры клубка и вязкость полимера. Так, например, установлена линейная зависимость $[\eta]$ и η_0 от I_{AB} для СРП, полученных сопеликонденсацией ароматических эфиримидов, мономеров типа AB_2 и AB .

Эллипсоидальная форма, присущая линейным макромолекулам, трансформируется в сферическую для симметричных звездообразных полимеров, причем параметр асферичности уменьшается с увеличением числа лучей. Вместе с тем, размер и форма клубка разветвленного полимера, соответственно, вязкость растворов и расплавов, небезразличны к химической природе концевых групп. За счет концевых групп дендримера уровень гидрофильно-гидрофобного взаимодействия меняет характеристическую вязкость полимера. Экспериментальным подтверждением этого служат результаты работы R. Scherrenberg и др. [34] (рис. I.17).

Наличие ветвей делает более слабой зависимость характеристической вязкости от молекулярной массы. Так, например, связь $[\eta]$ — M (тетрагидрофуран, 30°C) полистирола, обладающего различной топологической структурой (уравнение МКН), определяется следующими соотношениями:

$$[\eta] = 9.6 \times 10^{-5} M_w^{0.73} \text{ для линейного полимера,}$$

$$[\eta] = 1.42 \times 10^{-4} M_w^{0.68} \text{ для 8-лучевых звезд,}$$

$$[\eta] = 6.45 \times 10^{-4} M_w^{0.39} \text{ для полимера с числом лучей более 20.}$$

Еще более слабой зависимостью характеризуются дендримеры. Так, например, показано, что показатель степени в уравнении МКН для полимера на основе пропиленмина с диаминобутановым ядром равен 0.235, для полимера на основе полиамидамина — 0.05.

Теоретический анализ динамики дендримеров показал, что характеристическая вязкость линейно зависит от числа генераций (расчет проведен до 7 поколения). Аналогичная зависимость обнаружена и в случае СРП, полученного при поликонденсации 2,2'-бис-(гидроксиметил)-пропионовой кислоты с тетрафункциональным этоксилированным пентаэритритом в качестве центрального

* Обычно радиус клубка определяют по характеристической вязкости $R_h = (3[\eta]M_w / 10\pi N_A)^{1/3}$ или из экспериментов по самодиффузии $R_h = kT / (6\pi D\eta)$.

** Заметим, что в случае СРП номер поколения условное понятие, определяемое соотношением реагентов.

ядра. Ширина ММР СРП, в отличие от дендримеров, растет с номером поколения (рис. I.18).

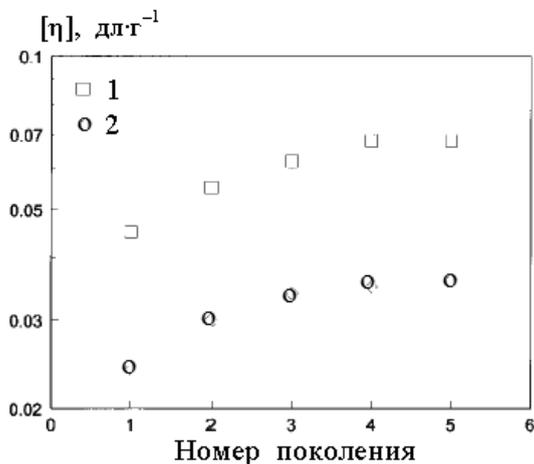


Рис. I.17

Зависимость характеристической вязкости от числа поколений дендримеров. Концевые группы: 1 — амин, 2 — циан. Данные [34]

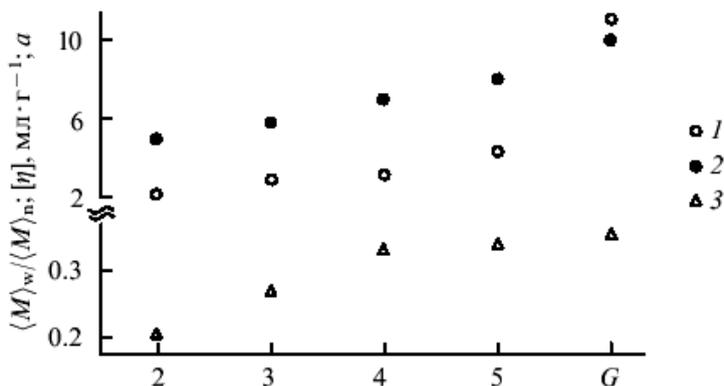


Рис. I.18

Зависимость параметров топологической структуры СРП от числа поколений: M_w/M_n (1), $[\eta]$ (2), a (3) — показатель степени в уравнении МКН

На рисунке также представлена зависимость характеристической вязкости от номера поколения и связь последней с молекулярной массой — показатель степени в уравнении МКН. Очевидно, что именно рост полидисперсности СРП приводит к увеличению последних двух характеристик. Вместе с тем, исследование структуры дендримеров путем компьютерного моделирования методом Монте Карло в варианте флуктуирующих связей показало, что гидродинамический радиус растет с числом поколений G почти линейно, тогда как аналогичная зависимость характеристической вязкости выражается кривой с максимумом (см. кривую 1 на рис. I.17, рис. I.19).

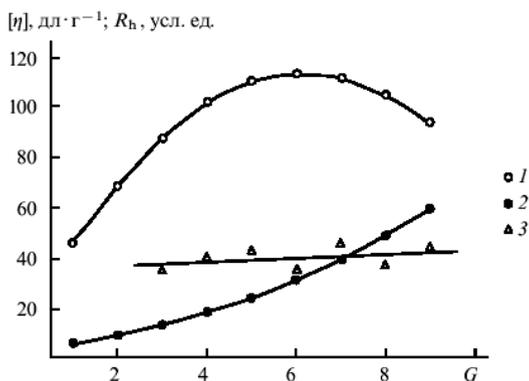


Рис. 1.19

Зависимость характеристик клубка дендримера от числа поколений: $[\eta]$ (1), R_h (2), $[\eta] \cdot 10^3$ (3). Данные работ [35] (1, 2) и [36] (3)

Эти результаты согласуются с данными эксперимента для дендримеров на основе 3,5-дигидроксibenзилового спирта с 1,1,1-трис-(4'-гидроксифенил)-этаном в качестве центрального ядра.

Немонотонный характер кривой $[\eta] = f(G)$ был обнаружен также в других работах. Однако имеются экспериментальные результаты, демонстрирующие отсутствие максимума на кривых зависимости $[\eta]$ от номера генерации. Примером могут служить данные для полибутилкарбосиланового дендримера, приведенные на рисунке 1.19 (прямая 3).

Физической причиной немонотонного характера этой закономерности является изменение фрактальной размерности макромолекулы, по мере роста числа генераций дендримера имеет место переход от полимерного к коллоидному поведению. Действительно, как видно из данных работы М. Mansfield [35], приведенных на рисунке 1.20, распределение плотности полимерных звеньев в объеме клубка с ростом G становится все более равномерным (исключая центральное ядро).

Анализ зависимости отношения радиуса вращения клубка R_g различных дендримеров к гидродинамическому радиусу R_h от числа генераций G , выполненный в работе Менсфилда (М. Mansfield) [35], показал, что эта величина меняется от 1.17, типичной для гауссовых цепей, до 0.77, характерной для твердой сферы. Иными словами, с увеличением размера растет средняя плотность звеньев макромолекулы.

Однако такой характер распределения плотности в значительной мере зависит от ряда факторов: степени межмолекулярного взаимодействия (ММВ) между ветвями, величины исключенного объема, гибкости ветвей. Для случаев, в которых экстремальная зависимость отсутствует, характерным является высокая плотность полимера и, как показано в работе Татариновой и др. [36], одинаковая для различных генераций. Другими словами, в этих случаях дендримеры любых изученных генераций ведут себя не как полимерные, а как коллоидные частицы.

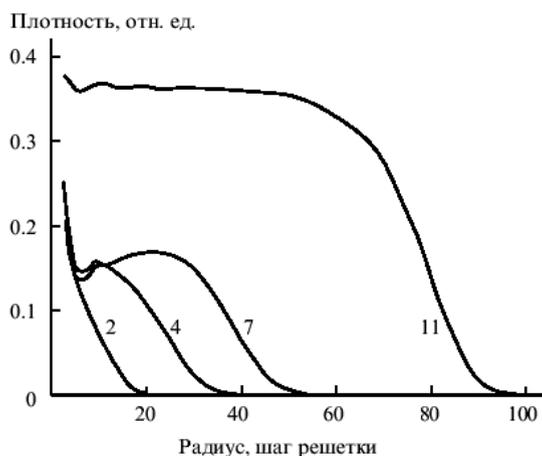


Рис. I.20

Распределение плотности звеньев в объеме клубка дендримеров. Числа поколений приведены на графике. Данные [35]

Что касается СРП, то наличие аналогичной закономерности для характеристической вязкости было показано методом компьютерного моделирования. Прямые экспериментальные свидетельства, по-видимому, отсутствуют.

Особенностью разветвленных цепей является сложное термореологическое поведение. Суть этого феномена заключается в том, что эффективная энергия активации вязкого течения разветвленных полимеров, в отличие от линейных, зависит от молекулярной массы, ММР и степени разветвленности. Предлагается даже использовать это свойство для констатации наличия слабой длинноцепочечной разветвленности, которую не удастся обнаружить другими методами. Так, например, показано, что температурная зависимость вязкости расплава полиэтилена низкой плотности, которому присуща длинноцепочечная разветвленность, является функцией ММР. При изменении индекса полидисперсности $\langle M \rangle_w / \langle M \rangle_n$ от 3.3 до 12.7 эффективная энергия активации течения E_a возрастает от 25.5 до 36.8 кДж/моль.

Аналогичные результаты получены в случае поликарбоната. Если температурная зависимость течения линейного поликарбоната определяется величиной $E_a = 109$ кДж/моль, то для разветвленного (~0.7 ветвлений/цепей) приблизительно с теми же значениями молекулярной массы и индекса полидисперсности $E_a = 121$ кДж/моль.

Экспериментально найдено, что E_a зависит от молекулярной массы и степени разветвленности L ($L < 1$ на 10^4 углеродных атомов цепи полиэтилена) $E_a \propto \bar{M}_w^2 L$. Если цепь полиэтилена имеет конфигурацию 3- и 4-лучевых симметричных и асимметричных звезд, а также H- и гребнеобразных (до 30 ветвей) полимеров, то $E_a \propto \lg \bar{M}_w$.

Господствующая в литературе точка зрения связывает этот феномен с размером клубка, полагая, что влияние температуры на вязкость будет опреде-

ляться не только температурной зависимостью коэффициента трения, но также температурным коэффициентом размера клубка:

$$\kappa = d \ln \langle r^2 \rangle / dT,$$

где $\langle r^2 \rangle$ — среднеквадратичный радиус инерции макромолекулы. Величина κ растет с увеличением степени разветвленности. Вследствие этого эффективная энергия активации вязкости также возрастает.

По-видимому, физическая природа термореологического явления не связана с топологическими свойствами клубка макромолекулы. Действительно, известно, что в блоке клубок макромолекул, в том числе и разветвленных, имеет θ -размеры и, в отличие от состояния в разбавленных растворах, температура оказывает слабое влияние на этот параметр. На концентрацию зацеплений температура также не может влиять, поскольку последние — не энергетические по своей природе. Зато в значительной степени зависят от температуры концентрация и время жизни узлов физической сетки [27], каковыми служат нематические кластеры [8]. В пользу этой гипотезы свидетельствует, например, тот факт, что термореологическое поведение характерно для полиэтилена, склонного к кристаллизации, а значит и к образованию нематических кластеров, но не для существенно аморфного полистирола. Таким образом, причину обсуждаемого явления скорее следует связывать не с зацеплениями, а с энергетической физической сеткой.

По характеристической вязкости слабо разветвленные цепи полиэтилена (число ветвей на 10^4 С-атомов основной цепи меньше единицы) не отличаются от линейных с той же молекулярной массой, а по вязкости превосходят. Например, показано, что в интервале степеней разветвленности L до 0.5 на 10^4 углеродных атомов $\eta \propto \exp\{5.6L\}$. Рост вязкости при увеличении степени ветвления отмечен и в случае полипропилена.

Вязкость полиэтилена зависит от молекулярной массы приблизительно экспоненциально, если цепь имеет конфигурацию 3- и 4-лучевых симметричных и асимметричных звезд, а также Н-полимера. В случае симметричных звезд также реализуется приблизительно закономерно $\eta \propto M_a^{6.5}$. Для асимметричных звезд аналогичной связи не обнаружено.

На примере 1,4-полиизопрена показано, что вязкость 3-лучевых звезд, в том числе асимметричных, зависит от молекулярной массы наибольшей ветви как $M^{5.9}$ (молекулярную массу ветвей варьировали от 7 до 43 M_a/M_e).

Для умеренно и сильно разветвленных макромолекул полиэтилена (число ветвей на 10^4 С-атомов основной цепи много больше единицы) $g < 1$. Поэтому их вязкость ниже по сравнению с линейными макромолекулами той же молекулярной массы. Такие же результаты получены в случае полипропилена (число ветвей от 0.8 до 7.8 на 10^4 С-атомов) и полиметилметакрилата (185 ветвей на 10^4 С-атомов). Вязкость при этом падает примерно в 50 раз в первом случае и более чем на два порядка во втором.

Динамическая теория рептации звездообразных цепей [37] приводит к соотношению (I.19):

$$\eta \propto \left(\frac{M_a}{M_e} \right)^b \cdot \exp\left(\nu \frac{M_a}{M_e} \right), \quad (\text{I.19})$$

где M_a — молекулярная масса ветви, b и ν — параметры модели.

Формула (I.19) отражает то обстоятельство, что отношение радиусов клубка звездообразной макромолекулы и ветви не зависит от числа ветвей при $f > 6$, причем указанная закономерность выполняется как для монодисперсного, так и для случайного распределения ветвей по длинам. Действительно, экспериментально было показано, что вязкость звездообразных полимеров не зависит от числа ветвей, если их число больше трех, но практически экспоненциально зависит от M_a [37].

На рисунке I.21 приведены соответствующие данные для монодисперсного звездообразного полиизопрена [38]. Как видно, число ветвей роли не играет, в области малых значений M_a (рис. I.21a) реализуется степенной закон с показателем степени, равным 2, в области больших значений M_a (рис. I.21b) — экспоненциальный закон, в соответствии с равенством (I.19).

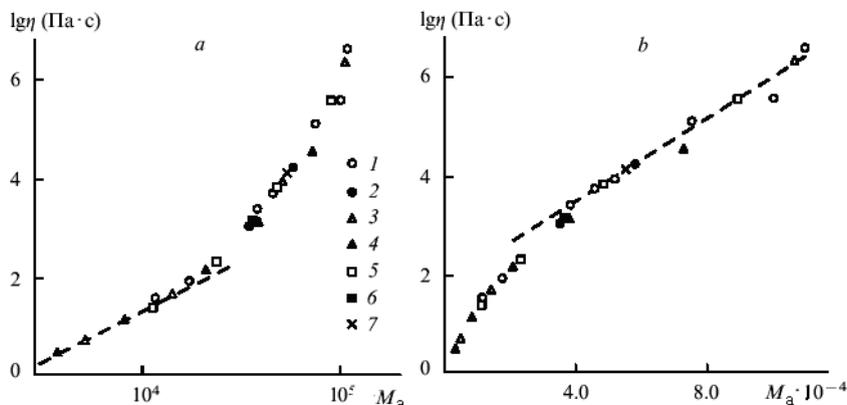


Рис. I.21

Зависимость вязкости расплава полипропилена от молекулярной массы луча в логарифмических (a) и полулогарифмических (b) координатах. Функциональность: 4 (1), 5 (2), 8 (3), 12 (4), 18 (5), 27 (6) и 33 (7). Данные [38]

Дендримеры с малым числом генераций, $G < 4$, по реологическим свойствам подобны звездообразным полимерам. Сферическая форма и довольно плотная упаковка дендримеров с высоким значением числа генераций приводят к тому, что их растворы и расплавы аналогичны коллоидным. Вязкость дендримеров на основе амидоamina зависит от молекулярной массы квадратично в случае низких значений G и линейно при высоких (G меняли от 1 до 7, M от $5 \cdot 10^2$ до $1.17 \cdot 10^5$). Так же ведут себя дендримеры на основе пропиленмина. Эту закономерность подтверждают данные компьютерного моделирования методом молекулярной динамики.

Поскольку топологическая структура СРП может варьировать в широких пределах, реологические характеристики столь же неоднозначны.

На рисунке I.22 представлена зависимость вязкости СРП, полученного сополиконденсацией мономеров типа АВ₂ — N-[3,5-ди-(*трет*-бутил-диметил-силокси)-фенил-4-фторфталимид] и типа АВ — N-[3-(*трет*-бутилдиметил-силокси)-фенил-4-фторфталимид] [39], от степени ветвления. Здесь же приведена кривая $[\eta] = f(DB)$. Снижение степени ветвления за счет увеличения доли линейных фрагментов в структуре сополимера ведет к экспоненциальному повышению объема клубка макромолекулы и, соответственно, вязкости расплава СРП. Вязкость сильно разветвленных полимеров также описывается формулой (I.19). Экспериментально было найдено, что в этом случае $0.5 \leq b \leq 2$, $\nu < 1$ (согласно теории [37], $b = 2$, $\nu = 15/8$).

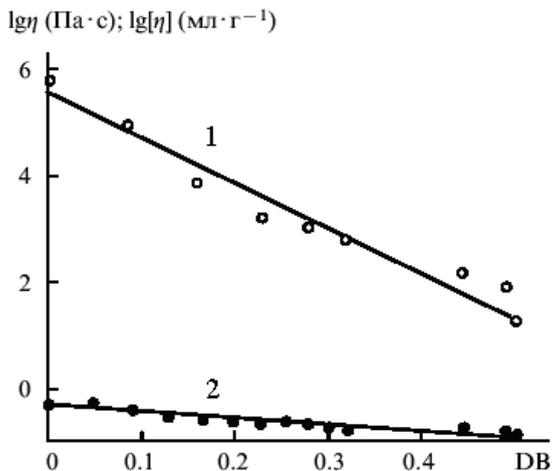


Рис. I.22

Зависимость вязкости расплава (1) и характеристической вязкости (2) от степени ветвления DB . Данные [39]

Зависимость вязкости растворов и расплавов разветвленных полимеров от условий деформирования, т. е. неньютоновский характер течения, как и в случае линейных, проявляется только при достижении достаточно больших размеров. Вместе с тем степень ветвления является важным фактором. Так, величина критической скорости сдвига $\dot{\gamma}_c$, определяющая начало области падения вязкости с ростом скорости сдвига $\dot{\gamma}$, растет с увеличением степени ветвления слабо разветвленного полиэтилена низкой плотности. Эти результаты подтверждены компьютерным моделированием методом молекулярной динамики. Аналогичные результаты получены для поликарбоната. При равной степени полимеризации звездообразные (от 3 до 6 лучей), гребнеобразные (от 4 до 8 ветвей) и Н-полимеры по сравнению с линейными характеризуются большим значением вязкости при высоких скоростях сдвига.

Вместе с тем величина разности нормальных напряжений больше у линейных полимеров. Разветвленные полимеры обладают высоким значением продольной вязкости. Для них является характерным рост вязкости во времени в процессе одноосного деформирования, причем тем более значительный, чем выше степень разветвления. Вместе с тем сильно разветвленный полиэтилен,

который получен с использованием комплексного катализатора Pd⁺диимин, проявляет ньютоновский характер течения.

Дендримеры проявляют те же свойства. При этом, чем меньше номер генерации G , тем больше $\dot{\gamma}_c$. При $G = 1$ снижения вязкости в исследованном интервале скоростей сдвига (примерно до $3 \times 10^2 \text{ c}^{-1}$) вообще не наблюдали. Обнаружен эффект падения вязкости с ростом молекулярной массы дендримеров на основе пропиленмина и СРП с химической структурой сложного эфира и эфирамида. При этом низкомолекулярные соединения ($\bar{M}_n < 4.3 \times 10^2$) демонстрируют ньютоновское течение, т. е. независимость вязкости от скорости сдвига. Так же ведут себя расплавы дендримера на основе 2-диметилпропионовой кислоты до 5 генерации включительно и дендримера на основе полиамидамина при низких температурах до $G = 6$. С повышением температуры появляется зависимость вязкости от скорости сдвига, причем с увеличением номера генерации температурный диапазон ньютоновского течения уменьшается: если для $G = 2$ этот характер сохраняется до 85°C , то для $G = 4$ — до 70°C , а для $G = 6$ уже при 40°C проявляется зависимость вязкости от скорости сдвига.

Закономерности реологии СРП зависят от их структуры: $\dot{\gamma}_c$ тем меньше, чем выше DB .

Важным фактором, влияющим не только на реологические свойства СРП, но даже на температуру стеклования, является химическая структура концевых групп, определяющая характер внутри- и межмолекулярного взаимодействия. Так, например, вязкости дендримеров на основе пропиленмина с концевыми нитрильными и аминогруппами различаются на порядок: по-видимому, следствием образования внутримолекулярных водородных связей в последнем случае является более компактная структура макромолекулы и, соответственно, более низкая вязкость. Течение расплава СРП на основе сложного полиэфира с концевыми гидроксильными группами проявляет ньютоновский характер, тогда как концентрированные растворы эфиримидных СРП показывают зависимость вязкости от скорости сдвига. При замещении концевых гидроксильных групп в СРП, полученного из 2,2-(гидроксиметил)-пропионовой кислоты, на сложноэфирную группу $-\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$ на 60% вязкость падает более, чем на два порядка. Показано, что характер течения дендримеров полиамидамина зависит от температуры: чем последняя выше, тем сильнее проявление неньютоновости. Очевидно, что этот феномен обусловлен снижением концентрации внутримолекулярных водородных связей и образованием лабильной сетки в результате межцепного ММВ: именно существенная разница в характере ММВ является причиной резкого падения вязкости расплавов 3-лучевых звездообразных полибутадиенов при замене концевых диметиламинных групп на полярные цвиттерионные в результате их взаимодействия с циклопропансульфоном.

2.3. Релаксационные свойства

Влияние особенностей топологического строения цепей на характер их релаксационного поведения в рамках модели КСР было рассмотрено В. А. Дубовицким и В. И. Иржаком [40]. С этой целью систему (I.17) обобщили

$$\zeta_i \dot{x}_i = \sum_j p_{ij} (x_j - x_i), \quad i = 1, \dots, n, \quad (I.20)$$

где x_i обозначает векторную координату i -той частицы в несущем пространстве R^d размерности d , ζ_i — коэффициент трения, p_{ij} — модуль упругости, причем $p_{ij} = p_{ji} \geq 0$; $i = 1, \dots, n$; $j = 1, \dots, n$. Коэффициентам трения отдельных узлов в модели (I.20) можно приписывать бесконечные значения $\zeta_i = \infty$. Для таких узлов $\dot{x}_i = 0$, т. е. узлы с бесконечно большим трением закреплены.

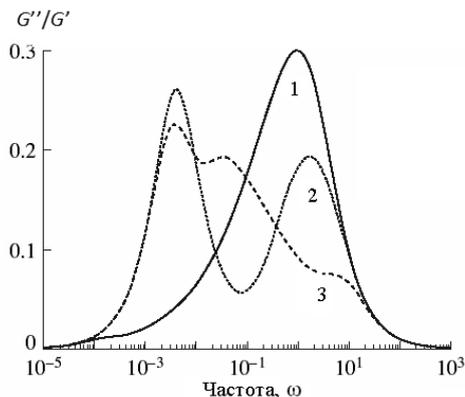


Рис. I.23

Кривые релаксации напряжения G''/G' линейной цепи, звезды и дендримера с равной молекулярной массой. Линейная цепь $n = 128$ (1), симметричная звезда $f = 6$, $n_a = 21$ (2) и дендример $G = 6, f = 2$ (3). Данные [40]

С системой (I.20) ассоциируется граф связей частиц: вершины i и j связаны, если $p_{ij} > 0$. Компоненты связности, на которые в общем случае расщепляется граф связей, естественно рассматривать как модельные макромолекулы, звенья которых суть вершины графа. Координата x_i узла в простейшем случае одномерного несущего пространства ($d = 1$) выражается числом, в более реалистичном варианте трехмерного пространства ($d = 3$) x — трехмерный вектор. Поскольку система (I.20) расщепляется на независимые подсистемы дифференциальных уравнений для связанных подграфов связей, достаточно далее изучать движение изолированной макромолекулы.

Очевидно, что в общем случае аналитическое решение системы (I.20) невозможно. Но она допускает эффективное полуаналитическое решение на основе матричной факторизации.

На рисунке I.23 представлены кривые частотной зависимости релаксации напряжения G''/G' линейной цепи, звезды и дендримера с равной молекулярной массой. Как видно, релаксационный переход от стеклообразного состояния к высокоэластичному, отчетливо выраженный в случае линейной цепи (кривая 1), вырождается по мере усложнения архитектуры, но появляются новые пики в области низких частот, свидетельствуя об усложнении релаксационного процесса. Вместе с тем, число мод убывает: для линейной цепи 128, равное числу звеньев, для звезды 21, равное длине ветви, для дендримера 6, равное числу генераций.

Ниже (рис. I.24) приведены результаты анализа процесса релаксации напряжения для симметричных f -функциональных звезд. Релаксацию напряжения $G(t)$ изучали, мгновенно приложив силу к узловому или концевому звеньям через пружину, растянутая длина которой сокращается за счет смещения цепи. Поэтому функция $G(t)$ эквивалентна $x(t)$, т. е. решению уравнений (I.20) для звена, на которое непосредственно действует внешняя сила.

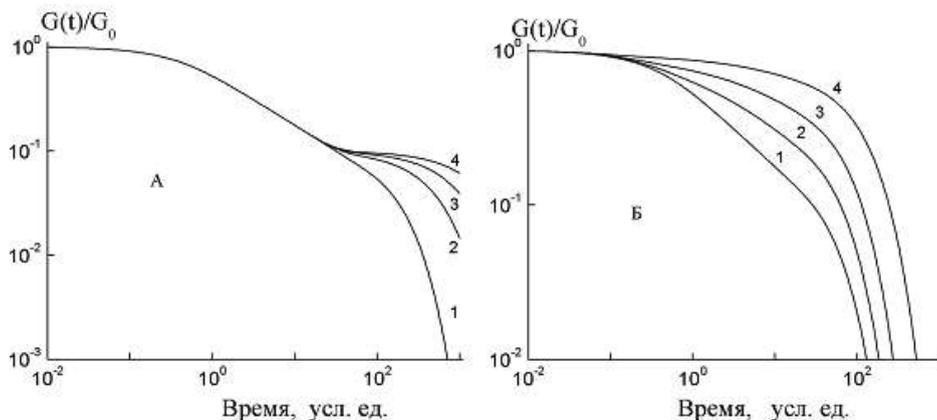


Рис. I.24

Релаксация напряжения симметричных f -функциональных звезд:

А. Сила приложена к концевому звену. $f=2$ (1), 6 (2), 12 (3) и 23 (4); Б. Сила действует на узловое звено. $f=1$ (1), 2 (2), 4 (3) и 10 (4)

Как показали расчеты, результаты которых приведены на рисунке I.24А (сила приложена к концевому звену) и I.24Б (сила действует на узловое звено), релаксация напряжения протекает по-разному. В первом случае четко проявляется режим раузовской релаксации $G(t) \propto t^{-1/2}$, продолжительность которого во времени определяется длиной ветви (n_a), к которой приложена сила, и соответствует обычному квадратичному закону. Увеличение функциональности приводит по завершению релаксации ветви к появлению нового процесса с выраженным плато. Однако показатель степени в зависимости $G(t)$ тем меньше, чем выше функциональность. Эта закономерность ярко проявляется во втором случае, когда сила приложена к узловому звену (рис. I.24Б).

На рисунке I.25 представлены кривые частотной зависимости релаксационного модуля. Раузовская релаксация и в этом случае проявляется аналогичным образом: для всех цепей, если сила действует на концевое звено (рис. I.25А), и только для линейной цепи, если сила приложена к узловому звену (кривая 1, рис. I.25Б). Переход в терминальную область сдвигается в сторону низких частот тем дальше, чем выше функциональность в обоих случаях, однако во втором (Б) этот сдвиг сопровождается, как видно на кривых $G''(\omega)$, вырождением перехода стекло-эластика.

Таковы особенности раузовской релаксации, т. е. в системах без учета межмолекулярного взаимодействия.

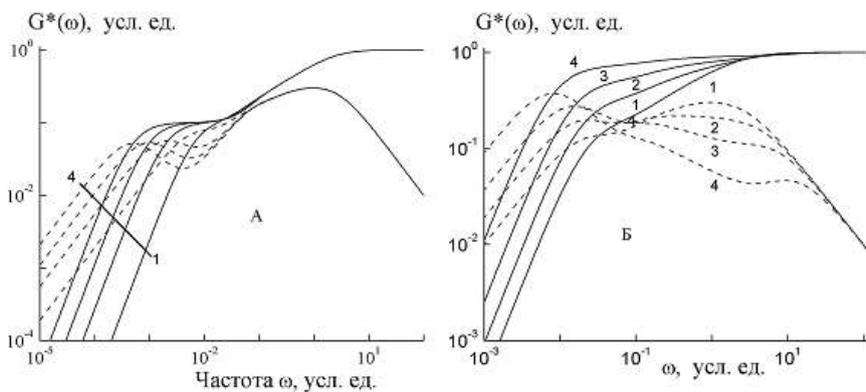


Рис. 1.25

Частотная зависимость релаксационного модуля. Сплошные кривые — действительные, пунктир — мнимые компоненты. *A* и *B* — как на рисунке 1.24

Основные теории механизма релаксации разветвленных полимеров, принимающие во внимание последнее обстоятельство, базируются, во-первых, на модели «трубки», которая есть область, ограничивающая латеральное и допускающей рептационное перемещение макромолекулы, во-вторых, на представлении об иерархичности процессов релаксации. Р. de Gennes, рассматривая диффузию звездообразных цепей в фиксированной решетке препятствий, показал, что пока не завершится процесс релаксации ветви к точке ветвления, последняя фиксирована в пространстве, следовательно, рептационное движение цепи запрещено. При наличии нескольких ветвей вводится понятие «старшинства», или очередности релаксации, которое определяется временем релаксации, т. е. длиной ветви. Схема процесса представлена на рисунке 1.26.

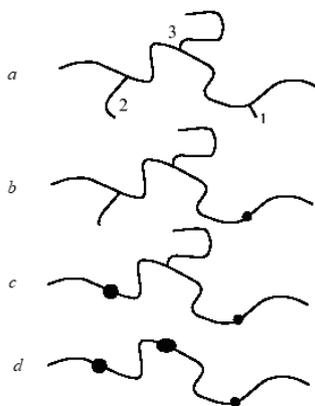


Рис. 1.26

Схема релаксации разветвленных макромолекул, длина ветвей которых больше M_e . *a*. Числа у ветвей определяют порядок «старшинства». Размер узловых точек (*b*, *c*, *d* — последовательная релаксация ветвей) отражает величину эффективного коэффициента трения

Предполагается, что сначала релаксирует самая короткая ветвь, приводя к увеличению эффективного коэффициента трения звена основной цепи, связанного с точкой ветвления. Затем то же самое происходит с более длинными ветвями, причем соответствующие коэффициенты трения тем больше, чем длиннее ветвь. Только после того, как отрелаксирует самая длинная ветвь, становится возможным рептационное движение всей макромолекулы.

При оценке величины времен релаксации второго и последующих уровней «старшинства» считается необходимым учитывать эффект динамического расширения трубки вследствие релаксации ветвей, т. е. наличие ветвей производит такое же действие, как растворитель. Надо сказать, что имеются некоторые основания для сомнений в его применимости.

Концентрацию фрагментов, относящихся к данному уровню «старшинства» определяет формула

$$C_i = N_i \frac{M_{bi}}{M_w},$$

где N_i и M_{bi} — число ветвей i -того уровня и их молекулярная масса, M_w — молекулярная масса полимера.

Принимая во внимание все изложенное выше, можно построить следующую иерархию времен релаксации макромолекул, имеющих структуру типа нерегулярного дерева Кейли (Cauley).

Время достижения координаты s концом цепи, относящейся к первому уровню, определяется как:

$$t_1(s) = t_0 \left\{ \frac{6\nu}{M_e M_{b1}} \left(\frac{s^2}{2} - \frac{s^3}{3M_{b1}} \right) \right\},$$

а максимальное время соответствует координате $s = M_{b1}$, отсюда получаем:

$$\tau_1^{\max} = t_0 \exp \left\{ \frac{\nu M_{b1}}{M_e} \right\} \text{ для 1-го уровня «старшинства»},$$

$$\tau_i^{\max} = \tau_{i-1}^{\max} \left(\frac{M_{bi}}{M_e} \right)^{1/2} \cdot \exp \left\{ \frac{\nu M_{b1}}{M_e} \right\} \text{ для последующих уровней.}$$

Согласно теории D. Pearson и E. Helfand, t_0 представляет собой характерное время для трехлучевых звезд:

$$t_0 = \frac{4}{3} \tau_0 \frac{M_{b1}^2}{m_0^2} \left(\frac{\pi M_e}{\nu M_{b1}} \right)^{1/2}.$$

Здесь ν — константа, равная 0.56 для первого уровня и слабо меняющаяся с номером уровня, m_0 — молекулярная масса звена, τ_0 — элементарное время релаксации, характеризующее диффузию мономерного звена.

Для макромолекул с функциональностью точек ветвления больше трех (звездообразные, H- и рот-рот-полимеры) принимается эта же схема расчета времен релаксации с поправкой на то, что ветви, исходящие из одной точки, как бы разделены фрагментом основной цепи с нулевой длиной.

Релаксационный модуль определяется как сумма вкладов всех уровней:

$$G(t) = G_N^0 \cdot \sum_i C_i F_i(t),$$

$$F_i(t) = 2 \int_0^{M_{bi}} \left(\bar{C}_i - C_i \frac{s}{M_{bi}} \right) \exp \left\{ -\frac{t}{t_i(s)} \right\} ds, \quad (I.21)$$

\bar{C}_i — «динамическая» концентрация ветвей i -того уровня: $\bar{C}_i = \sum_{k=i}^N C_k$; N — общее число уровней.

Экспериментальным проявлением формулы (I.21) является, в частности, то, что разветвленные полимеры характеризуются более сильной зависимостью ширины плато высокоэластичности $\Delta \lg \omega$ от молекулярной массы, чем линейные. Как видно из данных, приведенных на рисунке I.27, для линейного монодисперсного полистирола [41] показатель степени ν в соотношении $\Delta \lg \omega \propto \nu \lg M$ равен 3.5 (прямая 1), тогда как в случае 4-лучевого звездообразного полиизопрена $\nu = 4.8$ (прямая 2).

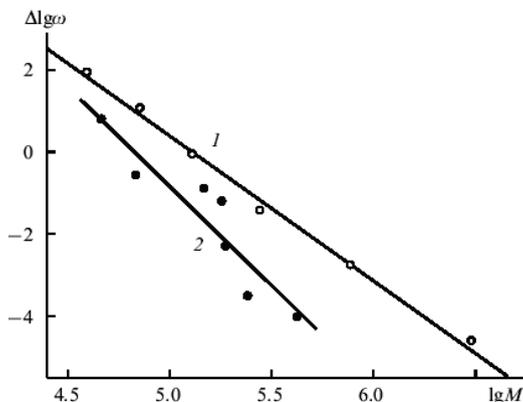


Рис. I.27

Зависимость протяженности плато высокоэластичности от молекулярной массы линейного (1) и четырехлучевого звездообразного (2) полимеров. Данные [41]

При равной молекулярной массе ($\bar{M}_w \approx 6 \times 10^4$) кривые $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ линейного и 3-лучевого звездообразного полимеров практически совпадают. В то же время для 8-лучевого терминальная область существенно сдвинута в сторону более высоких частот, хотя характер зависимости релаксационного модуля от частоты в терминальной зоне сохраняется: $G'(\omega) \propto \omega^2$ и $G''(\omega) \propto \omega$.

Учет полидисперсного распределения лучей по размеру проведен в работе [42]. Оказалось, что полученные соотношения при допущении простой функции, такой как экспоненциальное распределение, позволяют с большей точностью описать экспериментальные кривые релаксации (рис. I.28).

Усложнение топологической структуры приводит к сокращению области плато высокоэластичности, в случае сильно разветвленных звезд оно практиче-

ски исчезает, а в терминальной зоне $G'(\omega) \propto \omega^{1.12}$ и $G''(\omega) \propto \omega^{0.91}$ ($\bar{M}_w \approx 2.5 \times 10^5$); $G'(\omega) \propto \omega^{1.1}$ и $G''(\omega) \propto \omega^{0.85}$ ($\bar{M}_w \approx 5.75 \times 10^5$).

По своим релаксационным свойствам звездообразные полимеры могут быть грубо разбиты на два класса. К первому относятся те, которые обладают относительно малым числом длинных ветвей или хотя и большим, но ветви которых очень велики. Такие макромолекулы проявляют типичную полимерную динамику, в частности наличие высокоэластического состояния. Второй класс, топологическая структура макромолекул которого характеризуется наличием большого числа относительно коротких ветвей, проявляет свойства скорее типичные для коллоидных систем.

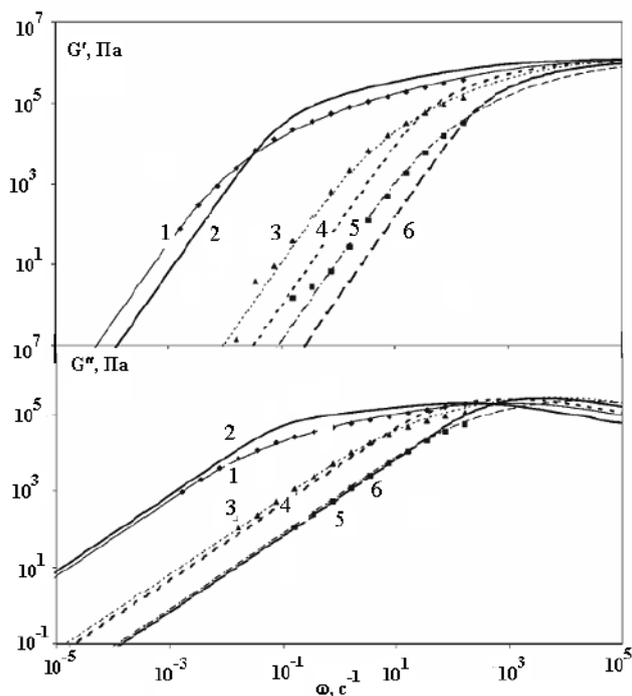


Рис. 1.28

Теоретические (кривые) и экспериментальные (точки) зависимости релаксационного модуля от частоты. $M \times 10^{-3}$: 240 (●, 1, 2), 120 (▲, 3, 4) и 80 (■, 5, 6). Расчет для полидисперсного (1, 3, 5) и монодисперсного (2, 4, 6) ММР. Данные [42]

Аналогичное поведение характерно для макромолекул с более сложной топологической структурой, например гребнеобразных и рот-рот-полимеров. Если частотную зависимость модуля полимеров с длинными ветвями ($M_a \geq 10M_e$) более или менее описывает теория, основанная на вышеизложенных постулатах, то в случае более коротких ветвей ($M_a \sim 2 \div 3M_e$) она оказывается непригодной. В области умеренных частот (плато высокоэластичности) оба модуля, $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$, меняются приблизительно как $\omega^{0.5}$. В терминальной зоне $G'(\omega)$ пропорционален приблизительно $\omega^{1.5}$, $G''(\omega) \propto \omega$. Наблюдаемые закономерности, как видно, раузовской динамикой в полной мере не описываются.

К релаксации дендримеров применим подход, основанный на модели цепи КСР. Однако минимальное число мод, требуемое для адекватного описания эксперимента, зависит от размера макромолекулы. Если последняя содержит не больше трех генераций, то достаточно одного времени релаксации. Четыре генерации требуют две моды, пять — девять мод, шесть — пятнадцать. Однако в последнем случае возникает «нераузовская» зависимость релаксационного модуля от частоты в терминальной зоне: $G' \propto \omega^{1.49}$, $G'' \propto \omega^{0.92}$.

Сильно разветвленные деревья с равными длинами ветвей, но некоторым распределением по их числу (среднее число ветвей от 5 до 26) демонстрируют соответствие теоретической зависимости $G(t)$: при больших временах $G(t) \propto t^{-3/2}$, при малых $G(t) \propto t^{-1/2}$.

В случае СРП на основе 2,2-бис-(гидроксиметил)-пропионовой кислоты ($M_w = 2.6 \times 10^4$) плато высокоэластичности вообще отсутствует. Сверхразветвленный полиэфиримид релаксирует в соответствии с раузовской динамикой, если $DB > 0.2$ (DB варьировалась путем изменения соотношения сомономеров АВ и АВ₂). В противном случае проявляется тенденция к возникновению плато высокоэластичности. Тот же механизм релаксации найден в случае СРП на основе 5-(гидроксиалкокси)-изофталата и эфиркетона. Однако и в этих случаях раузовский закон выполняется приблизительно в области умеренных частот, а в терминальной области для G'' , но не для G' . Следует заметить, что отмеченные закономерности релаксационного поведения должны относиться к модели КСР, т. е. к линейным, а не разветвленным цепям.

Отсутствие плато высокоэластичности и раузовская динамика в области умеренных и низких частот при релаксации сильно разветвленных полимеров и даже слабоветвленного полиэтилена дает основание для заключения о близости топологической структуры этих объектов и критических кластеров. То обстоятельство, что структура СРП обладает фрактальными свойствами (самоподобие) показано путем компьютерного моделирования.

Релаксационные свойства полимерной системы в гель-точке (при критической конверсии) описываются степенным законом:

$$G(t) \propto t^{-n}. \quad (I.22)$$

Показатель n связан с фрактальной размерностью соотношением:

$$n = \frac{D}{D_f + 2},$$

где D — размерность пространства, т. е. $n = 0.66$ для трехмерного пространства и фрактальной размерности критического кластера $D_f = 2.53$.

Если конверсию α вблизи гель-точки выразить в виде $\epsilon = \left| \frac{\alpha - \alpha_c}{\alpha_c} \right|$, где α_c — критическая конверсия, то при $\alpha < \alpha_c$ вязкость $\eta \propto \epsilon^{-s}$, $\alpha > \alpha_c$ модуль сдвига $G \propto \epsilon^r$. При этом показатели s и r связаны с n соотношением $n = \frac{r}{s+r}$. Следствием формулы (I.22) является степенной вид частотной зависимости модуля:

$$G' \sim \omega^n \cos\left(\frac{\pi n}{2}\right), \quad G'' \sim \omega^n \sin\left(\frac{\pi n}{2}\right).$$

Следовательно, $\operatorname{tg} \delta$ не зависит от частоты; $\delta = \frac{\pi n}{2}$.

Данные закономерности были многократно показаны экспериментально, в частности, при трехмерной полимеризации олигомеров на основе метакрилата, при сшивании по концам полидиметилсилоксана (рис. I.29). Аналогичное поведение демонстрируют биополимеры, где фактором, приводящим к образованию равновесной сетки, являются физические условия, в частности, температура, pH, концентрация компонентов. Так, в растворах ксантана при комплексообразовании с ионами Al^{3+} в зависимости от температуры показатель степени ρ в формуле $\operatorname{tg} \delta \propto \omega^\rho$ меняется от -0.1 до 0.08 , принимая нулевое значение при 32°C . Приблизительно в тех же пределах происходит изменение величины ρ при изменении pH. Критическое значение $\text{pH} = 2.9$.

При понижении температуры в водометанольном растворе сферических частиц микрогеля N-изопропилакриламида происходит переход гель-золь (нижняя критическая температура 32°C). И в этом случае наблюдается указанное явление, причем нулевому значению показателя ρ соответствует температура $\sim 29^\circ\text{C}$.

Величина n зависит от «жесткости» критического кластера, которую определяет структура отверждающегося материала. В случае сшивания полимерных цепей таким структурным фактором служит молекулярная масса M . При $M < M^* n \cong 0.5-0.7$, при $M^* < M < M_e n \cong 0.4-0.7$, при $M > M_e n \cong 0.4-0.5$.

M^* — минимальная молекулярная масса, при которой обеспечивается гауссовость цепи, M_e — молекулярная масса цепи между зацеплениями.

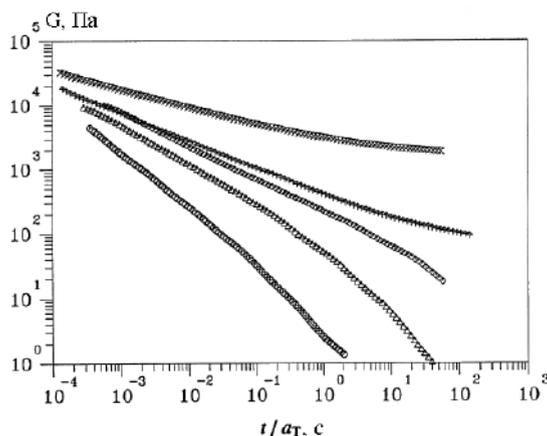


Рис. I.29

Временная зависимость релаксационного модуля в процессе сшивания полидиметилсилоксана ($M_n \approx 10^5$, индекс полидисперсности ≈ 2) по концам 4-функциональным силаном. Хотя степень сшивания не определяли, но видно, что две нижние кривые относятся к несшитому, а две верхние — к сетчатому полимерам. Средняя кривая, по-видимому, близка к гель-точке. Данные [43]

В случае полистирольных иономеров, когда энергия локализованных межмолекулярных взаимодействий имеет промежуточное значение между энергией химических связей и энергией обычных ван-дер-ваальсовых взаимодействий, в зависимости от концентрации ионных ассоциатов частотная зависимость динамического модуля может иметь вид либо двойного плато (при высокой концентрации ионных ассоциатов), либо при малой их концентрации — вид одинарного плато с модулем, зависящим от их концентрации.

Следует заметить, что отождествление СРП и критических кластеров по топологической структуре весьма условно. Действительно, хотя в области умеренных частот $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ практически совпадают, их отношение, т. е. $\text{tg}\delta$, все же меняется с частотой, что не присуще истинно фрактальным структурам критических кластеров. Если же СРП получен путем трехмерной сополимеризации или сшиванием цепей, то, как показано прямыми структурными методами (гельпроникающая хроматография, статическое и динамическое светорассеяние), образовавшиеся вблизи точки гелеобразования макромолекулы обладают структурными характеристиками критических кластеров.

ГЛАВА 3. СЕТЧАТЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Сетчатые полимеры обладают весьма сложной архитектурой, определяемой химической природой и функциональностью реагентов, а также кинетикой их отверждения. Как известно [1], топологическую структуру сетчатого полимера обычно представляют как набор узлов, межузловых цепей и «хвостов», т. е. подвешенных цепей. При этом существенную роль играют параметры молекулярно-массового распределения и распределения по типам функциональности исходных компонентов, поскольку они определяют длины межузловых цепей, концентрацию и разветвленность химических узлов. Считается, что именно эти характеристики определяют основные свойства сетчатых полимеров.

3.1. Равновесные свойства

Характерной особенностью сетчатых полимеров является проявление равновесного модуля упругости G_∞ , величину которого классическая теория высокоэластичности Kuhn — James — Guth считает пропорциональной концентрации цепей [6]. С учетом поправки Flory на флуктуацию узлов в окрестностях их среднего местоположения:

$$G_\infty = (N_c - hv)RT + G_e T_e, \quad (I.23)$$

где N_c и v — концентрация эластически активных цепей и узлов сетки, h — эмпирический параметр, $0 \leq h \leq 1$, R — газовая постоянная, T — абсолютная температура, T_e и G_e — доля зафиксированных (trapped) вследствие сшивания зацеплений и их вклад в модуль.

На практике, измеряя модуль упругости при сжатии или растяжении образцов сшитого полимера, оценивают густоту сшивки, пользуясь не идеализированной формулой (I.23), полученной для фантомной сетки, а эмпирической формулой Mooney — Rivlin (I.24):

$$f^* \equiv \frac{f}{\alpha - \alpha^{-2}} = 2A^*(C_1 + C_2\alpha^{-1}). \quad (I.24)$$

Здесь f — приложенное растягивающее напряжение, α — относительная деформация, A^* — структурный фактор, C_1 и C_2 — константы, первая из которых пропорциональна равновесному модулю G_∞ .

J. Mark с сотр. в цикле работ, результаты которых обобщены в [44], изучал упругие свойства сеток с заданной архитектурой. Их синтез осуществляли путем сшивания по концам бифункциональных макромолекул, используя полифункциональные реагенты.

На рисунке I.30 представлены в координатах уравнения (I.24) кривые напряжение — деформация бимодальной (молекулярная масса цепей 660 и 18 500) полидиметилсилоксановой сетки с тетрафункциональными узлами. Как видно, константа C_1 растет с увеличением доли коротких цепей, т. е. с густотой сетки, тогда как C_2 практически не меняется, хотя область реализации закона Mooney — Rivlin падает. Предельная величина деформации не зависит в заметной степени от состава цепей.

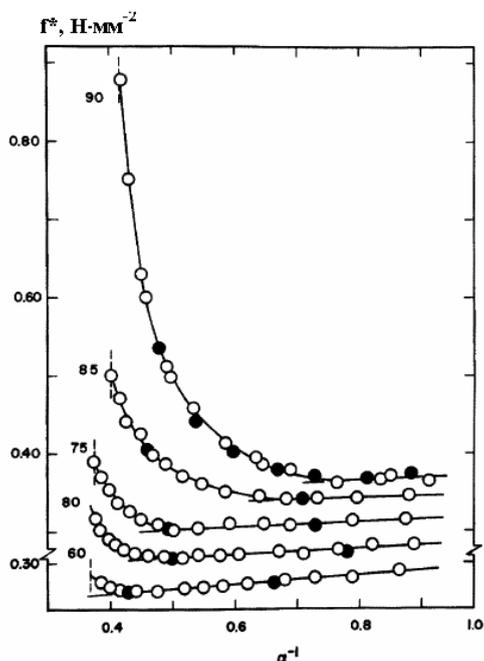


Рис. I.30

Типичные кривые деформации бимодального ($M = 660$ и $18\,500$) полидиметилсилоксана в координатах уравнения (I.24). Числами на графике представлен мольный процент коротких цепей. Деформацию проводили в режиме ее увеличения (○) или обратимости (●)

На рисунке I.31 представлены в нормальных координатах кривые напряжение — деформация такой же сетки с различной степенью сшивания за счет использования макромолекул различной молекулярной массы. С ростом плотности сшивки растет модуль и падает предельная величина деформации, что особенно отчетливо показывают кривые, относящиеся к сеткам мономодульного строения с цепями молекулярной массы 660 , 1100 и $18\,500$.

Числа на графике — мольный процент коротких цепей.

Энергия разрушения, измеренная как площадь под кривой, уменьшается с ростом функциональности узлов и слабо зависит от средней длины межузловых цепей (рис. I.32).

Другой популярный вариант оценки последней величины — равновесное набухание полимера с использованием для расчета уравнения Flory — Rehner (без учета поправки Flory на флуктуацию узла).

$$N_c = \frac{\ln(1 - v_2) + v_2 + \chi v_2^2}{V_1 \left(\frac{2}{f} v_2 - v_2^{1/3} \right)}$$

Здесь v_2 — объемная доля полимера в набухшем образце, χ — константа Флори — Хаггинса, V_1 — молярный объем растворителя, f — функциональность узла.

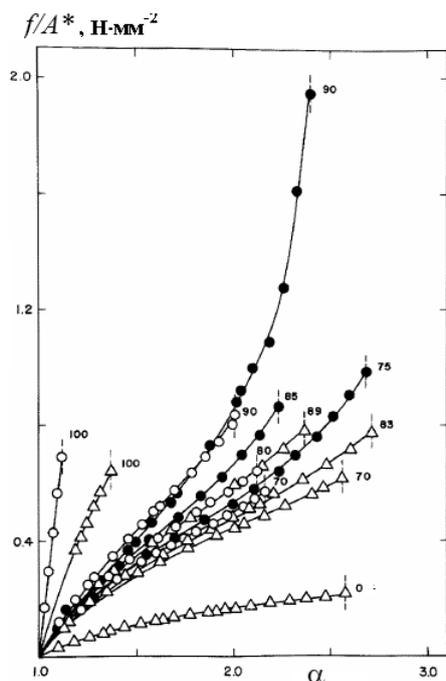


Рис. I.31

Кривые напряжение — деформация сетки с различной степенью сшивания в нормальных координатах. Деформация доведена до разрыва. Молекулярная масса длинных цепей 18 500, коротких $M_n = 1100$ (Δ), 660 (\circ) и 220 (\bullet)

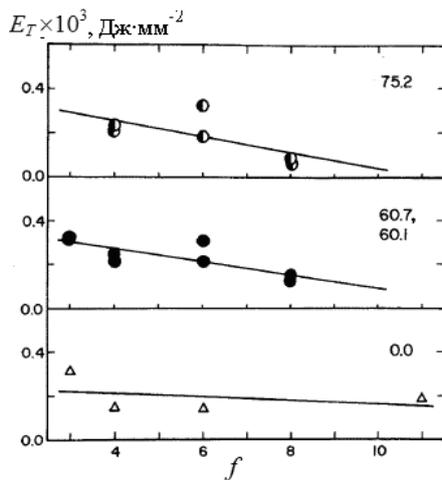


Рис. I.32

Зависимость энергии разрыва E_T бидисперсных ($M_n = 613$ и $11\,300$) сеток от функциональности f узла. Числа на графике — мольный процент коротких цепей

Для редко сшитых полимеров типичным является наличие таких узлов, эффективная функциональность которых ниже, чем следует из химических соображений: под функциональностью узла следует понимать число присоеди-

ненных к нему эластически активных цепей. Их концентрация меньше по сравнению с концентрацией межузловых цепей, как это определяет химический состав. Схематическое представление фрагментов сетки, образованной путем поликонденсации $A_2 + B_4$ (например, диэпоксид + диамин), дает таблица I.7 [45].

Следствием топологической неоднородности является неоднородность пространственная. Так, например, на рисунке I.33 представлены данные Н. Аоки и др. [46], полученные методом сканирующей ближнепольной оптической микроскопии. Оптически прозрачный полиметилметакрилат содержал флуоресцентные метки, что позволило визуализировать пространственное распределение сегментов. Как видно, в случае сетчатого полимера проявляется неомогенность на субмикронном уровне.

Неоднородность в распределении узлов в пространстве существенно проявляется в свойствах сетчатых полимеров, однако даже качественные представления о связи надмолекулярной структуры со свойствами, по существу, отсутствуют.

Таблица I.7

Возможные фрагменты сетки и их обозначение

Фрагмент	Узел	Конец	Цепь
	$D_{43}+D_{34}$	$1T_3$	$2L_4+2L_{43}+1L_3$
	$D_{41}+D_{14}$	$3T_1$	$3L_4+L_{41}$
	D_4	—	$4L_4$
	D_3	$1T_3$	$3L_3$
	D_2	$2T_2$	$2L_2$
	D_1	$3T_1$	$1L_1$
	D_0	$4T_0$	—
			
			
			
			

Примечание.  — узел (D),  — конец («хвост») (T),  — цепь (L). Индекс — функциональность узла, вторая цифра характеризует связанность данного узла с соседним. Коэффициент — число данных элементов в представленном фрагменте.

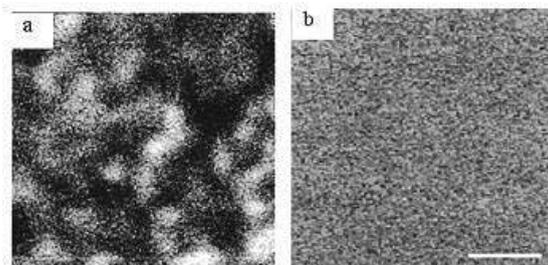


Рис. I.33

Флуоресцентное изображение сетчатого (a) и несшитого (b) полиметилметакрилата. Масштабная черта 1 мкм. Длина волны источника света 442 нм. Данные работы [46]

3.2. Релаксационные свойства

Релаксационное поведение сетчатых полимеров связано с параметрами топологической структуры непосредственным образом. По сравнению с несшитыми в области плато они демонстрируют более слабую зависимость релаксационного модуля от времени $G(t) \propto t^{-m}$: с увеличением степени сшивания полимера показатель степени m падает. Вместе с тем в терминальной зоне (большие времена релаксации или низкие частоты) кривые релаксационного модуля $G^*(\omega)$, $G(t)$ и податливости $J^*(\omega)$, $J(t)$ выходят на предел, соответствующий равновесному значению деформации (рис. 1.34).

Кривая	Олигомер	M	J_g (ГПа ⁻¹)	T_g , °C
1	Epon 828	420	1.82	204
2	Epon 1001	910	1.36	127
3	Epon 1004	1520	1.32	112
4	Epon 1007	2870	1.18	101

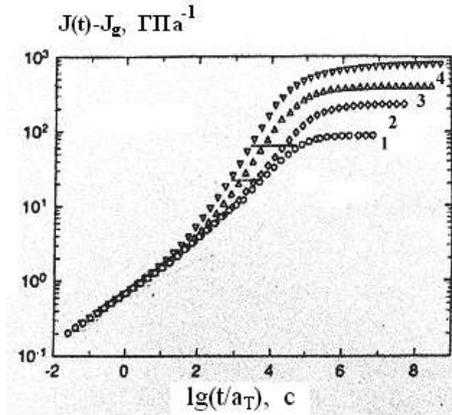


Рис. 1.34

Кривые податливости эпоксидных олигомеров, отвержденных стехиометрическим количеством 4,4-диаминодифенилсульфона [47]. Характеристика систем приведена в таблице

Релаксационные кривые $g(t)$, $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ весьма чувствительны к содержанию и молекулярной массе подвешенных цепей. Наличие последних приводит к двойным последствиям. Во-первых, снижение функциональности узлов повышает их подвижность и уменьшает концентрацию эластически активных цепей. Оба этих фактора способствуют падению равновесного модуля, проявляющегося в терминальных значениях $G'(\omega)$ и $G(t)$. С другой стороны, подвешенные цепи усложняют процесс релаксации из-за возможности образования зацеплений. Согласно представлениям de Gennes, максимальное время релаксации растет экспоненциально с числом зацеплений, приходящихся на цепь. Этот фактор проявляется в $G''(\omega)$ как сдвиг терминальной области в сторону больших частот.

Анализ результатов релаксации напряжения на основе эмпирического уравнения:

$$g(t) = g_{\infty} \left(1 + \varphi \left(\frac{\tau_c}{t} \right)^m \right),$$

где g_{∞} — равновесный модуль, φ — концентрация подвешенных цепей, m и τ_c — параметры, зависящие от структуры сетчатого полимера и молекулярной массы монофункционального модификатора, который показал, что первый параметр примерно обратно пропорционален молекулярной массе подвешенных цепей, второй — подчиняется экспоненциальному соотношению для τ_{\max} .

Поскольку сетчатые полимеры обладают равновесным модулем, при повышении температуры термомеханическая кривая в пределе будет выходить на некоторое значение равновесной податливости. Переход от высокоэластики к равновесию несет информацию о топологической структуре полимера, как и в случае несшитых систем.

Принцип аддитивности в этом случае выражается следующим образом:

$$J_T = J_0 \left\{ 1 - \left(1 - \frac{J_0}{J_{eq}} \right) \sum_m \varphi(m) \chi(T, m) \right\}^{-1}, \quad (I.25)$$

где J_T , J_0 и J_{eq} — податливость сетчатого полимера при температуре T , гипотетического полимера с бесконечно большой молекулярной массой (нулевая линия) и предельная, равновесная податливость, $\varphi(m)$ — доля межузловых цепей с молекулярной массой m , χ — функция Хевисайда.

В работе [21] предполагалось и были приведены экспериментальные доводы в пользу того, что фракция $\varphi(m)$ включает в себя межузловые цепи с той же молекулярной массой, что и линейные макромолекулы. Однако в основу гипотезы была положена модель идеальной сетки, т. е. предполагалось, что вся полимерная масса состояла только из межузловых цепей, подвешенные «хвосты» отсутствовали, функциональность всех узлов была одна и та же. Реальный сетчатый полимер обладает несравненно более сложной топологической структурой и помимо межузловых цепей содержит золь-фракцию, подвешенные цепи («хвосты»), петли, наличествуют узлы различной функциональности. Все эти элементы структуры также будут характеризоваться некоторой температурой перехода к течению. При этом, очевидно, что при равной молекулярной массе «хвосты» «потекут» при более низкой температуре, чем межузловые цепи. С другой стороны, в сетчатом полимере подвижность не присоединенных к сетке макромолекул понижается по сравнению с той, которая была в блочном полимере. Поэтому формула (I.25) отражает весовое распределение элементов топологической структуры сетчатого полимера по временам релаксации, выраженным через их температуру течения. Связь последней величины с элементами топологической структуры должна быть установлена независимо специальным экспериментом.

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

Неоднократно было показано, что температура стеклования T_g растет с увеличением ν . Можно полагать, что это непосредственное проявление топо-

логической структуры. Однако развиты подходы, позволяющие рассчитывать температуру стеклования, исходя из химической структуры полимера [4, 5]. В этом смысле величина v сказывается только потому, что изменяется последняя. Так, например, при отверждении эпоксидных олигомеров аминами при раскрытии эпоксидного кольца возникают гидроксильные группы, так что рост v сопровождается увеличением их концентрации. Именно эта величина, существенно влияющая на уровень межмолекулярного взаимодействия, определяет температуру стеклования. С другой стороны, фактором, непосредственно определяющим процесс стеклования, является надмолекулярная структура, характер упаковки системы, флуктуации плотности. С этих позиций опять-таки топологическая структура влияет на стеклование не сама по себе, а поскольку с ее изменением меняется характер упаковки и доля свободного объема. Так, например, вариация топологической структуры эпоксиаминных полимеров путем введения монофункциональных реагентов, а также изменения соотношения функциональных групп, приводит именно к такому эффекту. Методами диэлектрической спектроскопии и динамического светорассеяния было прямо показано, что параметры α -перехода, изменяющиеся в процессе отверждения диглицидилового эфира дифенилолпропана диэтилентриамином, контролируются характером флуктуаций плотности. Таким образом, топологическая структура в стекловании полимеров проявляется весьма опосредованно.

А. А. Аскадский вообще считает [4], что всякое изменение архитектуры полимера неминуемо связано с соответствующим изменением химической структуры. Поэтому для вычисления температуры стеклования (и не только) достаточно знания о последней. Согласно Аскадскому,

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

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

Как было выше сказано, принятыми способами описания релаксационного поведения полимеров являются формулы KWW (I.15) и HN (I.16). Значения эмпирических параметров уравнений KWW и HN зависят от структуры полимера, в том числе и от его топологии. Так, величина параметра β (в варианте уравнения Кольрауша, которое содержит только один член) уменьшается с ростом концентрации узлов сетки (табл. I.8).

Фактически аналогичные результаты получены в работе, в которой методом широкополосной диэлектрической спектроскопии исследовали процесс отверждения диглицидилового эфира дифенилолпропана 4,4'-метилendiамином.

Хотя К_WW-зависимость выполняется только приблизительно, для величин конверсии 10, 20, 40 и 70% получены следующие значения β : 0.53, 0.45–0.52, 0.3–0.4 и 0.17–0.2. Несмотря на то, что собственно сетка формируется при глубинах превращения выше 60%, естественно предположить, что выявленная закономерность сохраняется и в этом интервале конверсий. Вместе с тем тот факт, что величина β растет в ходе химического превращения, заставляет задуматься, не является ли густота сетки опосредованным фактором, тогда как непосредственное влияние на параметр β оказывает химическая структура.

Таблица 1.8

Связь параметра β с величиной межузловой цепи M_c

Полимер	M_c	β
Политетрагидрофуран	650	0.40
	1000	0.43
	2040	0.49
	2900	0.58
Поливинилэтилен	1110	0.34
	1500	0.35
	3800	0.37
	несшитый	0.41

Уменьшение величины β означает, что падение модуля замедляется тем значительнее, чем выше концентрация узлов сетки. Этот результат качественно согласуется с данными, выраженными, как было показано выше, степенной формулой $G(t) \propto t^{-m}$: падение показателя степени m с увеличением степени сшивания полимера.

Параметры уравнения НН также чувствительны к степени сшивания сетки. Зависимость для G_0 очевидна: это равновесный модуль упругости, величина которого пропорциональна концентрации цепей. Так, показано, что изменение соотношения функциональных групп при взаимодействии полиоксипропилен-триола (ПОПТ) с 4,4'-дифенилметандиизоцианатом терминальное значение податливости J_0 и модуля упругости G_0 существенно изменяется (табл. 1.9).

Таблица 1.9

Влияние стехиометрического отношения r функциональных групп на терминальные величины J_0 и G_0

Молекулярная масса ПОПТ	$r = \text{OH/NCO}$	$J_0, \text{МПа}^{-1}$	$\lg G_0, \text{Па}$
710	0.67	6.27	5.207
	0.8	1.67	5.777
	1.0	0.40	6.399
	1.3	1.42	5.848
	1.5	7.45	5.128
2670	0.67	227.04	3.652
	0.8	6.59	5.185
	1.0	1.39	5.857
	1.2	5.25	5.280
	1.35	35.62	4.449

Таблица I.10 иллюстрирует влияние сшивки на параметр α ($\beta = 0.9$) при отверждении диглицидилового эфира дифенилолпропана 4,4'-диаминодифенилсульфоном при 140°C.

Таблица I.10

Зависимость параметра α от густоты сетки

Конверсия	0.79	0.80	0.81	0.82	0.83	0.84	0.85
α	0.665	0.651	0.615	0.607	0.581	0.554	0.532

Как видно, величина α , характеризующая ширину распределения по временам релаксации, падает по мере роста концентрации узлов сшивки (расчетная величина критической конверсии для этой системы равна 0.57), тогда как β , характеризующая асимметрию функции распределения, не меняется.

Возможно, и в этом случае существенное значение имеет изменение химической структуры системы в ходе реакции, в том числе стеклование. Действительно, в стеклующейся в процессе отверждения эпоксидной системе (диглицидиловый эфир дифенилолпропана + диэтилентриамин) параметр α падает, β растет. В то же время, при формировании эластичной уретановой сетки по реакции гексаметилендиизоцианата с триолом на основе полиоксипропилена, тенденция в изменении параметров α и β во времени та же, но сама величина изменения незначительна. Таким образом, на основании приведенных результатов трудно сделать однозначный вывод о связи параметров уравнения НН с концентрацией узлов сетчатых полимеров.

Адекватное отражение в релаксационных свойствах полимеров находит топологическая структура, проанализировать которую дает возможность метод ЯМР, позволяющий не только дискриминировать структурные элементы системы по их подвижности, но также оценить их концентрацию по населенности протонов. Этот метод заключается в том, что на образец, помещенный в постоянное магнитное поле, воздействуют перпендикулярно к нему приложенным переменным импульсным магнитным полем. В результате вектор намагниченности поворачивается на определенный угол, величина которого зависит от продолжительности импульса. Его характеризуют двумя компонентами: продольным $M_{||}$, параллельным постоянному полю, и поперечным M_{\perp} , перпендикулярным постоянному полю. Эти компоненты релаксируют:

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

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

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

Подвижность структурных элементов оценивают по величинам T_1 и T_2 , а также по кривой спада свободной индукции. В области развитого движения $T_1 = T_2$ и обратно пропорциональны времени корреляции τ_c (время поворота на угол, равный одному радиану). При заторможенном движении $T_1 \propto \tau_c$, тогда как по-прежнему $T_2 \propto 1/\tau_c$. Следовательно, кривая $T_1(\tau_c)$ носит экстремальный характер, и в точке минимума $\omega \cdot \tau_c = 1$. Кривая $T_1(\tau_c)$ монотонна. Если релаксация

осуществляется по нескольким механизмам, то суммарное время релаксации, например продольной, имеет вид: $T_1^{-1} = \sum_i T_{1i}^{-1}$.

В многофазных системах¹ определяющим параметром является величина τ_i — время жизни ядер в i -той фазе. В случае быстрого обмена ($\tau_i \ll T_1$ или T_2) $M_{\perp}(t) = M_0 \exp\{-t/T_{2m}\}$, где единственное время релаксации $T_{2m}^{-1} = \sum_i p_i T_{2i}^{-1}$; p_i — населенность, т. е. доля ядер, относящихся к i -той фазе.

В случае медленного обмена ($\tau_i \gg T_1$ или T_2) $M_{\perp}(t) = M_0 \sum_{i=1}^n p_i \exp\{-t/T_{2i}\}$.

В промежуточном случае, когда $\tau_i \sim T_1$ или T_2 , удается выделить две фазы, причем кинетические параметры p_i и T_{2i} имеют некий эффективный смысл. При повышении температуры кривая температурной зависимости времени спиновой релаксации T_2 в сетчатых полимерах выходит на плато, причем величина $T_{2,\text{lim}}$ пропорциональна средней длине межузловой цепи сетки \bar{M}_c . На примере сетчатых полимеров на основе политетрагидрофурана и полифурита было показано, что форма кривой спада свободной индукции зависит от функции ММР цепей сетки.

$$G(t) = \int_0^{\infty} P(N) G_0(t, N) dN, \quad (\text{I.26})$$

где $G_0(t, N)$ — кривая спада свободной индукции для монодисперсного полимера с длиной цепи N .

Разработанная теория спектров ЯМР дала возможность описать эту функцию как решение обратной задачи (I.26). Очевидно, что оценки функции ММР вышеуказанным методом ограничены по крайней мере двумя обстоятельствами. Первое — необходимость учета физических узлов (зацеплений), проявляющих себя как узлы сетки в длинных цепях. Этот фактор «обрезает» высокомолекулярную область функции ММР. Второе — отличие реальной топологической картины от той, что дает идеальная модель сетки. Узлы в реальном полимере имеют различную функциональность и поэтому разную подвижность. Так, кривые спада свободной индукции в эпоксиаминных полимерах, модифицированных добавками моноэпоксидного компонента или варьируемым соотношением функциональных групп эпоксид — амин, демонстрируют наличие двух и более кинетических фаз, различающихся по подвижности. При этом их протонная населенность коррелирует с концентрацией узлов различной функциональности (табл. I.11) [45].

Подвижность узлов была оценена методом ЯМР ³¹P: в качестве узлов политетрагидрофуранового полимера служил трис-(4-изоцианатофенил)-тиофосфат. Оказалось, что релаксационный процесс описывается функцией KWW (I.15), причем величина показателя β зависит от густоты сетки

¹ Понятие фазы в ЯМР носит кинетический характер: фаза включает в себя ядра, обладающие одним и тем же временем релаксации.

(табл. I.10), демонстрируя тем самым то обстоятельство, что подвижность узлов тем ниже, чем выше степень сшивания.

Таблица I.11

Населенность фрагментов эпоксидной сетки

Фрагмент (табл. I.8)	Мольная доля монофункционального олигомера					
	0.2	0.25	0.325	0.4	0.5	0.75
D ₀	0.000	0.000	0.002	0.004	0.009	0.047
T ₀	0.001	0.003	0.009	0.020	0.049	0.258
T ₁	0.0145	0.027	0.053	0.089	0.147	0.258
T ₂	0.058	0.080	0.111	0.134	0.147	0.086
T ₃	0.077	0.080	0.077	0.067	0.049	0.0095
D ₁	0.0035	0.0065	0.013	0.022	0.036	0.0625
L ₁₁	0.000	0.000	0.001	0.002	0.007	0.043
L ₁₂	0.001	0.003	0.009	0.020	0.0435	0.086
L ₁₃	0.004	0.009	0.019	0.030	0.0435	0.029
L ₁₄	0.006	0.009	0.013	0.015	0.0145	0.003
L ₂₂	0.0065	0.013	0.0275	0.0455	0.065	0.043
L ₂₃	0.0525	0.080	0.116	0.137	0.131	0.029
L ₂₄	0.070	0.080	0.080	0.068	0.029	0.003
L ₃₃	0.105	0.120	0.121	0.1025	0.131	0.005
L ₃₄	0.280	0.239	0.167	0.102	0.0435	0.031
L ₄₄	0.187	0.120	0.058	0.026	0.000	0.000
D ₂	0.021	0.029	0.040	0.049	0.054	0.031
D ₃	0.056	0.058	0.056	0.049	0.036	0.007
D ₄	0.056	0.044	0.029	0.018	0.009	0.001

ГЛАВА 4. РАВНОВЕСНЫЕ (ФИЗИЧЕСКИЕ) СЕТКИ

4.1. Узлы физических сеток

Топологическая структура равновесных сеток (reversible, physical, reversibly cross-linked, temporary, transient) привлекают большое внимание как в теоретическом, так и в экспериментальном аспектах. Согласно Р. Flory [48], физические гели можно классифицировать следующим образом:

- хорошо упорядоченные ламеллярные структуры;
- полимерные сетки, образованные за счет агрегации, преимущественно неупорядоченные, но с областями порядка;
- специфические, неупорядоченные структуры.

Как видно, в основу классификации положена природа узлов сшивки, образованных, как правило, путем кластеризации. Из рассмотрения выпали обычные несшитые полимеры, в определенном временном интервале проявляющие свойства трехмерных полимеров за счет формирования узлов типа зацеплений и ориентационных кластеров, а также лабильные сетки с равновесными точечными сшивками. Именно последние представляют особый интерес, поскольку их можно рассматривать как модели ковалентных сеток, с одной стороны, и несшитых полимеров, с другой.

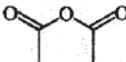
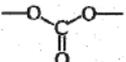
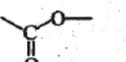
По-видимому, А. Tobolsky был первым, кто предложил концепцию лабильной физической сетки [49]. Согласно его схеме, в отличие от узлов сетчатого полимера, представляющих собой некоторый более или менее сложный фрагмент молекулярной структуры, или физических сеток, образуемых в результате агрегации макромолекулярных фрагментов, узлы обратимой сетки имеют точечный характер. Их концентрацию в этом случае можно описать простым равновесием:



где X — концентрация функциональных групп, способных к образованию связей, концентрация которых равна X_2 . Эти связи являются лабильными сшивками. Как правило, это кислородсодержащие (гидроксильные, карбоксильные, сложноэфирные и проч.), азотсодержащие (амидные, аминные и проч.), галоген-, серусодержащие и другие группы, способные к диполь-дипольному взаимодействию и к образованию водородной связи. Некоторое представление об энергии связей, определенных по теплоте испарения соответствующих низкомолекулярных органических веществ, дает таблица I.12.

Примером сильного межмолекулярного взаимодействия, приводящего к образованию физической сети, является диполь-дипольное взаимодействие групп $-\text{CN}$ в полиакрилонитриле и его сополимерах — бутадиенитрильных каучуках. Большой дипольный момент нитрильных групп делает возможной их димеризацию с энергией от 19 до 38 кДж/моль. Разрушению физической сетки, образованной этими узлами, приписывают особый релаксационный π -переход [6].

Энергия межмолекулярного взаимодействия функциональных групп

Группа	E , кДж·моль ⁻¹	Группа	E , кДж·моль ⁻¹
-CONH ₂	60.6	CHO-	18.0
-COOH	45.1	-Br	15.9
	35.1		15.1
-C ₆ H ₅	31.8	-NH ₂	15.1
-OH	30.5	-Cl	13.2
	27.6	-F	7.3
-CN	20.3	-O-	6.3
-I	20.1		2.1
	18.4		

Наличие водородной связи в полиамидах, полиэфирамидах, полиуретанах, полиэпоксидах, сополимерах акриловой и метакриловой кислот, поливинилового спирте и т. п. зафиксировано различными методами: ИК, ЯМР и др. Энергия водородных связей зависит от химической природы звена, в котором содержится активная группа. Так, к примеру, ароматические заместители препятствуют образованию водородных связей.

R. Stadler с сотр. изучал свойства полибутадиена, модифицированного группами 4-фенил-1,2,4-триазаолидин-3,5-диона. Будучи присоединенными к макромолекулам, эти группы, димеризуясь, образуют сшивки с энергией связи 57 ± 15 кДж/моль [50]. В тех случаях, когда группы, образующие водородные связи, расположены близко друг к другу, как, например, в сегментированных полиуретанах, возможно появление ассоциатов — многоцентровых узлов. Способность к фиксации многоцентровых узлов является характерным свойством полимеров. Примером может служить стереорегулярный полибутадиен, в котором узлы образуются в результате ассоциации комплементарных блоков стереорегулярных звеньев.

Как показывают расчеты [51], время жизни комплекса, образованного несколькими связями, каждая из которых составляет величину порядка нескольких kT , растет в степенной зависимости от числа связей, причем показатель степени существенно увеличивается с повышением энергии (рис. I.35).

Высокомолекулярные соединения способны образовывать физические узлы не только за счет сильного межмолекулярного взаимодействия, но и в результате кооперирования слабых, дисперсионных связей. Такое взаимодействие приводит к возникновению в полимере области ближнего порядка.

Методом молекулярной динамики на примере сшитых эпоксиолигодиенов показано, что подвижность узлов в существенной степени зависит от их типа. Кроме того, при сшивании затрудняется молекулярная подвижность фрагментов цепи, непосредственно примыкающих к узлам. Это должно вносить

вклад как в характер распределения по временам релаксации всей сетки, так и в степень увеличения наблюдаемой экспериментально T_g .

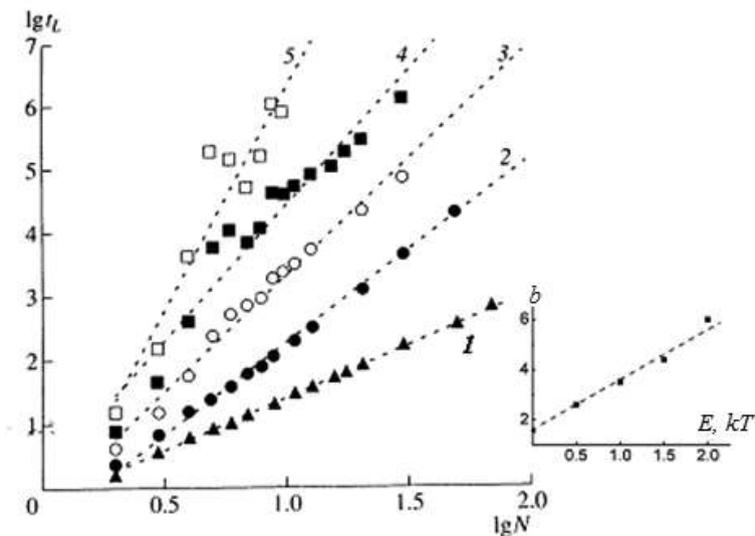


Рис. 1.35

Зависимость времени жизни ассоциата t_a , взаимодействующего в N последовательных точках, от энергии связи. E/kT : 0 (1), 0.5 (2), 1.0 (3), 1.5 (4) и 2.0 (5). На врезке показано соотношение показателя b и энергии связи

Известно, что полимерные системы выше температуры стеклования характеризуются наличием достаточно сильного ММВ энергетической природы, проявляющегося как ll -переход в расплавах [6]. Температуры ll -перехода и стеклования связаны простым соотношением: $T_{ll} \approx (1.2 \pm 0.05)T_g$. Другими словами, вплоть до температур, на $20-60^\circ$ превышающих температуру стеклования, сохраняются надмолекулярные образования, обеспечивающие кооперативность сегментального движения.

По представлениям Бартенева [6], для эластомеров в высокоэластическом состоянии и расплавах характерна λ -релаксация, обусловленная подвижностью долгоживущих ($\sim 10^4-10^5$ с) физических узлов, имеющих размеры порядка $10-100$ нм. О локальной упорядоченности свидетельствует наличие нескольких четких «межмолекулярных» максимумов на рентгеновских дифрактограммах как кристаллизующихся полимеров (полиэтилен, поли-4-метилпентен-1) в расплаве, так и некристаллизующихся при температурах выше T_g . Существование ближнего сегментального порядка в расплавах полимеров подтверждено методами рентгено- и электронографии. Анализ дифференциальных кривых функции радиального распределения позволил выявить наличие участков квазипараллельного расположения сегментов, простирающихся на ~ 2 нм вдоль цепи и на ~ 3 нм в поперечном направлении.

Аномальное изменение теплоемкости расплавов полиэтилена и полипропилена связывают с обратимым разрушением и восстановлением областей ближнего порядка смектического типа.

Анализ диэлектрических свойств полиэтилентерефталата и полиизобутилена в высокоэластическом состоянии, а также расчеты их конформаций, привел к выводу, что для количественного совпадения расчетных и экспериментально полученных значений дипольного момента и других диэлектрических характеристик необходимо допустить наличие упорядоченных участков цепей с квазикристаллической структурой.

Методами статического и динамического светорассеяния установлено, что в полиметил-*n*-толуилсилоксане ($T_g = -17^\circ\text{C}$) вплоть до 90°C сохраняются высокоплотные флуктуации. Полиэтилметакрилат ($T_g = 65^\circ\text{C}$) до 132°C сохраняет «память» о структуре стекла (метод ЯМР ^{13}C).

Представление о существовании высокоплотных флуктуаций (кластеров) в аморфных полимерах легло в основу кластерной теории процесса стеклования и структуры стекла [52, 53].

Кластеры нематической природы, которые также могут играть роль временных узлов [8], образуются не благодаря наличию некоего специфического межмолекулярного взаимодействия, но как следствие естественных свойств высокомолекулярных веществ: анизотропии сегмента и ограниченности пространства, в котором может быть расположена полимерная цепь вследствие эффекта исключенного объема. Такой ориентационный порядок наследуется полимером в стеклообразном состоянии, как это показано на примере аморфного поликарбоната методом диполь-дипольного взаимодействия ^{13}C - ^{13}C : в плотных областях преобладает укладка сегментов типа пучков, хотя в целом по образцу она остается хаотической.

Следует отметить, что олигомерные жидкости, как правило, характеризуются наличием ассоциатов с упорядоченным расположением молекул (по определению С. М. Межиковского сиботаксисы), которые проявляют себя в кинетике радикальных процессов отверждения олигомеров [1, 7].

На основе представлений о цилиндрической структуре кластера, в котором гидрофильные группы сегрегированы по оси, а гидрофобные на поверхности цилиндра, так что реакционноспособные связи линейно ориентированы вдоль оси, по зависимости величины падения скорости от концентрации добавки были рассчитаны среднее число молекул ряда алкилакрилатов, составляющих ассоциат, и эффективная константа роста цепи в заготовке. Эти величины оцениваются примерно так [54]:

бутилакрилат 10 и $50 k_p$,
додецилакрилат 44 и $220 k_p$,
цетилакрилат 33 и $170 k_p$,
нонилакрилат 37 и $200 k_p$,

где k_p относится к неассоциированному олигомеру.

Экспериментальных данных, свидетельствующих о наличии в полимерах при температурах выше T_g высокоплотных флуктуаций с высокой степенью взаимной ориентации сегментов, достаточно много. Получивший распространение в последнее десятилетие метод синхротронного рентгеновского излучения открыл новые возможности для изучения процессов ориентации и кристаллизации в эластомерах. Благодаря исключительно высокой интенсивности пуч-

ка дифракционную картину удается получить за короткое время, порядка 30 с, и таким образом проследить за процессом релаксации непосредственно в ходе деформирования полимера. Исследования показали, что как в натуральном каучуке, так и в сшитом полиизопрене при высоких степенях вытяжки более 60% цепей представляют собой неориентированные клубки, примерно 20% закристаллизованы и около 5% находятся в аморфном ориентированном состоянии [55].

Таким образом, и в отсутствие групп, обеспечивающих возникновение локализованных физических узлов, несшитый полимер демонстрирует наличие лабильной сетки, проявляющей себя в определенном временном интервале (плато высокоэластичности). Существование обратимой сетки не связано напрямую с химической природой полимера, которая, однако, влияет на параметры сетки через жесткость цепи.

4.2. Релаксационные свойства

Релаксационные свойства лабильных сеток напрямую определяются их структурой, т. е. количеством и качеством узлов, имеющих черты сходства и определенные различия по сравнению с узлами несшитых (зацеплениями) и трехмерных полимеров. Их сравнение по идее, предложенной Р. Штадлером (Stadler) [50], проведено в таблице I.13.

Таблица I.13

Характеристика узлов сеток различного типа

Сетка зацеплений (несшитые полимеры)	Физическая сетка	Химическая сетка (трехмерные полимеры)
Химическая структура не- существенна	Наличие функциональных групп, способных образовать связи типа водородных	Наличие функциональных групп, способных реагировать между собой
Практически отсутствует энергия образования — распада узлов ($\sim RT$)	Энергия порядка единиц ки- лоджоулей на моль ($\leq 10 RT$)	Энергия порядка десятков ки- лоджоулей на моль ($\geq 10 RT$)
Образование и распад уз- лов не обусловлены спе- цифическим взаимодей- ствием	Образование узлов требует специфической ориентации сегментов и определенной кооперативности	Образование узлов подчиняет- ся кинетическим законам, ча- сто осложненным диффузион- ными и иными процессами
Кооперативность несуще- ственна или играет не- большую роль	Кооперативность сегментов существенна для образова- ния и распада узлов лестнич- ного типа	Обычно кооперативные эф- фекты не принимают во вни- мание
Качество растворителя не играет роли	Эффект растворителя может быть определяющим для константы равновесия	Обычный кинетический эф- фект растворителя

Качественное сопоставление релаксационных свойств этих трех типов сеток дано на рисунке I.36.

Кривая 1 демонстрирует зависимость релаксационного модуля упругости несшитого полимера от времени. В определенном интервале времени, от τ_{\min} до τ_{\max} , в области плато высокоэластичности полимер проявляет свойства сетки. Затем, в терминальной области, резкое падение модуля характеризует переход в вязкотекучее состояние. Релаксационный модуль трехмерного полимера (кривая 3) в окрестностях τ_{\max} или остается на уровне плато (частосшитые полимеры, для которых химические и лабильные узлы суммируются, кривая 3') или переходит на уровень величины равновесного модуля (редкие сетки, в которых значение имеют только химические сшивки). Обратимые сетки (кривая 2) имеют две области плато. Первая соответствует физической сетке, в которой имеют значение оба типа лабильных узлов. При временах, больших τ_{\lim} , величину релаксационного модуля определяет концентрация тех же узлов, что и в несшитом полимере.

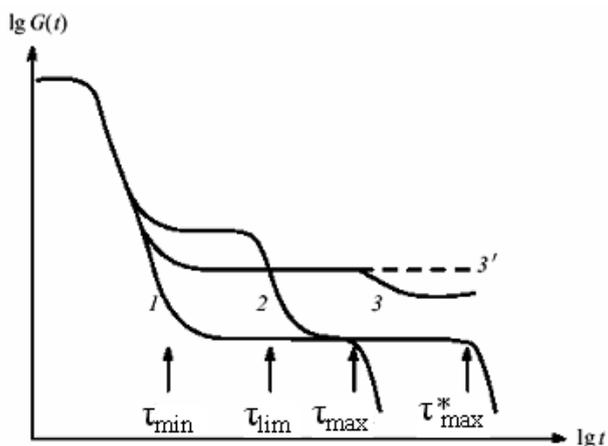


Рис. 1.36

Зависимость релаксационного модуля от времени несшитого полимера (1), равновесной (2) и неравновесной (3 и 3') сеток

Об адекватности той или иной модели судят по результатам экспериментов по релаксации ориентации несвязанных полимерных цепей. Согласно теоретическим представлениям их ориентация возможна, если длина цепи превышает M_e , т. е. если полимерная система в данном временном интервале представляет собой сетку. Однако в целом ряде работ было показано, что в несшитом полимере способны ориентироваться также олигомеры и короткие цепи. Движущей силой ориентации в этом случае является нематическое взаимодействие [8].

Наличие функциональных групп, взаимодействующих между собой с образованием сшивок, среднее время жизни τ которых меньше τ_{\lim} , существенно увеличивает τ_{\max} :

$$\tau_{\max}^* = \tau_{\max} \frac{2S^2\tau p^2}{12 - 9p + p^2},$$

где S — среднее число функциональных групп на цепь, p — вероятность образования сшивки. Физической причиной замедления релаксации является торможение диффузионного перемещения цепей возникающими лабильными сшивками — «липкое» (sticky) взаимодействие.

Релаксационное поведение равновесных сетчатых полимеров было изучено в работах Р. Штадлера с сотрудниками на примере полибутадиена, модифицированного группами 4-фенил-1,2,4-триазаолидин-3,5-диона. Будучи присоединенными к макромолекулам, эти группы, димеризуясь, образуют сшивки с энергией связи 57 ± 15 кДж/моль [50]. Увеличение концентрации модифицирующих групп приводит к росту релаксационного модуля в области плато G_N^0 , как это показано в таблице I.14 [56]. Как видно, понижение температуры ведет к росту модуля, что, очевидно, обусловлено температурной зависимостью константы равновесия (I.26). Такой характер влияния температуры на величину G_N^0 является отличительной особенностью равновесных сеток.

Таблица I.14

Влияние густоты равновесной сетки на величину модуля в области плато высокоэластичности, $T = 273$ К

$M_n \cdot 10^{-3}$	Степень модификации, моль. %	$G_N^0 \cdot 10^{-5}$, Па
26	0	6.0
	0.5	6.0
	2	6.9
	5	7.1
	7.5	9.1
28, $T = 237$ К	2	8.7
	3	9.6
	4	13.6
35	0	7.6
	1	9.1
48.5	0	7.5
	1	8.6
215	0	8.0
	1	9.2

В противоположность этому величина равновесного модуля ковалентных сеток растет пропорционально температуре. Полидиметилсилоксан, содержащий в цепи карбоксильные группы, демонстрирует своеобразную температурную зависимость релаксационного модуля, обусловленную формированием лабильной сетки. При низких температурах система является текучей, однако ее вязкость растет с температурой, демонстрируя рост числа межмолекулярных сшивок. Выше 80°C полимер быстро переходит в нетекучее состояние, и величина модуля меняется незначительно, вплоть до 140° . Лишь выше 160° сетка водородных связей разрушается, приводя к падению модуля и сокращению протяженности плато высокоэластичности.

На рисунке I.37 показана кинетика формирования сетки межцепных водородных связей [57]. Вначале $G' < G''$, что характерно для вязкоупругих си-

стем. К 8-часовой выдержке система достигает точки гелеобразования, $G' \approx G''$. В дальнейшем формируется сетка $G' > G''$.

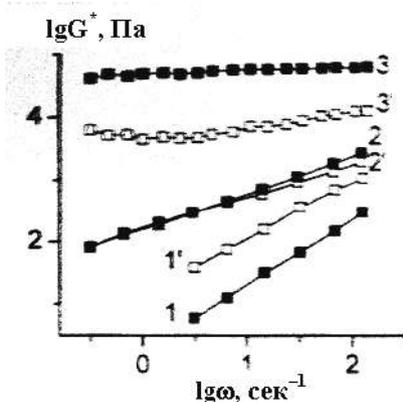


Рис. I.37

Частотная зависимость G' (1–3) и G'' (1'–3') образцов полидиметилсилоксана, выдержанных при 90 °С в течение 4 (1, 1'), 8 (2, 2') и 20 (3, 3') часов. Данные [57]

Следует заметить, что переход от сшитого к текучему состоянию при повышенных температурах обратим, тогда как понижение температуры ниже 80 °С ведет только к росту модуля. Следовательно, в исходном состоянии при низкой температуре текучесть полимера обеспечивается тем, что водородные связи, в основном, внутрицепные. Сетка межцепных связей, по-видимому, фиксирует развернутую конформацию макромолекул, препятствуя переходу межцепных связей во внутрицепные.

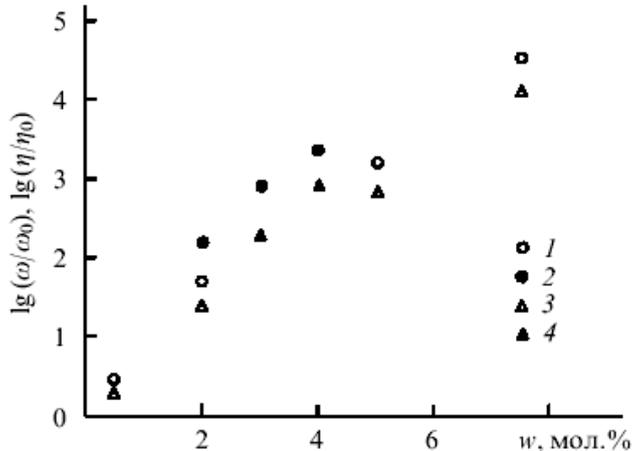


Рис. I.38

Зависимость протяженности плато высокоэластичности (1, 2) и вязкости (3, 4) от доли модифицирующих звеньев при температурах 273 (1, 3) и 233 К (2, 4)

На рисунке I.38 представлена зависимость ширины области плато и вязкости полибутадиена ($M_n = 2.6 \times 10^4$) от степени модификации по данным работ Штадлера [56].

Как видно, результаты качественно подтверждают выводы теории: вязкость существенно увеличивается с ростом концентрации активных функциональных групп, вследствие этого возрастает величина τ_{\max}^* . Эффект температуры также очевиден: ее понижение приводит к соответствующему росту вязкости. Ширина плато также растет. Концентрация функциональных групп сказывается также на параметрах уравнения НН (I.16): с ростом этой величины α слегка увеличивается, β заметно падает.

В рассмотренных выше системах узлы носили «точечный» характер. В то же время большое число физических сеток образуются за счет кластеризации полимерных звеньев.

Типичным примером таких систем может служить сополимер акриламида с нонилакрилатом, релаксационные свойства которого изучал Г. В. Королев с сотр. [58]. Узлы в этом случае возникают за счет водородных связей акриламидных звеньев. Модуль сетки зависит не только от их содержания в макромолекуле, но также от времени приложения и величины нагрузки, что сказывается на виде деформационных кривых σ - λ (рис. I.39).

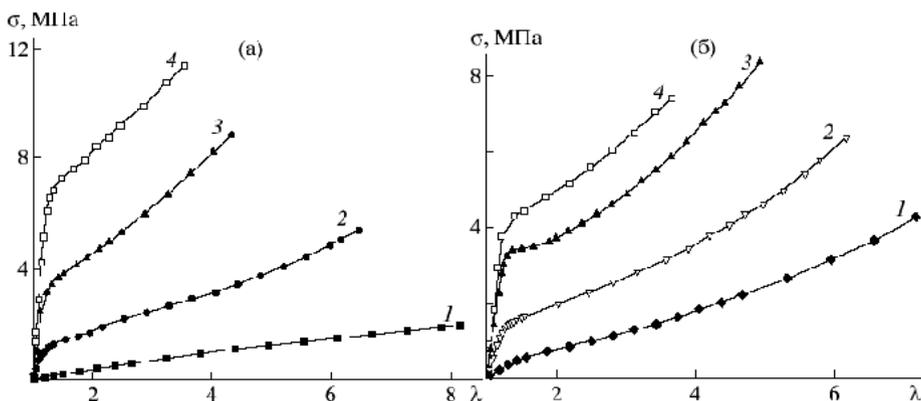


Рис. I.39

Кривые деформации сополимера акриламида с нонилакрилатом, $M_n = 12 \cdot 10^4$.
 а. Скорость растяжения 23 мм/мин, $T = 22^\circ\text{C}$, содержание звеньев акриламида, мол. %: 21 (1), 29 (2), 39 (3) и 48 (4). б. Скорость растяжения 50 мм/мин, содержание звеньев акриламида 21 мол. %, $T, ^\circ\text{C}$: 80 (1), 50 (2), 25 (3) и -10 (4)

При низкой деформации величина модуля упругости значительна, в дальнейшем она существенно падает. Переход происходит приблизительно при $\lambda = 1.3$, однако он не наблюдается при низком содержании акриламидных звеньев (кривые 1). По-видимому, эти закономерности свидетельствуют о сложной структуре узлов и об их перестройке в процессе деформирования. Повышение температуры также приводит к модификации вида кривых и снижению модуля на обоих участках деформирования (ср. рис. I.39а и б).

Формирование кластерных узлов возможно также за счет локального фазообразования или стеклования. В этом случае узлы могут иметь достаточно широкое распределение по размеру (число звеньев цепи, включенной в кластер, ξ) и функциональности (число цепей, s). В работе [59] на примере ряда систем были оценены эти параметры.

Система	ξ	s
Полиэтилен в толуоле	6.5	4
Полистирол в сероуглероде	3.4	3.4
Поливиниловый спирт в воде	16.3	от 2.1 до 3.6

Теплота образования таких узлов, характеризующая температурную зависимость релаксационного модуля, пропорциональна величине среднего размера кластера $S = s\xi$.

ГЛАВА 5. ТОПОЛОГИЧЕСКИ СВЯЗАННЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Макромолекулы, содержащие топологические связи, такие как поликатенаны (ПК) и полиротаксаны (ПР), любопытны не только из-за интригующей архитектуры, но также вследствие их беспрецедентной способности к внутри-молекулярному движению. Хотя идея включения механических связей в синтетические полимеры достаточно стара, только относительно недавно были разработаны изящные способы синтеза, позволившие ввести механические связи в макромолекулы. Сочетание этих путей ведет к разнообразным архитектурным формам [60]. Некоторые из них рассматриваются как молекулярные машины.

В 2016 г. J.-P. Sauvage, F. Stoddart и V. L. Feringa получили Нобелевскую премию по химии за работы в этой области с акцентом на последнем.

Вследствие относительной новизны проблемы обсудим методы получения ПР и ПК, которые дают представление не только о приемах синтеза, но и о принципах функционирования молекулярных машин.

5.1. Полиротаксаны

Принципиальной особенностью топологической структуры макромолекул ПР является наличие циклов, нанизанных на линейную цепь [61]. В качестве циклов используют сферанды типа краун-эфиров или кавитанды типа циклодекстринов, т. е. «молекулярные контейнеры», способные к образованию соединений включения и являющиеся в этом качестве «хозяевами». «Гостями» могут служить разнообразные макромолекулы: полиолефины, полиамины и полиамиды, простые и сложные полиэфиры, полисилоксаны и т. д.

По-видимому, наиболее популярным методом получения ПР является формирование соединений включения путем нанизывания циклов на цепь, но эта способность зависит от молекулярной структуры как «хозяев», так и «гостей», а также среды. Например, α -циклодекстрин с полиэтиленгликолем в воде образует комплексы, которые полностью диссоциируют в полярных органических растворителях таких, как диметилформамид.

Циклодекстрин в α -форме не реагирует с полиизопреном, β -форма образует комплексы с низкомолекулярным, а γ -форма с высокомолекулярным полимером. Возможно, этот эффект обусловлен размером полости «хозяина»: внутренние диаметры равны 0.47, 0.60 и 0.75 нм соответственно. Однако простые геометрические соображения не могут объяснить, например, следующую закономерность.

Оказалось, что олигоэтиленгликоли не способны образовывать ПР с α -циклодекстрином, если степень их полимеризации меньше 10. Очевидно, что причину этого эффекта следует связывать с элементарным равновесием. Действительно, как показано компьютерным моделированием методом броуновской динамики, короткие цепи (10 звеньев) сначала проникают в циклы, нанизывая их на себя, но затем ситуация изменяется в пользу 40-звенных

(рис. I.40). При низкой концентрации циклов (10 штук) 10-звенные цепи в конце процесса практически полностью их теряют (рис. I.40а, кривая 1), в случае высокой (35 штук) — около трети циклов расположено в коротких ПР (рис. I.40б, кривая 1). Длинные цепи содержат до 6 циклов, движущихся вдоль цепи, сталкиваясь друг с другом, соскальзывая с концов и снова нанизываясь [62]. Должно быть, циклы в большей степени и дольше задерживаются на длинных цепях, чем на коротких. Это и проявляется в стационарном состоянии.

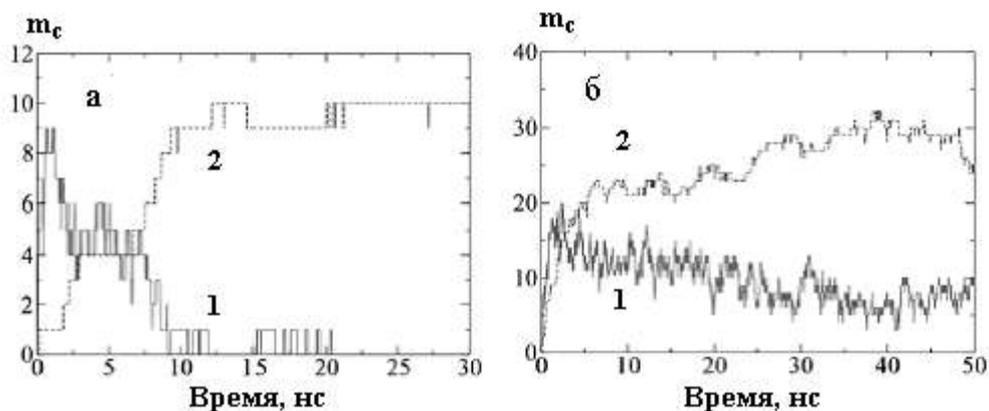
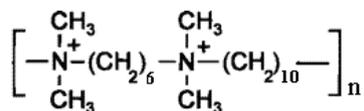


Рис. I.40

Кинетика нанизывания колец на линейные цепи, состоящие из 10 (1) и 40 (2) звеньев, при низкой (а) и высокой (б) концентрации циклов. m_c — число прореагировавших циклов

Способность полимеров с объемными заместителями образовывать ПР коррелирует с размером полости «хозяина». Так, полипропиленоксид комплексуется с β -циклодекстринами, но не с их α -формой, тогда как полиалкилвиниловые эфиры — только с γ -формой, причем выход продуктов зависит от величины алкильной группы.



Важное, если не определяющее, значение имеет характер межмолекулярного взаимодействия компонентов. Образование комплексов включения протекает с потерей энтропии и выигрышем энергии, т. е. является экзотермическим процессом. Например, комплексообразование в воде полиионена-6,10 с α -циклодекстрином характеризуется следующими цифрами (табл. I.15):

Таблица I.15

Термодинамика образования ПР

T [°C]	K_s [M ⁻¹]	ΔG_m [кДж·моль ⁻¹]	ΔH_m [кДж·моль ⁻¹]	$T\Delta S_m$ [кДж·моль ⁻¹]
35	700	-16.50	-30.00	13.57
50	450	-16.41	-34.53	18.12

Именно природа межмолекулярных связей приводит к возможности такого эффекта, как челночная миграция цикла по цепи [63]. На рисунке I.41 приведен соответствующий пример.

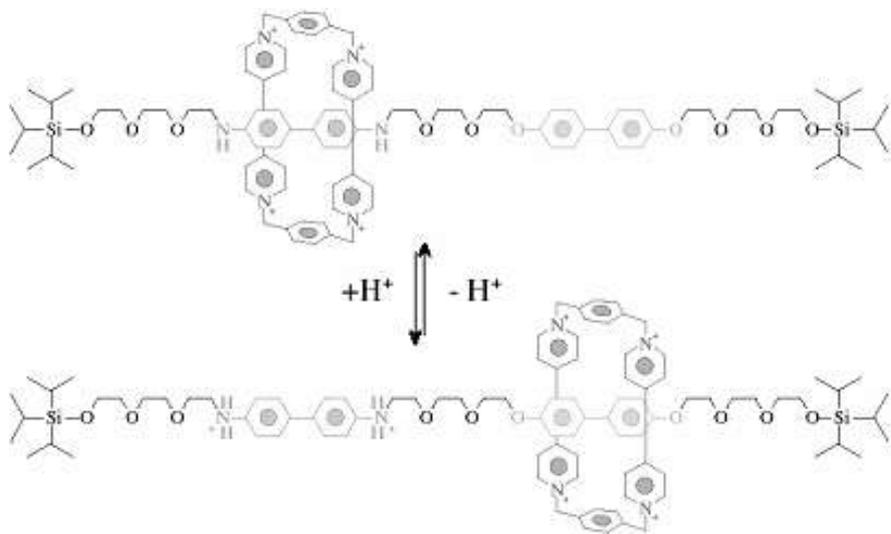


Рис. I.41

Схема челночного переключения. Пояснения в тексте

Полиэфирная цепь содержит две группы — фрагменты 4,4'-диаминодифенила и 4,4'-дигидроксидифенила. Электроноакцепторный цикл, включающий в себя ионизованные группы пиридила, преимущественно локализован на первом фрагменте, обладающем более сильными, чем фенольные, электронодонорными аминогруппами. Но изменение рН среды, приводящее к их ионизации и вследствие этого к потере электронодонорных свойств, заставляет биспиридиновый цикл переместиться на фенольный фрагмент.

Получаемые комплексы из-за их принципиальной нестабильности часто именуют псевдоПР. Использование при синтезе массивных концевых групп, препятствующих «сползанию» циклов, ведет к образованию истинных ПР. По существу, данный процесс следует квалифицировать как самосборку.

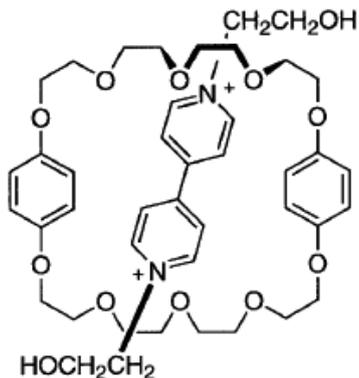
Другой способ синтеза ПР — формирование линейных макромолекул путем полимеризации или поликонденсации в среде циклических соединений. Например, в среде краун-эфира 30-краун-10 получали полиуретан по реакции диизоцианата с эквивалентным количеством диолов, в качестве которых использовали тетраэтиленгликоль (ТЭГ) и бис-(*n*-третбутилфенил)-бис-[*n*-(2-(2'-гидроксиэтокси)-этокси)-фенил]-метан (БГ). В зависимости от их соотношения получали ПР с разным содержанием циклов.

Доля БГ	0	0.1	0.4	0.7	1.0
<i>m/n</i>	0.032	0.036	0.040	0.045	0.049

Хотя в исходной смеси циклов в мольном соотношении было втрое больше, чем диолов, в продуктах реакции их было мало: отношение циклов к диольным звеньям m/n менее 0.05 и тем меньше, чем ниже доля БГ в смеси с ТЭГ. Очевидно, что это результат фиксации циклов на цепи полиуретана массивными звеньями БГ.

Количество циклов в ПР зависит от размера краун-эфира. Так, поликонденсация дифенилендиизоцианата с тетраэтиленгликолем приводит к получению продуктов со следующими величинами m/n :

Краун-эфир m/n	36-краун-12 0.16	42-краун-14 0.29	48-краун-16 0.2	60-краун-20 0.34÷0.87
---------------------	---------------------	---------------------	--------------------	--------------------------



Ю. С. Липатов с сотр. вели полимеризацию стирола в присутствии циклических олигоуретанов, образованных из гексаметилендиизоцианата и ди- или триэтиленгликоля. Циклические соединения находились в набухшем состоянии. Условия полимеризации обеспечивали достижение молекулярной массы полистирола $10^5 \div 10^6$. Рентгеноструктурный анализ показал, что циклы по цепи распределены неоднородно, что связано, по-видимому, с кластеризацией циклоуретанов в исходном состоянии. Об этом также свидетельствует тот факт, что в присутствии $ZnCl_2$, агента, способствующего агрегации уретанов, содержание циклов в ПР увеличивается почти вдвое. Вместе с тем, данные малоуглового рассеяния нейтронов показывают, что в хорошем растворителе циклы по цепи ПР располагаются случайным образом. В отсутствие блокирующих концевых групп описанными статистическими методами получают только нестабильные псевдоПР. Благодаря использованию прочных комплексов включения краун-эфиров с реакционноспособными реагентами удается стабилизировать ротаксаны путем (со)полимеризации или (со)поликонденсации. Так, соль 4,4'-дигидрокси-этилпиридиниума образует достаточно прочное соединение с бис-*n*-фенилен-краун-эфиром. Поэтому, этот ротаксан реагирует с диизоцианатом как целое совместно с другими диолами, приводя к получению ПР.

Своеобразный метод синтеза ПР разработал Т. Takata [64], предложив использовать обратимость дисульфидной связи. При ее разрыве с большой вероятностью образуется псевдоротаксан, который фиксируется в результате реком-

бинации (схема 1). При этом, естественно, возможно возникновение продуктов, содержащих один ([2]ротаксан) и два цикла ([3]ротаксан).

Фиксация реагентов за счет межмолекулярных сил в определенном месте на макромолекуле позволяет синтезировать ПР ступенчатым путем. В этом случае один фрагмент цикла (1, схема 2) закрепляют на цепи (3), после чего проводят реакцию циклообразования по реакции со вторым фрагментом (2). В результате получают ПР. Поскольку на данном отрезке цепи имеется несколько атомов кислорода цикл может образоваться в любом месте и в дальнейшем мигрировать, «перескакивая» с одного кислорода на соседний.

Нередко краун-эфиры синтезируют по аналогичному сценарию, закрепляя положение олигоэфирного фрагмента на цепи за счет водородной связи с аминогруппой. Но в этом случае имеет место эффект «узнавания» из-за редкого расположения соответствующих групп.

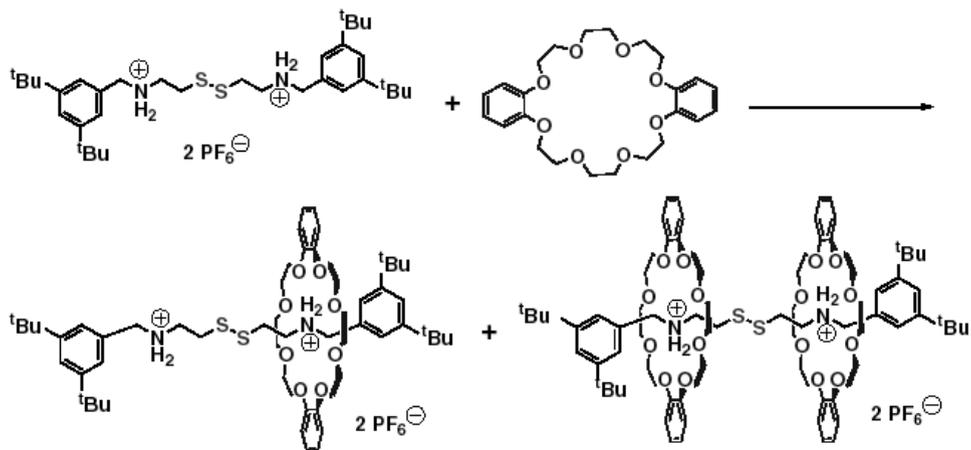


Схема 1
Синтез ПР методом Takata

На схеме 3 приведен пример такого способа получения ПР [66]: исходный фрагмент 1 связывается с цепью 3 по месту расположения группы $-N^+H_2$ и затем реагирует с замыкающим цикл диальдегидом 2.

Ступенчатые приемы синтеза ПР замечательны тем, что позволяют пользоваться цепями типа «гантелей», т. е. имеющими в качестве концевых массивные группы. Очевидно, что это обеспечивает необратимость процесса по причине невозможности «соскальзывания» циклов.

Все эти синтетические методы используются для получения полимеров более сложного топологического строения, в том числе разветвленных и сетчатых. Расположение циклов фиксировалось наличием аминогруппы. В отсутствие стабилизирующих концевых групп устанавливалось равновесие между псевдоротаксанами с разным количеством циклов, причем константы равновесия зависели от природы заместителя R (табл. I.16).

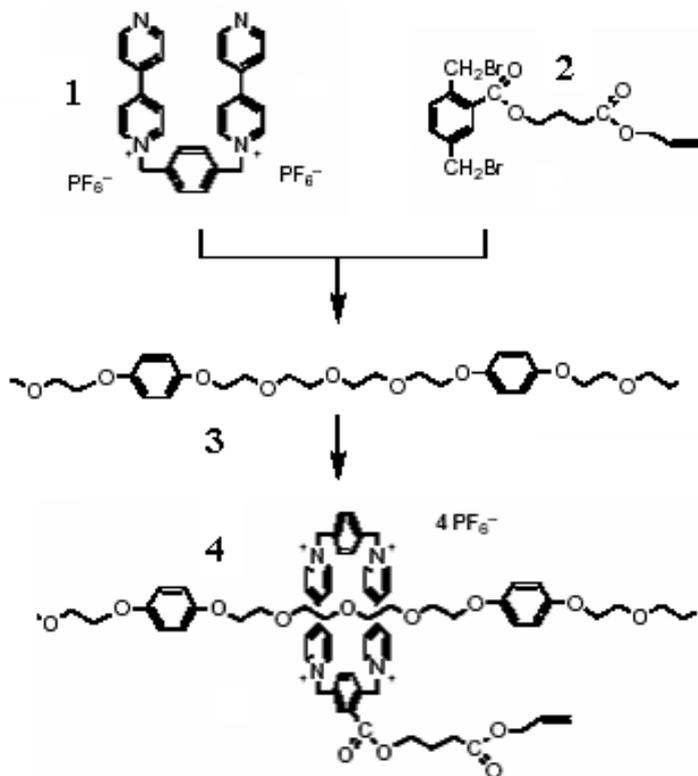


Схема 2

Ступенчатый синтез ПР. 1 — соль 1,4-бензил-4,4'-бипиридиума; 2 — эфир дибромметилена-3,5-бензойной кислоты; 3 — продукт поликонденсации тетраэтиленгликоля и 1,4-дибромбензола; 4 — ПР. Данные [65]

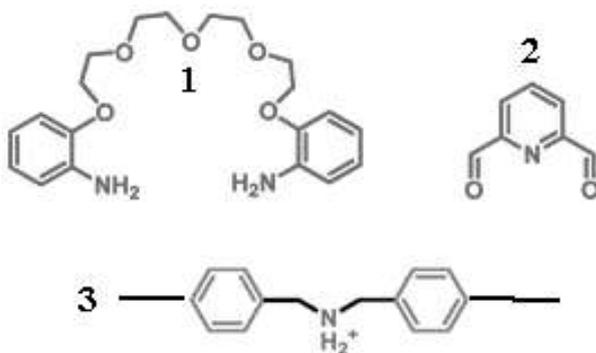


Схема 3

Ступенчатый синтез ПР на основе краун-эфира. 1 — фрагмент краун-эфира; 2 — замыкающая группа, 3 — фрагмент цепи. Данные [66]

Константы равновесия при последовательном синтезе разветвленных ПР

R	$10^{-2} \times K_1 (M^{-1})$	$10^{-2} \times K_2 (M^{-1})$	$10^{-2} \times K_3 (M^{-1})$	$K_0 = K_1 K_2 K_3$
COOCH ₂ G ₁	1.6 (±0.5)	0.65 (±0.13)	0.67 (±0.26)	0.70 (±0.64)
COOCH ₂ G ₂	2.5 (±0.6)	1.4 (±0.2)	2.1 (±0.6)	7.4 (±4.8)
COOCH ₂ G ₃	2.4 (±0.4)	2.8 (±0.2)	2.3 (±0.3)	15 (±6)

J. Stoddart с сотр. [67] воспользовались ступенчатой методикой синтеза ротаксанов с целью получения дендримера путем наращивания дендронов.

Полученный продукт был стабильным благодаря тому, что, в отличие от предыдущего случая, корневая молекула имела массивные концевые группы диоксиметил-3,5-бензола. Величину дендронов — заместителей в замыкающей краун-эфир молекуле диальдегида — варьировали от 1 до 3 поколений (схема 4).

При синтезе сетчатых полимеров используют двойкий подход. Один предусматривает сшивание макромолекул, содержащих в цепи циклические звенья, олигомерами, служащих «гостями». Другой — сшивание линейных цепей спаренными циклами, являющихся «хозяевами». В обоих случаях применяют весь арсенал синтетических приемов.

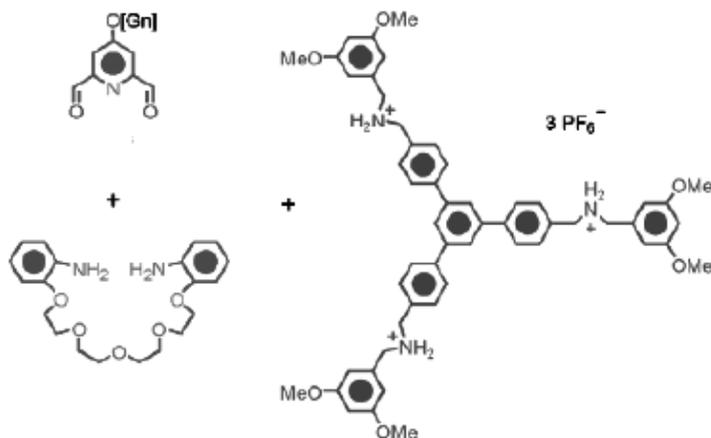


Схема 4

Ступенчатый метод синтеза дендримеров

На схеме 5 показано, как образуется сшивка по первому принципу с использованием реакции Таката формирования [3]ротаксана [68]. Сшитые кольца α -циклодекстрина связывают цепи полиэтиленгликоля в сетку, как это представлено на схеме 6 [584].

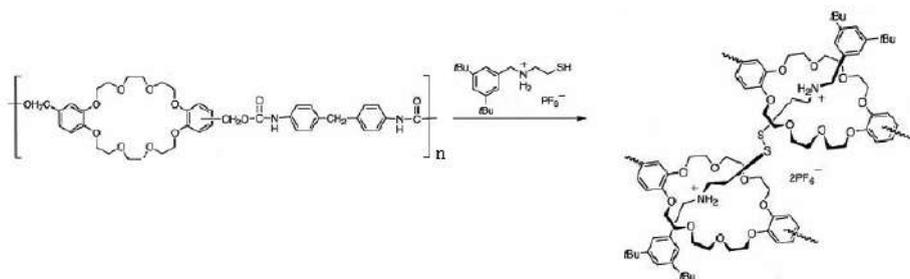


Схема 5

Получение сетчатого полимера путем сшивания макромолекул, содержащих циклы [68]

В принципе, таким же образом могут быть получены связки из трех и более циклов. В цитируемой работе сначала были образованы ПР, а затем циклодекстрины сшивались цианурхлоридом.

При сополимеризации виниловых мономеров с циклами, несущими реакционноспособную группу, также возможно образование сетчатого полимера, обусловленное включением растущих цепей в подвешенные циклы.

Этот метод впервые реализован в работе А. Zada и др. [69]. При этом было показано, что гелеобразование происходит при величине цикла не менее 22 атомов (продукт конденсации гексаэтиленгликоля и хлорангидрида фумаровой кислоты) и содержании циклических сомономеров в реакционной смеси более 2.5%. По-видимому, только небольшая часть последних фигурирует в процессе как бифункциональные реагенты. Хотя нельзя исключить вероятность их расхода на внутрцепное сшивание.

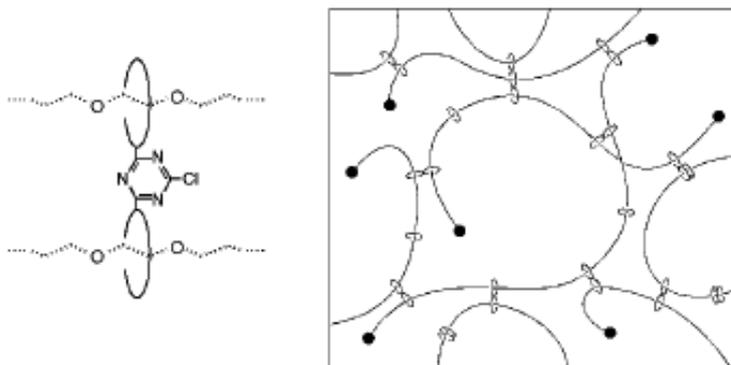


Схема 6

Сшивание макромолекул спаренными циклами [68]

Очевидно, что также возможна самосборка трехмерных ПР любым путем, исходя из предварительно сшитых циклов.

Таким образом, ПР представлены разнообразными топологическими формами, однако трудности синтеза пока не позволили им выйти за пределы лабораторий.

5.2. Поликатенаны

Синтез ПК базируется на тех же принципах, которые используются в случае ПР, а именно, координация реагентов за счет межмолекулярного взаимодействия, а затем замыкание цикла [70]. Первичным элементом архитектуры макромолекул, включающих катенаны, служит [2]катенан — пара колец, соединенных друг с другом механическим (нехимическим) образом. Его предшественником является псевдо[2]ротаксан при условии, что «гость» способен вступить в реакции циклизации.

Оригинальный способ синтеза [2]катенанов, разработанный Стоддаром и др. [71], при наличии соответствующих молекулярных фрагментов использует свойство обратимости реакции метатезиса. Эффективность приема (выход более 70%) показана на примере олефин-24-краун-6, который в разомкнутом состоянии образует [2]ротаксан с циклом, содержащим группу аммония. ПК получают, последовательно используя координацию линейной и циклической молекул с образованием соответствующих ротаксанов и последующим замыканием цикла тем или иным путем.

На схеме 7 изображены топологические структуры синтезированных ступенчатым способом некоторых [n]катенанов ($n = 2 \div 7$ — число топологически связанных циклов) на основе трис-1,5-нафто-57-краун-15. Производные 4,4'-бипиридиниума (2) после образования комплекса с краун-эфиром (1) циклизуются по реакции с дибромидом (3). Этот процесс повторяется неоднократно.

Иной путь получения ПК связан с обладанием циклическими молекулами реакционноспособных групп. Вовлекая их в процесс поликонденсации, формируют, например, из [2]катенана поли[2]катенан. На схеме 8 приведен пример синтеза последнего [72].

Продемонстрированные выше методы формирования ПР и ПК в принципе используются для синтеза молекулярных машин, хотя в этом качестве фигурируют сравнительно низкомолекулярные соединения [73]. Одним из ключевых свойств, обеспечивающих их механические движения, является способность к челночной миграции цикла (рис. 1.42) [73].

Очевидно, что трансляционными перемещениями этого типа не исчерпываются механизмы реализации молекулярных машин. Основное внимание исследователей привлекают синтез и строение молекул, которые могут подвергаться обратимым структурным изменениям под действием различных факторов. В частности, существенную роль играют индуцированные светом внутримолекулярные конформационные переходы [74]. Однако все в большей степени научные работы эволюционируют от простого наблюдения и разработки динамических молекулярных строительных блоков к изучению механизма их функционирования. В этом смысле существенное значение приобретают исследования полимерных НК, взаимодействия их компонентов в процессах формирования и эксплуатации.

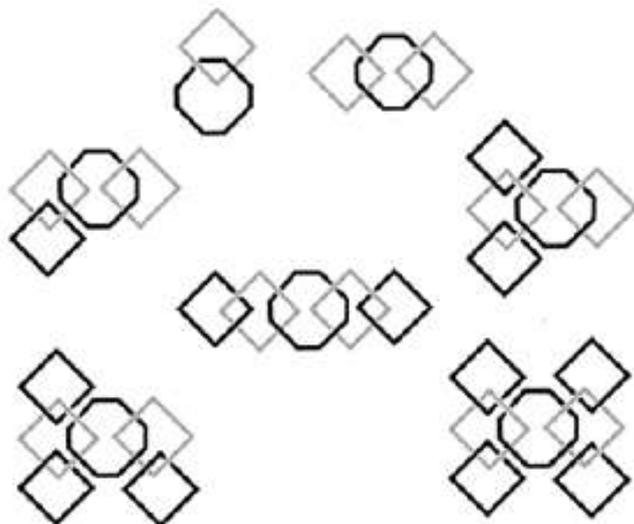
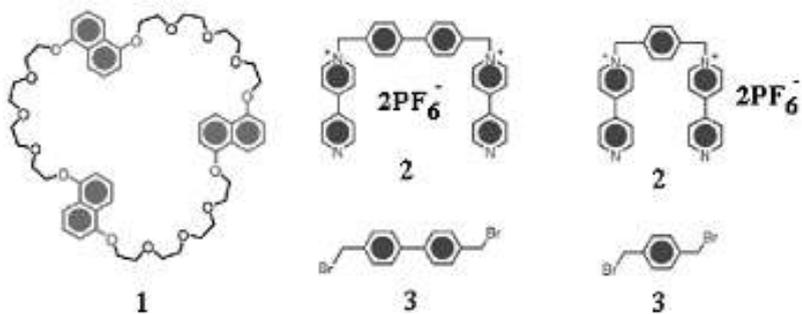
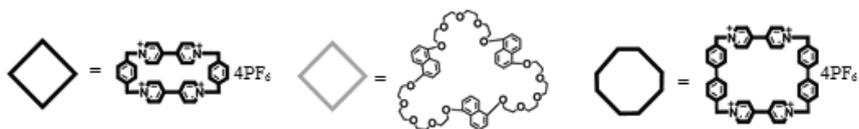


Схема 7

Синтез ПК ступенчатым методом [71]. 1 — краун-эфир, «хозяин»; 2 — «гости»,
3 — замыкающие реагенты. На схеме геометрические фигуры обозначают:



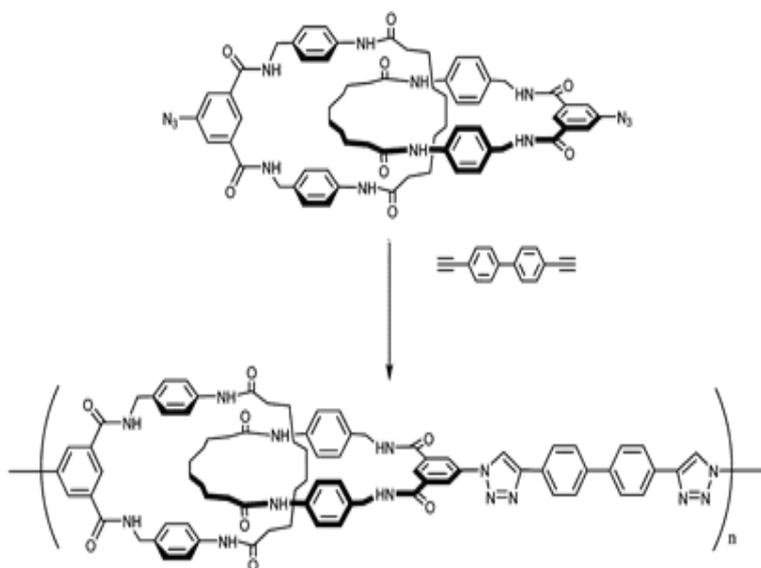


Схема 8

Заметим, что катенан состоит из одинаковых циклов из-за возможности взаимной координации благодаря наличию в них как аминной, так и карбонильной групп. Данные [72]

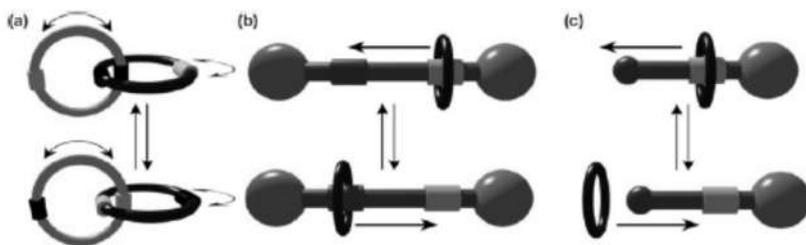


Рис. 1.42

Схемы переключения механически заблокированных молекул. Данные [73]. Функциональные группы, включенные в рамки молекулярной архитектуры, находятся под влиянием различных факторов, включая свет, pH, окислительно-восстановительную активность, стимулирующих ионное программирование переключения между стабильными распознаваемыми состояниями. Их действие облегчает перемещение заблокированных компонентов относительно друг друга. (a) Катенаны состоят из заблокированных макроциклов, которые могут свободно вращаться и включать несколько термодинамически устойчивых конфигураций. (b) Челночное движение нанизанного макроцикла между двумя устойчивыми состояниями ротаксана, в котором стерически громоздкие концевые группы на стержне предотвращают удаление макроцикла. (c) Однонаправленное удаление и нанизывание макроцикла на стержень в псевдоротаксане

**ЧАСТЬ II.
СТРУКТУРА И СВОЙСТВА
ПОЛИМЕРНЫХ
НАНОКОМПОЗИТОВ**

ГЛАВА 1. НАПОЛНИТЕЛИ

1.1. Углеродные и минеральные наполнители

1.1.1. Углеродные нанотрубки (УНТ)

Структура и свойства УНТ

Первое сообщение о синтезе УНТ относится к 1982 г., однако приоритетной обычно считают статью С. Ииджимы 1991 г. Заметим что еще в 1952 г. Л. В. Радужкевич и В. М. Лукьянович наблюдали в электронном микроскопе нитевидный углерод².

Получают УНТ несколькими способами. Наиболее распространенные и исторически первые: дуговой синтез, лазерный синтез и некоторые другие методы испарения графита, пиролиз углеводородов, каталитическое выращивание путем разложения карбидов металлов и проч.

Уникальность физических и механических свойств УНТ, несмотря на относительно высокую стоимость, дала основание для использования их в качестве наполнителей в полимерных композиционных материалах. УНТ представляют собой регулярную сотовую структуру, свернутую в полый цилиндр, концы которого могут быть увенчаны полусферами фуллерена. Шестичленные сотовые ячейки образованы углеродными атомами в sp^2 -гибридизации.

Различают два вида УНТ: однослойные³ (ОСУНТ) и многослойные (МСУНТ). Первые имеют диаметр $0.7\div 3$ нм. Диаметр вторых зависит от числа вставленных друг в друга цилиндров, связанных между собой слабыми ван-дер-ваальсовыми связями (расстояние между слоями составляет 0.34 нм), и обычно варьирует от 2 до 25 нм, и даже до 100 нм. Длина УНТ достигает нескольких микрон, так что аспектное отношение (длины к радиусу) может иметь значение сотен и даже тысяч.

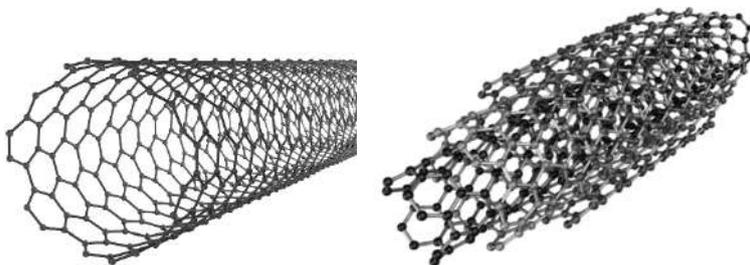


Рис. П.1

Схематическое изображение одно- и многослойных УНТ

² Радужкевич Л. В., Лукьянович В. М. Журнал физической химии / Л. В. Радужкевич, В. М. Лукьянович. — Т. 26. — 1952. — С. 55.

³ В англоязычной литературе употребляется термин «одностенные» (single-wall carbon nanotubes).

По грубой оценке, плотность ОСУНТ $\sim 0.6 \text{ г/см}^3$, МСУНТ — лежит в пределах $1\text{--}2 \text{ г/см}^3$ в зависимости от состава; преимущественно 1.3 г/см^3 . По сравнению с углеродными волокнами УНТ более рыхлые, а модуль и прочность у них выше (табл. II.1). Как видно, по всем показателям УНТ значительно превосходят углеродные волокна. Разброс значений обусловлен зависимостью свойств от строения УНТ.

Таблица II.1

Сравнительные механические свойства УНТ и углеродных волокон

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

Теоретический расчет, основанный на молекулярно-структурной механике, показал, что модуль ОСУНТ обратно пропорционален диаметру. При низких нагрузках УНТ ведут себя как упругие жесткие материалы, однако при больших проявляются их пластические свойства. Возможность больших деформаций обусловлена структурными перестройками. Вначале это образование дефектов на поверхности в результате превращения четырех шестичленных циклов в два пяти- и два семичленных, их накопление и дальнейшие перегруппировки такого типа. Уже вследствие этого происходит деформирование УНТ. Рост нагрузки ведет к образованию перетяжек, вытягиванию трубки в струну подобно тому, как деформирование полимеров протекает через образование шейки. В случае МСУНТ возможен «телескопический» механизм — вытягивание внутренних трубок. Все это объясняет большую величину предельной деформации и, соответственно, прочности УНТ.

Электронные, а следовательно, и электропроводящие свойства УНТ зависят от их хиральности. Последняя возникает в процессе синтеза и характеризует способ сворачивания плоскости графита в цилиндр. С хиральностью связаны диаметр и спиральность трубки. Предельные случаи имеют конфигурации зигзага и кресла. Первая структура полностью симметричная (нулевая спиральность), вторая спиральная под углом 30° . Хиральность определяют двумя индексами, n и m . Хиральный угол θ равен:

$$\theta = \arctg\left(\frac{m\sqrt{3}}{2n+m}\right).$$

При $m = 0$ $\theta = 0$, что характеризует конфигурацию зигзага. Креслу соответствует условие $n = m$, $\theta = \pi/6$. Диаметр ОСУНТ d также связан с параметрами m и n .

$$d = \frac{b\sqrt{3}}{2\pi} \sqrt{n^2 + mn + m^2}, b \text{ — длина C—C-связи (0.142 нм)}.$$

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

Подобно металлам УНТ обладают высокими значениями теплоемкости (для ОСУНТ более 0.8 Дж/г·К при комнатной температуре) и теплопроводности (более 200 Вт·м⁻¹·К⁻¹).

Химические свойства УНТ обусловлены тем, что сравнительно легко происходит дегибридизация углеродных атомов — переход $sp^2 \rightarrow sp^3$. Отсюда проистекает возможность различных реакций: окисление с образованием карбоксильных и гидроксильных групп, галоидирование, присоединение свободных радикалов и ион-радикалов, реакции Дильса — Альдера и т. п. Ковалентная модификация поверхности УНТ в определенной степени сказывается на их электронных свойствах, а также может привести к искривлению трубки. Нековалентное взаимодействие с низкомолекулярными и полимерными сорбатами, которое обеспечивается, в частности, образованием π - π -связей, такого влияния практически не оказывает. Способность УНТ вступать в химические реакции открывает широкий простор для их модифицирования.

Известно, что любой из методов синтеза УНТ ведет к их образованию в виде агломератов. Поэтому для получения полимерных композитов в первую очередь необходимо последние диспергировать. С этой целью применяют механическое воздействие, используя ультразвуковые генераторы или скоростные мешалки. Однако дисперсии УНТ будут стабильными только в том случае, если диспергирование проводится в среде поверхностно-активных низкомолекулярных или полимерных веществ. Весьма эффективным способом диспергирования ОСУНТ оказалось сонирование их ультразвуком в водно-спиртовом растворе NaOH.

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

Пространственное распределение УНТ

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

Кривые зависимости вязкости от концентрации в случае полимеров и УНТ аналогичны. Как и в случае полимеров, в области высокого разбавления вязкость системы пропорциональна концентрации УНТ, что позволяет характеризовать их размер величиной характеристической вязкости $[\eta]$: для трубок с диаметром 10 ± 2 нм и аспектным отношением 110 и 37 были получены значения $[\eta]$ 100 и 48 мл/г. При более высоких концентрациях вязкость резко растет, что в полимерных системах связывают с формированием сетки зацеплений. Критическая концентрация длинных трубок около 0.5 об. %, короткие в интервале концентраций до 2% в режим резкого роста вязкости не переходят.

В таблице II.2 приведены значения критических концентраций ϕ_k формирования сетки зацеплений УНТ в некоторых полимерных системах.

Таблица II.2

Критические концентрации формирования сетки зацеплений УНТ

Полимерная матрица	Тип УНТ	Параметры УНТ		ϕ_k , вес. %
		d , нм	l , мкм	
Полиэтилентерефталат	МСУНТ	10÷20	5÷15	0.6
Полиметилметакрилат	ОСУНТ	—	—	0.12
Поликарбонат 170°C	МСУНТ	12	—	5
— 220°C	—	—	—	1.25
— 280°C	—	—	—	0.5
Поликарбонат 260°C	МСУНТ	10÷15	1÷10	< 2
Полиэфирэфиркетон	МСУНТ	9.5	1.5	1
Поли-ε-капролактон	МСУНТ	10÷20	10÷30	< 3
Сополимер стирола с изопреном, 90÷130°C	ОСУНТ	—	—	0.033÷0.14

Предполагается, что в образовании сетки на равных принимают участие и макромолекулы, и трубки. В пользу этой концепции может служить то, что прививка макромолекул полиметилметакрилата к МСУНТ уменьшает величину ϕ_k с 2.5 вес. %, полученной в системе немодифицированные МСУНТ — полиметилметакрилат, до 1.5%.

Температурная зависимость величины ϕ_k (табл. II.2, строки 3–5) свидетельствует, по-видимому, о частичной агрегации последних, степень которой падает с температурой. В интервале концентраций 0.5–2% тангенс угла потерь $\text{tg}\delta$ перестает зависеть от частоты, что в полимерных системах обычно служит признаком обратимого или необратимого гелеобразования. Таким образом, критическую концентрацию (табл. II.2, строка 4) с полным основанием можно связать с моментом формирования флуктуационной сетки.

Динамические испытания водных растворов МСУНТ (диаметр 11 ± 3 , длина 910 ± 650 нм) в интервале концентраций 0.4÷11 об. %, показали, что при малых амплитудах динамические модули G' и G'' не зависят от частоты. Обычно

это рассматривается как признак наличия сетчатой структуры. Их величина с концентрацией ϕ растет по степенному закону:

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

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

Связь градиента скорости сдвига du/dy с напряжением τ удовлетворительно описываются соотношением Бингама:

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

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

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

К сожалению, релаксационных данных по формированию сетки с участием УНТ крайне мало. Зато много результатов по порогу перколяции, полученных путем измерения электропроводности. Поскольку проводимость обеспечивается наличием контактов между трубками, очевидно, что величина порога в системе, содержащей достаточно длинные макромолекулы, может быть больше, чем критическая концентрация формирования флуктуационной сетки.

Порог перколяции. Теория перколяции исходит из того представления, что НЧ по мере роста их объемной концентрации ϕ собираются в кластеры все большего размера и, достигнув некоторого значения ϕ_c , образуют бесконечную структуру, так называемый перколяционный кластер. Величина ϕ_c есть порог перколяции, или протекания. Таким образом, $\phi_c \geq \phi_k$.

В том случае, когда НЧ способны проводить электричество, при $\phi \geq \phi_c$ электропроводность σ композита возрастает на порядки. Изменение σ происходит в виде резкого увеличения в узкой области концентраций НЧ. Это позволяет рассматривать перколяционный переход изолятор-проводник как фазовый переход второго рода.

Все кластеры обладают фрактальной структурой. «Путешествие» по связям, соединяющим НЧ в конечном кластере ($\phi < \phi_c$), неминуемо ведет в тупиковые ветви («хвосты»). Перколяционный кластер ($\phi \geq \phi_c$) обладает хотя бы одним путем, связывающим противоположные границы образца композита, хотя «хвостов» в его структуре предостаточно.

Вблизи порога перколяции зависимость $\sigma(\varphi)$ описывается соотношениями (II.1):

$$\sigma \propto \begin{cases} 0, & \varphi < \varphi_c, \\ (\varphi - \varphi_c)^\beta, & \varphi \geq \varphi_c. \end{cases} \quad (\text{II.1})$$

Для целей последующего изложения полезно ввести понятие корреляционной длины (характерного размера) конечного кластера ξ :

$$\xi \propto (\varphi_c - \varphi)^{-\nu}, \quad \varphi < \varphi_c. \quad (\text{II.1a})$$

Параметры β и ν носят название критических показателей.

Естественно, значение порога перколяции зависит от структурных характеристик НЧ. На рисунке I.2 представлены данные Li и др. [75] по влиянию степени дисперсности и аспектного отношения χ НЧ на величину φ_c . В работе изучали поведение цилиндрических НЧ длиной l и диаметром d . Авторы получили уравнение, связывающее величину φ_c с параметрами НЧ и степенью их агрегации ε . Кривые относятся к расчету по уравнению для значений ε и обозначены на рисунке номерами. При значении аспектного отношения $l/d = \chi \sim 100$ кривые, изображающие функцию $\varphi_c = f(\chi)$, выходят на плато, и решающим фактором становится именно агрегация. И чем она меньше, т. е. больше дисперсность частиц, тем ниже порог перколяции. Вместе с тем, как следует из этих результатов, величина φ_c не чувствительна к размеру НЧ при $\chi < 10$. Здесь же точками изображены данные эксперимента по МСУНТ.

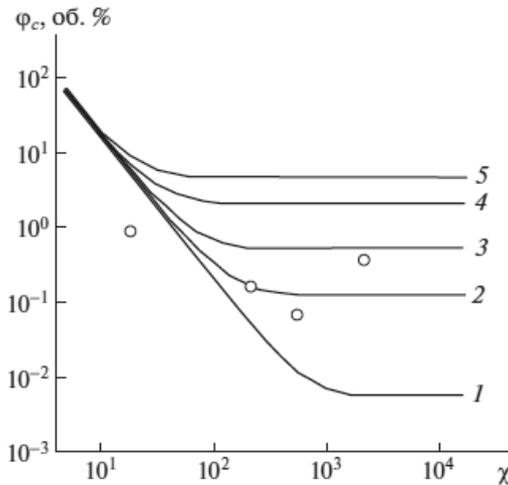


Рис. II.2

Связь величины φ_c с параметрами ε и χ . $\varepsilon = 0.01$ (1), 0.05 (2), 0.1 (3), 0.2 (4) и 0.4 (5).
Пояснения в тексте. Данные [75]

Значение критической концентрации φ_c зависит не только от таких параметров, как размер и форма НЧ, но и от взаимодействия между ними и матри-

цей. Действительно, по электропроводности порог в полиэтилентерефталате составляет 0,9, в полиметилметакрилате 0,39, а в стирол-изопреновом сополимере 0,2 вес. % (ср. с данными табл. П.2).

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

Принципиальным отличием УНТ от макромолекул является отсутствие гибкости. Хотя их конфигурация, по-видимому, отлична от прямолинейной из-за наличия дефектов на поверхности, приводящих к изгибам, форма трубки во времени не меняется. Персистентная длина ОСУНТ равна 27 мкм, что значительно превышает длину обычно используемых трубок. Для УНТ с конечными размерами кажется естественным существование жидкокристаллического состояния. Если продолжить аналогию с полимерами, то следует обратиться к работам Флори, который предсказал возможность формирования в системах жесткоцепных и стержнеобразных макромолекул упорядоченных по ориентации структур, т. е. фактически нематических жидких кристаллов. Критическую концентрацию ϕ^* перехода от изотропного к локально упорядоченному состоянию в первом случае определяет параметр жесткости f , равный доле гибких звеньев в цепи. Другими словами, f характеризует протяженность прямолинейных участков. Во втором случае ϕ^* зависит только от величины аспектного отношения χ .

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

Действительно, изотропный водный раствор МСУНТ при концентрации выше 4,3 объемн. % расслаивается, образуя нематическую фазу. Зародыши жидкокристаллического типа возникают при более низких концентрациях, определяемых вышеприведенным соотношением, поскольку $\chi \gg 1$.

Все вышеописанное определяет в той или иной мере свойства композиционных материалов с УНТ в качестве наполнителей.

1.1.2. Графен и фуллерен

Графен по своей молекулярной структуре сродни УНТ и представляет собой модификацию углерода, образованной слоем атомов углерода толщиной в один атом, находящихся в sp^2 -гибридизации и соединенных посредством σ - и π -связей в гексагональную двумерную кристаллическую решётку. По оценкам, графен обладает большими значениями механической жёсткости и теплопроводности (~ 1 ТПа и $\sim 5 \cdot 10^3$ Вт·м⁻¹·К⁻¹ соответственно). Высокая подвижность носителей заряда (максимальная подвижность электронов среди всех известных материалов) делает его перспективным материалом для использования в самых различных приложениях, в частности как будущую основу нанoeлектроники.

Одним из способов получения графена служит механическое отщепление слоёв от высоко ориентированного пиролитического графита. Он позво-

ляет получать наиболее качественные образцы с высокой подвижностью носителей тока.

За работы по исследованию графена русским ученым, работавшим в Англии, А. К. Гейму и К. С. Новосёлову была присуждена Нобелевская премия по физике за 2010 г.

В случае полимерных НК графен превышает УНТ по реологическим, термическим и механическим свойствам. Это различие может объясняться двумерностью и большей величиной удельной поверхности графена, что увеличивает межфазное взаимодействие наполнителя с полимерной матрицей, тогда как УНТ могут взаимодействовать с полимерами только через одномерные линейные контакты. Но для их реализации необходимо обеспечить расслоение (exfoliation) микрокристаллов — состояние, в котором обычно находится графен.

Как и УНТ, графен способен реагировать с ароматическими соединениями и соответствующими полимерами, поверхностно-активными веществами без нарушения молекулярной структуры за счет ионного взаимодействия при помощи образования π - π -связей. Это позволяет интеркалировать соответствующие соединения и расщепить микрокристаллы графена.

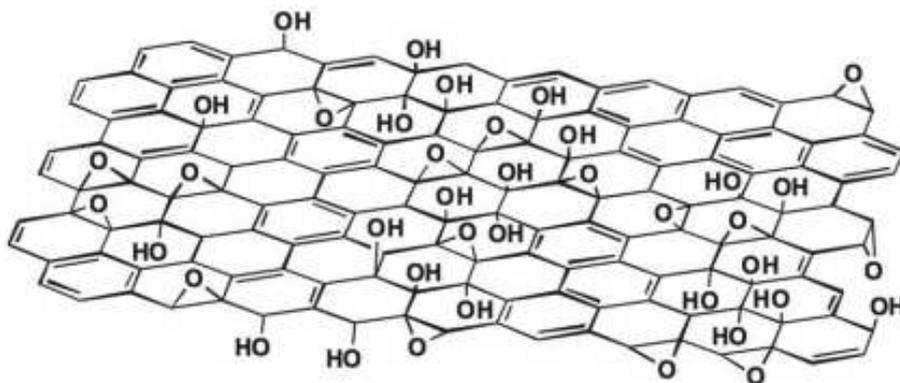


Рис. П.3

Схематическое изображение окиси графена

Обработка графита сильными окислителями ведет к образованию оксида графена (GO), химическая структура которого схематически изображена на рисунке П.3. Как видно, GO содержит привитые гидроксильные и эпоксидные группы. Возможно также наличие фенольных, карбонильных, карбоксильных, арильных, эфирных групп. По степени окисления GO сильно различаются и могут содержать от 3 до 40 вес. % кислорода. Разные типы позволяют осуществлять разнообразные виды реагирования с макромолекулами посредством электростатического притяжения, π - π -взаимодействия и водородных связей.



Наличие пятичленных циклов приводит к сворачиванию атомной плоскости в конус. Фуллерен (C_{60}) имеет шаровую структуру при 12 таких дефектах и 20 шестичленных циклах. Так как каждый атом углерода фуллерена принадлежит одновременно двум шести- и одному пятиугольнику, то все атомы в C_{60} эквивалентны.

За открытие фуллерена (1985 г.) R. Smalley, R. Curl и H. Kroto в 1996 г. получили Нобелевскую премию.

C_{60} практически нерастворим в полярных растворителях, зато в неполярных образует растворы, причем наибольшая растворимость в ароматических углеводородах. C_{60} предоставляет собой кислоту Льюиса. Поэтому растворимость растет по мере усиления электроннодонорных свойств растворителя. Все это открывает перспективу использования фуллерена в полимерных НК, несмотря на его высокую стоимость.

Наиболее популярными наполнителями из класса минералов для полимерных НК являются слоистые силикаты, иногда называемые наноглинами (nanoclay), в частности монтмориллонит (ММТ).

1.1.3. Монтмориллонит

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

Химический состав ММТ непостоянный. Содержание главных составных частей колеблется в следующих пределах (в мас. %): SiO_2 — от 36 до 54, MgO — от 0.2 до 26, Al_2O_3 — от 0.15 до 30, H_2O — от 12 до 26, Fe_2O_3 — до 29. Кроме того, могут присутствовать окиси железа, хрома, никеля, меди, цинка, калия, кальция, натрия.

Структура ММТ в нанометровом масштабе представляет собой трехслойные пакеты ~0.7 нм толщиной и несколько сотен нанометров в длину и ширину: два слоя кремнекислородных тетраэдров, обращённые вершинами друг к другу, с двух сторон покрывают слой алюмогидроксильных октаэдров (рис. П.4). На микронном уровне эти пакеты собраны в первичные частицы и обращены друг к другу одноименно заряженными слоями кислородных атомов, в результате чего кремнекислородные и алюмокислородные слои удерживаются ван-дер-ваальсовыми силами.

Они образуют агрегаты на более высоком уровне, структурной особенностью которых является то, что молекулы полярных жидкостей могут входить в межслоевые пространства, вызывая его расширение. Оно может изменяться в

широких пределах — от 0.96 нм (при отсутствии полярных молекул между элементарными слоями) до полного разделения пакетов. В обычных условиях ММТ с натрием в качестве обменного катиона имеет один слой воды в межслоевом пространстве, при этом межплоскостное расстояние составляет примерно 1.25 нм.

В ходе формирования НК пакеты должны быть расслоены, чтобы получить большую площадь контакта с матрицей. Для облегчения расслоения необходима обработка поверхности пакетов с целью изменения их гидрофильной природы на гидрофобную, поскольку гидрофильный характер силикатной поверхности препятствует диспергированию ММТ. Это особенно важно для гидрофобных полимеров, таких как полиэтилен, полипропилен, полистирол и полиметилметакрилат, которые в противном случае не могли бы быть совмещены с частицами ММТ.

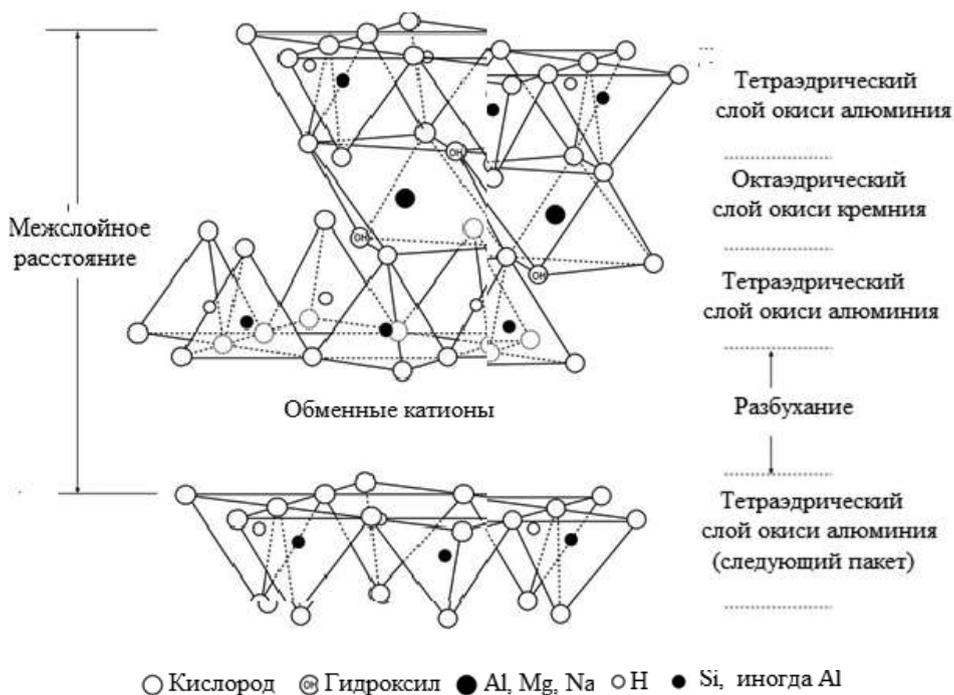


Рис. П.4

Схематическое изображение монтмориллонита

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

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

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

1.1.4. Галлуазитные нанотрубки

Галлуазитная нанотрубка (ГНТ) — это свернутый в многослойную трубку каолин с внешним диаметром 50–100 нм, внутренним диаметром 10–20 нм и длиной от 700 нм до 2 мкм (рис. П.5). Расстояние между слоями составляет 0.7 нм. Особенность химической структуры ГНТ состоит в том, что внутренняя поверхность слоев покрыта Al–O-группами, в то время как наружная состоит из силоксановых групп Si–O–Si. Первые имеют октаэдрическую структуру, вторые — тетраэдрическую.

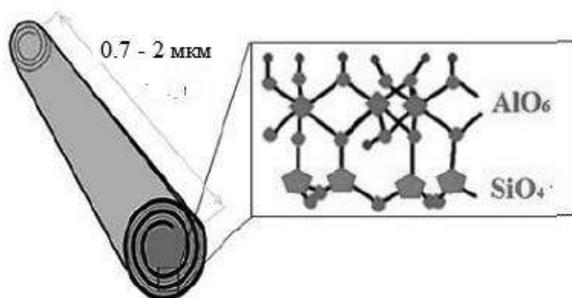


Рис. П.5

Схематическое изображение ГНТ

Оксиды алюминия и кремния имеют разные ионизационные свойства и поверхностный заряд, что показывает дзета-потенциал их коллоидов в воде: первый имеет положительный заряд до pH 8.5, в то время как диоксид кремния отрицателен выше pH 1.5. Это позволяет проводить выборочную загрузку отрицательно заряженных молекул внутрь полости ГНТ. Благодаря наличию отрицательно заряженной внешней поверхности и положительно заряженной внутренней полости ГНТ эффективно адсорбирует как отрицательно, так и положительно заряженные молекулы. Гидратированные ГНТ могут интеркалировать в многослойные стенки многие соли, например, ацетаты калия, аммония и цезия и небольшие органические молекулы типа мочевины, формальдегида, глицерина.

Модуль Юнга одиночных ГНТ $E = 130$ Гпа.

НК на основе ГНТ обладают свойством сохранять и дозировать в течение длительного времени химические реактивы и биологически активные вещества

(бактерициды, антибиотики и другие лекарства). Добавки к различным полимерным материалам придают им желаемые механические качества с сохранением низкого удельного веса.

1.2. Металлсодержащие наполнители

Такие наполнители, как TiO_2 , ZnO , Al_2O_3 , вводят в систему путём их смешивания с полимерами или олигомерами. Чисто металлические НЧ обычно синтезируют непосредственно в формирующейся (*in situ*) или сформированной (*ex situ*) матрице.

1.2.1. Синтез металлических наночастиц

Синтез металлических НЧ (МНЧ) с целью получения НК можно осуществить, воздействуя на сформированную матрицу, содержащую молекулы соответствующих прекурсоров, различными физическими способами (фотолиз, радиолит, термолиз), которые, как правило, сопровождаются химическими реакциями, собственно, и ведущими к их образованию.

Важным фактором является диффузия образовавшихся первичных веществ (атомов металла, или мономеров). Поэтому стеклообразное состояние матрицы служит серьезным препятствием на пути реализации этого варианта. Так, например, синтезированный и растворенный в метилметакрилате тетрахлораурат N-цетилпиридиния после полимеризации был подвергнут УФ облучению. Однако образование НЧ золота было зафиксировано только при температурах, превышающих T_g полимера.

Принципиально иным способом является совмещение процессов образования матрицы и МНЧ, т. е. формирование НК *in situ*.

Основным химическим методом, используемым при умеренных температурах, служит восстановление в неполярных средах химически связанных атомов металлов. Именно методам химического восстановления посвящено наибольшее количество публикаций.

Превращение возникающих одиночных нуль-валентных атомов, или мономеров, в МНЧ включает стадии зарождения (нуклеации) с образованием первичных кластеров или стабильных частиц, их роста путем присоединения мономеров, возможного последующего укрупнения путем коагуляции и/или Оствальдовского созревания. Кинетика всех этих стадий определяет функцию распределения по размерам, от которой в значительной мере зависят способы и возможности применения МНЧ и соответствующих НК. Немаловажную роль при этом играет полимерная среда, в которой протекают химические реакции, в том числе способность ее компонентов или фрагментов макромолекул адсорбироваться на МНЧ, а также возможность образования структур типа мицелл.

При быстром распаде прекурсора возникнет перенасыщение системы мономером. В этом случае нуклеацию будет в первом приближении описывать термодинамическая теория Гиббса — Фольмера — Френкеля, согласно которой величину радиуса критического зародыша определяет соотношение (II.2)

$$r_c = \frac{2\sigma V_m}{RT \ln S}, \quad (\text{II.2})$$

где r_c , σ и V_m — радиус, поверхностное натяжение и молярный объем критического зародыша, R — газовая постоянная, T — температура, S — величина пересыщения. При этом зародыш будет нестабильным, если $r < r_c$, и стабилизируется, когда $r \geq r_c$.

Классическая теория гомогенной нуклеации исходит из наличия флуктуаций плотности в перенасыщенном газе при данной температуре. Уже И. Я. Френкель осознавал недостатки такой модели, указывая, что в перенасыщенном паре неминуемо наличествуют ассоциаты. Моделирование методом молекулярной динамики показало, что это небольшие кластеры, которые иницируют нуклеацию.

По-видимому, V. K. LaMer был одним из первых, кто предложил качественную картину кинетики нуклеации, основанную на классических термодинамических представлениях. Суть этой концепции состоит в следующем (рис. II.6).

Быстрый рост концентрации мономера приведет к достижению (стадия I, пренуклеация), а затем и преодолению критического значения C_{\min} (стадия II). Превышение этой величины дает старт собственно нуклеации. Из-за баланса между скоростями образования мономера и его расхода на зарождение и рост генерируемых зародышей концентрация достигнет пика, C_{\max} , а затем начнет снижаться в связи с увеличением потребления для роста и снова дойдет до критического уровня C_{\min} , знаменуя окончание (стадия III) стадии нуклеации. После этого концентрация мономера продолжит снижаться до равновесного значения C_0 , расходуясь на рост зародышей без ренуклеации вследствие того, что пересыщение находится ниже критического уровня.

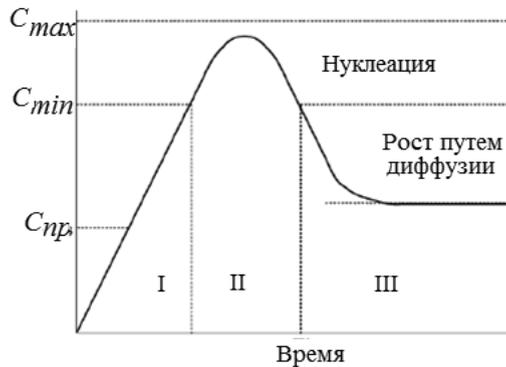


Рис. II.6

Схема LaMera. Пояснения в тексте

Казалось бы, такое разделение между стадиями зарождения и роста должно привести к формированию монодисперсных НЧ, поскольку окончательное их число определяется только стадией зарождения и поддерживается постоянным в процессе дальнейшего роста. На практике, на последней стадии

происходит также агрегация НЧ, что приводит к уширению распределения НЧ по размерам.

Хотя короткие пространственные и временные масштабы стадии нуклеации препятствуют прямому наблюдению классического процесса, J. Polte с соавторами смог проследить за формированием КЗ серебра методом малоуглового рентгеновского рассеяния [76]. Перхлорат серебра восстанавливали в водном растворе боргидридом натрия.

Как показано на рисунке II.7, кинетика зарождения МНЧ соответствует схеме LaMer'a: сначала число частиц растет без заметного изменения размеров, за доли секунды достигая максимума. Затем число МНЧ спадает, при этом их радиус увеличивается.

Это соответствует III стадии схемы, причем наряду с простым ростом путем реакции с мономерами МНЧ взаимодействуют друг с другом, т. е. включается механизм агрегации.

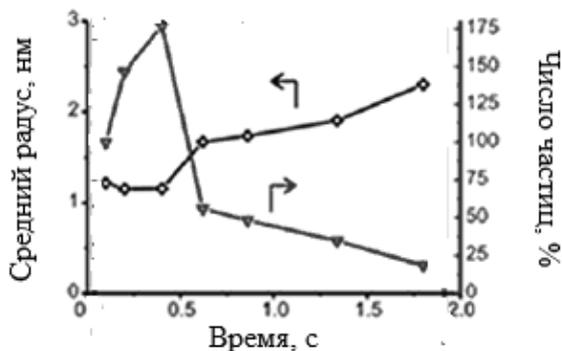
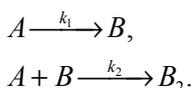


Рис. II.7

Кинетика изменения среднего радиуса и числа частиц за первые 2 с. Данные [76]

Однако в условиях формирования НК вряд ли возможна реализация такого механизма. Альтернативный вариант был получен в работе J. Turkevich. При исследовании синтеза НЧ золота путем восстановления HAuCl_4 цитратом натрия было показано, что быстрой нуклеации не наблюдается, наоборот, кинетическая кривая накопления критических зародышей имеет S-образный вид с более или менее протяженным периодом индукции. Авторы предположили, что такое течение процесса обусловлено предваряющими нуклеацию окислительно-восстановительными реакциями, приводящими к превращению катионов золота в нуль-валентный атом, а цитрат-ион в ацетондикарбоновую кислоту. При этом перенасыщение системы мономером, $\text{Au}(0)$, отсутствует. Очевидно, что в этом случае представление о критическом зародыше теряет смысл.

Позднее было установлено, что S-образная кинетика присуща многим металлам с переменной. Для описания таких процессов M. A. Watzky и R. G. Finke предложили достаточно простую двухступенчатую схему:



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

Исследования широкого круга систем показали, что величина констант влияет на число каталитически активных зародышей, а именно, их концентрация уменьшается с увеличением отношения k_2A_0/k_1 при практически неизменном диаметре порядка 2 нм. Среда, активные добавки, температура — эти факторы позволяют добиваться формирования почти монодисперсного распределения (ширина не более 15%) МНЧ с размером, определяемым, как правило, «магическим числом» (число атомов при заполненной оболочке: 13, 55, 147, 309 и т. д.).

Вместе с тем двухступенчатая модель не в состоянии объяснить все детали синтеза МНЧ, хотя хорошо истолковывает кинетику расхода прекурсора. Эффективность продолжения нуклеации в ходе процесса не подавляется в достаточной степени с помощью быстрого автокаталитического роста частиц. Необходимо другой механизм, который задерживает начало стадии зарождения и подавляет его, прежде чем прекращается рост частиц.

Экспериментальные данные по кинетике формирования НЧ золота при восстановлении $HAuCl_4$ цитратом натрия привели к выводу, что весь процесс можно разделить на три этапа. На первом в течение 20 мин наблюдается быстрое зарождение МНЧ ($\langle r \rangle \approx 2$ нм) и их слияние до частиц с $\langle r \rangle \approx 4$ нм. На втором этапе роста от 25 до 50 мин частицы непрерывно растут до $\langle r \rangle \approx 5.2$ нм, а полидисперсность уменьшается до 14%. При этом число частиц остается почти постоянным. Снижение скорости связано с медленным падением концентрации $Au(III)$. Это означает, что частицы растут диффузионным путем, но скорость восстановления мала: химическое восстановление $Au(III)$ становится лимитирующим фактором, что и определяет темпы роста МНЧ.

Третий этап (50–70 мин) включает в себя быстрый расход оставшегося $Au(III)$ (примерно 70%), сопровождающийся увеличением размера частиц, в результате чего средний радиус возрастает до 7.6 нм, и дальнейшим снижением полидисперсности до 10%.

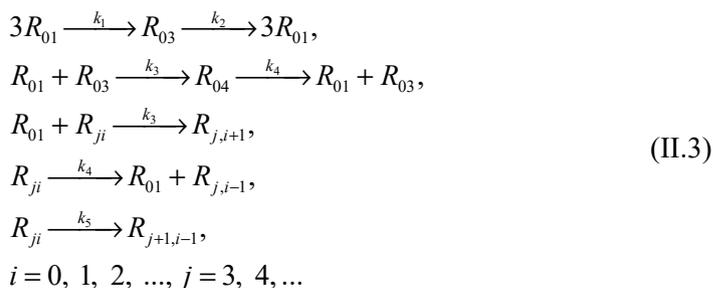
Три этапа формирования МНЧ при различных условиях проведения реакции можно трактовать как четыре, так как начальный следует разделить на два: быстрое формирование зародышей и их слияние в более крупные частицы. Агрегация малых частиц играет решающую роль в реакции синтеза и определяет полидисперсность сформированных МНЧ.

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

Обычные прекурсоры, используемые для синтеза МНЧ в водных растворах, в неполярной среде нерастворимы, так что их использование по стандартным методикам невозможно. Поэтому был предпринят поиск соединений, растворимых в органике. Таковыми служили, например, комплексы одновалентного золота типа $[RN(CH_3)_3] \cdot [Au(SC_{12}H_{25})_2]$ ($R = C_8H_{17}$, $C_{12}H_{25}$ и $C_{14}H_{29}$). Но наибольшей популярностью в качестве прекурсоров пользуются соли органических кислот с достаточно большим (даже высокомолекулярным) радикалом: мирилат серебра $C_{13}H_{27}COOAg$, олеат меди и серебра $(C_{18}H_{33}COO)_2Cu$, октаоат $C_7H_{15}COOAg$, стеарат $C_{17}H_{35}COOAg$ и т. п. Однако следует иметь в виду неидеальность этих растворов. Известно, что серебряные соли органических кислот имеют ограниченную растворимость в неполярных растворителях: например, предельная растворимость лаурата и стеарата серебра в бензоле при $30^\circ C$ равны соответственно 0.93×10^{-5} и 1.53×10^{-5} М, а критическая концентрация мицеллообразования лаурата — 1.9×10^{-5} М. Это означает, что при превышении этой величины карбоксилаты в растворе собираются в ассоциаты, т. е. кластеризуются. Очевидно, что это обстоятельство нельзя не учитывать, рассматривая возможные механизмы нуклеации.

Л. И. Кузуб с соавторами получала НЧ серебра путем восстановления алкилкарбоксилатов в среде триэтиламина при $78^\circ C$. При этом оказалось, что в ряду: декаоат, мирилат и стеарат, — растет период индукции и падает максимальная скорость. Но в этом же ряду увеличивается углеводородный «хвост» карбоксилатов (C_9 , C_{13} и C_{17}). Естественно допустить, что вместе с тем растет их растворимость и, следовательно, снижается вероятность образования кластеров. Таким образом, просматривается прямая связь между скоростью образования НЧ и концентрацией кластеров прекурсора.

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



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

Анализ системы уравнений, соответствующей схеме (II.3), проводили при широком варьировании кинетических констант. Оказалось, что величины k_2 , k_4 и k_5 слабо влияют на кинетику процесса. Решающее значение имеют константы k_1 и k_3 , т. е. те, что определяют реакции, формирующие кластеры, в том числе смешанные. Кинетику процесса характеризует наличие периода индукции в расходе карбоксилата и почти линейный рост с конверсией средних размеров МНЧ (рис. II.8). С увеличением константы k_1 растет максимальная скорость, сокращается индукционный период, при этом падают размеры образующихся частиц. Вместе с тем, их характеризует узкое распределение по размерам. В ходе процесса после некоторого роста число частиц выходит на предел (рис. II.9), значение которого тем ниже, чем больше k_1 .

Вместе с тем масса НЧ вне зависимости от константы пропорциональна конверсии (рис. II.9, врезка).

Работ, в которых изложены методы получения *in situ* эпоксидных НК с металлическими НЧ, немного.

Особенности механизма формирования НЧ видно на следующем примере. Л. М. Богданова с соавторами отверждала эпоксидную смолу ЭД-20 триэтиламином в присутствии миристата серебра. В процессе полимеризации одновременно *in situ* происходило восстановление последнего и образование AgНЧ. Агентами восстановления служили как амин, так и эпоксидная группа. Вместе с тем, совместимые со средой карбоксилатные группы служили стабилизаторами частиц. Этот процесс протекает в условиях нарастающей вязкости и, в конечном счете, стеклования системы. В принципе, это может перевести из кинетической в диффузионную область любую стадию процесса: зародышеобразование, рост НЧ за счет присоединения нуль-валентных атомов, вторичные реакции типа коалесценции или Оствальдовского созревания. Действительно, в изотермическом режиме при 70°C процесс тормозится из-за стеклования. Повышение температуры до 130°C ведет к его реанимации. В этом случае при

3%-ном содержании триэаноламина объемная концентрация НЧ растет, причем по сравнению с изотермическим отверждением число их остается на прежнем уровне, но увеличивается размер. Однако, при 5%-ном содержании объемная концентрация НЧ не увеличивается, хотя размер их становится больше, а число проявляет тенденцию к снижению, т. е. налицо процесс агрегации.

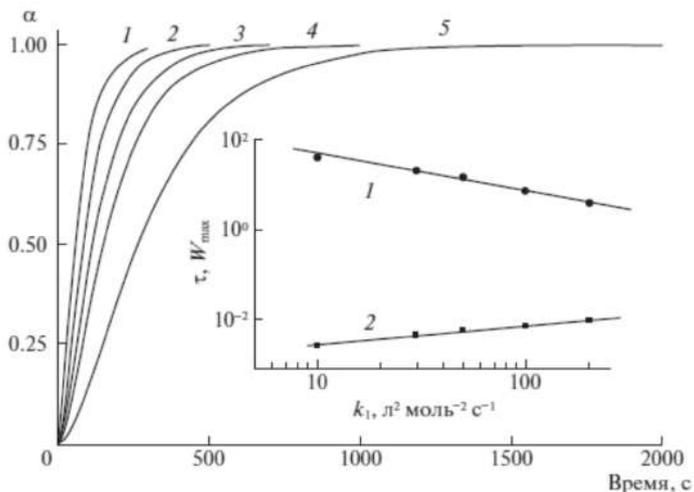


Рис. П.8

Кинетические кривые расхода карбоксилата. k_1 , $\text{л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$: 200 (1), 100 (2), 50 (3), 30 (4), 10 (5). На врезке 1 — τ с, 2 — W_{\max} с^{-1} , $\alpha = 1 - R_{01}/0/003$. Данные [77]

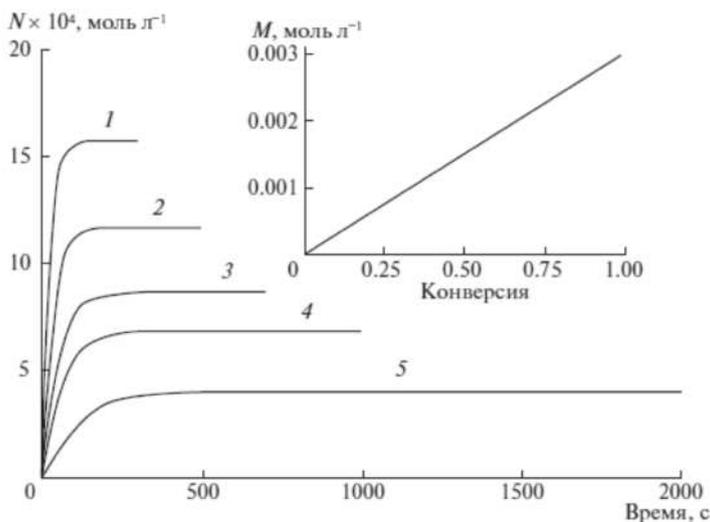


Рис. П.9

Изменение числа N и массы M (врезка) НЧ. k_1 , $\text{л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$: 10 (1), 30 (2), 50 (3), 100 (4), 200 (5). Данные [77]

Вместе с тем, при хранении пленок НК на свету с течением времени оптическая плотность D_{max} в области поверхностного плазмонного резонанса НЧ серебра уменьшается. Аналогичные изменения наблюдаются в спектрах и при хранении плёнок в темноте (рис. II.10).

Кинетические кривые описываются уравнением первого порядка (рис. II.10a, спрямление на рис. II.10b).

$$D_{max} = D_{lim} + A \exp\{-kt\},$$

$D_{lim} = 0.534$ (в темноте) и 0.42 (на свету).

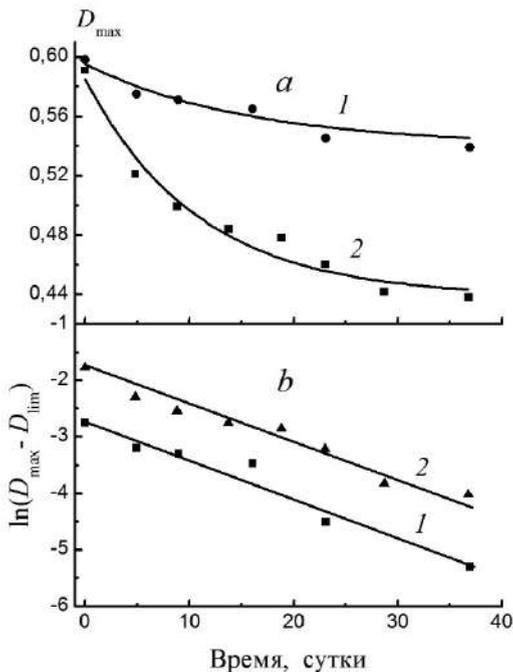


Рис. II.10

Кинетика падения концентрации НЧ серебра в темноте (1) и на свету (2) в естественных (a) и полулогарифмических (b) координатах. Данные [78]

Соответственно, величина предельного превращения НЧ на свету выше, чем в темноте: при реакции на свету 0.29, тогда как в темноте конверсия составляет 0.11. Уменьшение D_{max} во времени означает падение общей концентрации металлического серебра, по-видимому, вследствие его «растворения».

На возможность протекания такого процесса указывает сравнительно недавно открытое явление дигестивного созревания (ДС), которое представляет собой перекачку атомов от крупных металлических НЧ в более мелкие. Хотя механизм процесса ДС до конца не понятен, есть основания полагать, что к нему применимо уравнение, которое предложили И. М. Лифшиц, В. В. Слезов и независимо от них С. Z. Wagner для описания кинетики Оствальдовского созре-

вания (ОС). Последнее является одним из вариантов роста НЧ, когда крупные частицы растут за счет мелких. Согласно теории, изменение радиуса r сферической частицы во времени подчиняется уравнению (II.4):

$$\frac{dr}{dt} = \frac{K_D}{r^2} \left(\frac{r}{r_{cr}} - 1 \right). \quad (\text{II.4})$$

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

Как видно, частицы растут, если $r > r_{cr}$, их размеры уменьшаются в противном случае. В этом и состоит физический смысл явления ОС.

Яркий пример общности процессов ОС и ДС продемонстрировали Н. L. L. Xin и Н. М. Zheng [79], которые наблюдали колебательный рост НЧ висмута в отсутствие прекурсора при температуре 180°C. Реакционная система состояла из ограниченного числа крупных ВiНЧ (диаметром 80–150 нм) в растворе олеиламина (ПАВ) и дихлорбензола. ВiНЧ служили источником мономерного Вi(0). Процесс состоял в образовании и росте малых частиц за счет больших (ДС) при одновременном наличии ОС. Общее число частиц некоторое время увеличивалось, а потом переходило в режим колебаний. Суммарный объем колебался около некоторого уровня, очевидно заданного суммарным объемом исходных ВiНЧ. Аналогичные колебания испытывали размеры каждой из наблюдаемых частиц и их ансамбли.

На рисунке II.11 показаны траектории изменения объема близко лежащих частиц P1 и P2. Видно, что их размеры меняются в противофазе, демонстрируя совместное проявление ДС (рост одной частицы от нулевого объема до равного со второй размера) и ОС (дальнейший рост первой, приводящий к исчезновению второй). При этом суммарный их объем максимален, когда только одна из них остается, и минимален при равных размерах. Другими словами, в первом случае концентрация мономера в диффузионном слое, окружающем частицы, минимальна, во втором — максимальна.

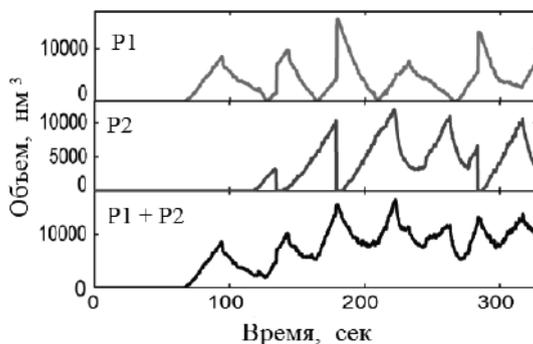


Рис. II.11

Траектория объема частиц P1 и P2. Данные [79]

Очевидно, что первой стадией процесса ДС служит разборка НЧ на нуль-валентные атомы и кластеры металла. В обычных условиях в последующем они формируют НЧ, для чего требуется их диффузионное перемещение. Но в условиях стеклообразной матрицы диффузия затруднена, если вообще не запрещена. Поэтому-то весь процесс сводится к первой стадии, т. е. «растворению» крупных НЧ с образованием нуль-валентных атомов и кластеров серебра. Наличие предела, по-видимому, связано с насыщением образовавшимися нуль-валентными атомами и кластерами серебра пограничной зоны, окружающей частицу.

Особый случай связан с самопроизвольным восстановлением ионов металлов до атомарного состояния проводящими полимерами с сопряжёнными π -связями, составляющими матрицу, такими как полианилин, полипиррол. Это возможно при высокой окислительной способности ионов, например, Ag^+ , Au^+ , Pd^{2+} . Предполагается, что зародыши металла образуются при реакции прекурсора с функциональными группами полимера. Возможно, активными местами первичной нуклеации являются наиболее упорядоченные фрагменты структуры макромолекул с высокой проводимостью. Повышение концентрации ионов ведёт к росту числа первичных зародышей и их размеров.

ГЛАВА 2. ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ

Процессы формирования НК следует рассматривать различным образом в зависимости от того, смешивается ли полимер с наполнителями или матрица образуется в присутствии последних. В первом случае кардинальной является проблема дезинтеграции наполнителей.

Обычно изготовление нанокомпозитов осуществляют путем смешивания НЧ с матричным полимером в растворе в заданной концентрации с последующим выпариванием растворителя и сушкой в вакууме. Однако частицы наполнителя, во-первых, необходимо довести до требуемых размеров, во-вторых, обработать их так, чтобы предотвратить агрегацию полученных НЧ в матрице. Второй цели достигают путем создания лигандного слоя.

Наличие реакционноспособных групп на поверхности НЧ позволяет использовать их для прививки соответствующих лигандов путем grafting-from или grafting-to, как предоставлено схемой на рисунке П.12.

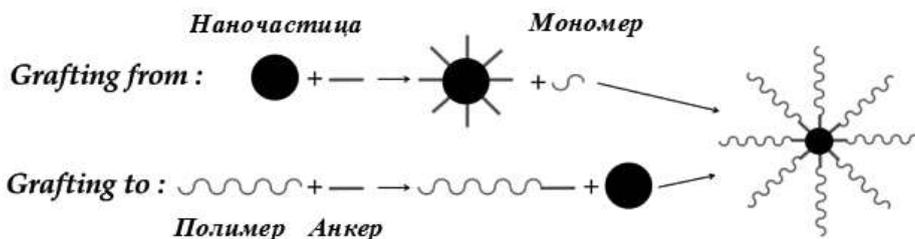


Рис. П.12

Схема функционализации НЧ

Оба эти подхода создают ковалентную функционализацию НЧ, которая не только обеспечивает улучшенную совместимость с полимерной матрицей, но также дает возможность ввести группы со специфическими функциональными свойствами. Полимерные слои на твердых поверхностях часто называют щетками (brushes).

2.1. Grafting-to

Этот подход включает химическую реакцию между концевыми функциональными группами лиганда и реакционноспособными группами на поверхности НЧ. Если поверхность, которую нужно модифицировать, не обладает необходимыми реакционноспособными группами, то можно использовать физические методы ее активации, включая плазму, а также создать анкерный слой для «приклеивания» лигандов к НЧ.

Соединения с концевой группой тиола (-SH) напрямую реагируют с поверхностью золота. Сформированный в результате лигандный слой имеет структуру, зависящую от размера НЧ. Величина посадочной площади алкантиолов, начиная с гексантиола, не зависит от длины лиганда, но растет с радиусом частицы по закону:

$$\frac{\sigma_r}{\sigma_f} = \left(1 + \frac{0.8}{r}\right)^{-1},$$

где σ_r и σ_f — посадочная площадь молекулы алкантиола на AuНЧ радиуса r и на плоскую поверхность.

Р. К. Ghorai и S. C. Glotzer [80] методом молекулярной динамики моделировали самоорганизующиеся монослои алкантиола для исследования организации лигандных оболочек сферических НЧ золота, ее зависимость от температуры, размера наночастиц и длины лиганда. Было показано, что при высокой температуре (900 К) лиганды ориентируются с небольшим углом отклонения от нормали к поверхности AuНЧ. При понижении температуры (300 К) угол возрастает, но распределение по его величине сужается. С увеличением длины лиганда молекулярная конформация становится более упорядоченной, и углеродная цепь принимает больший угол отклонения. Но существует критическая длина (в данном случае 9 CH_2 -групп), ниже которой упорядочение не происходит.

Зависимость конформации лиганда от размера МНЧ отображает рисунок П.13, на котором показаны расстояния от поверхности AuНЧ до функциональной (S) и «хвостовой» (CH_3) групп молекулы алкилтиола. Видно, что первая величина не зависит от размера частицы и слегка уменьшается с температурой. Вторая, отражающая конформацию лигандов, растет по мере роста температуры и тем сильнее, чем меньше диаметр AuНЧ.

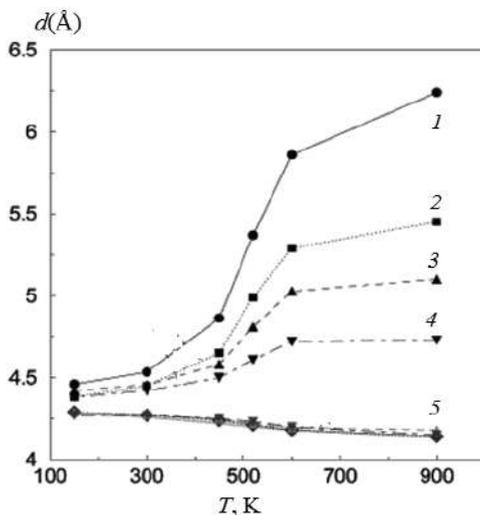


Рис. П.13

Зависимость конформации лиганда $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{SH}$ от температуры и размера AuНЧ.

Диаметр, нм: 3 (1), 5 (2), 7 (3) и 11 (4). 5 — длина связи S–Au. Данные [80]

Для модификации поверхности SiO_2 обычно используется химия силана. В частности, используют макромолекулы с концевыми группами $\text{Si}(\text{OH})_3$ или триэтоксисилана.

Поверхности, отличные от оксидов или металлов, обычно непригодны для прямой функционализации путем grafting-to с использованием анкерных

групп тиола или силана. Задачу решают, химически модифицируя НЧ. Углеродные НЧ, УНТ, графен и фуллерен, способны реагировать со свободными радикалами и анионами. Поэтому радикальная или анионная полимеризация в присутствии наполнителей этого типа приводит к их функционализации за счет реакции обрыва цепи.

Для концевой эпоксидной группы поверхность аминируют, обрабатывая углеродную НЧ перекисью дикарбоновой кислоты, затем бис-(*p*-гексилмин)-метаном. Можно очищенные МСУНТ обработать смесью азотной и серной кислот, после чего путем радикального присоединения привить пропионовую кислоту. В последующем реакцией с гексендиамином превратить их в амин-функционализированные трубки. Поскольку окись графена содержит много поверхностных эпоксидных групп, лигандный слой ОГ образуется за счёт реакции с аминными или карбоксильными анкерами.

В общем, только небольшое количество полимера может быть иммобилизовано на поверхности этим путем, поскольку макромолекулярные цепи должны диффундировать через образующуюся полимерную пленку для достижения реактивной поверхности. Этот барьер с течением реакции становится более значительным, толщина пленки увеличивается. Таким образом, полученная полимерная щетка имеет низкую степень прививки. Чтобы разрешить эту проблему, предложено использовать подход grafting-from, который стал более привлекательным для изготовления толстых ковалентно привязанных полимерных щеток с высокой степенью прививки.

2.2. Grafting-from

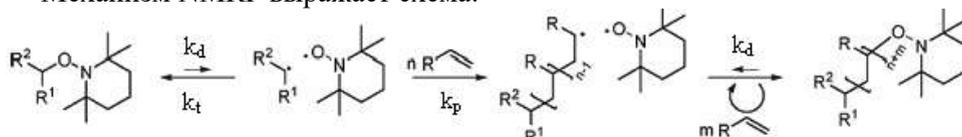
Полимеризация, инициированная с поверхности НЧ, является удобным методом для создания функциональных полимерных щеток. Были предложены разнообразные синтетические пути их синтеза через процесс grafting-from: катионная и анионная полимеризация, полимеризация с раскрытием цикла (ROP), радикальная полимеризация с передачей атома (ATRP), контролируемая стабильным радикалом (NMRP) или при обратимой передаче цепи с присоединением/отщеплением фрагментов (RAFT). Напомним, что общая черта последних трех механизмов заключается в наличии стадии обратимого обрыва, так что стационарная концентрация активных центров чрезвычайно низкая. Вследствие этого скорость (и роль) реакции квадратичного обрыва пренебрежимо мала. Вследствие низкой стационарной концентрации активных центров скорость полимеризации значительно меньше, чем в обычных радикальных процессах.

Анионная полимеризация метилметакрилата протекает на графене, обработанном Na-нафталиновым комплексом.

Полимеризация с раскрытием цикла (ROP) используется, в основном, для синтеза алифатических полиэфиров. В зависимости от характера инициатора и катализатора ROP осуществляется по катионному, анионному или псевдоанионному механизмам. При этом следует учитывать возможность возникновения побочных реакций, таких как депротонирование, реакции меж- и внутримоле-

кулярной перэтерификации и т. д. Процесс псевдоанионной полимеризации проходит через координацию мономера и активного центра с последующим внедрением мономера в металл-кислородную связь. Обычно используется спирт в качестве инициатора и тогда степень полимеризации зависит от отношения мономер/спирт. В большинстве случаев полимеризацию циклических сложных эфиров проводили с использованием металлоорганических катализаторов таких, как $\text{Sn}(\text{Oct})_2$, AlEt_3 . Поверхностные группы $-\text{OH}$, а также $-\text{NH}_2$, $-\text{SH}$, $\equiv\text{SiOH}$, инициирующие ROP, являются, по существу, анкерами.

Механизм NMRP выражает схема:



В качестве агента обрыва цепи выступает нитроксильный радикал.

Типичным примером grafting-from путем NMRP служит инициированная с поверхности окиси кремния полимеризация фторированных мономеров (рис. II.14). Инициатор, основанный на TEMPO, был закреплен на поверхности при помощи соединения, функционализированного трихлорсиланом.

Другой пример. Термолиз перекиси бензоила в присутствии МСУНТ приводит к образованию адсорбированных нанотрубками радикалов, которые затем рекомбинировали с TEMPO. Полученные структуры служили в качестве макроинициаторов полимеризации стирола.

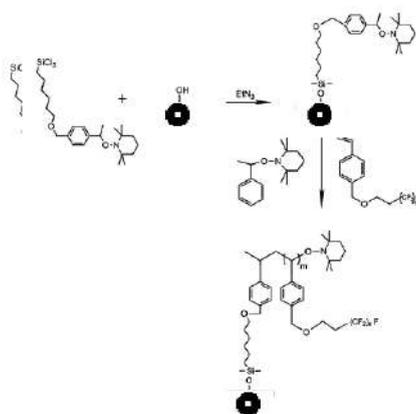
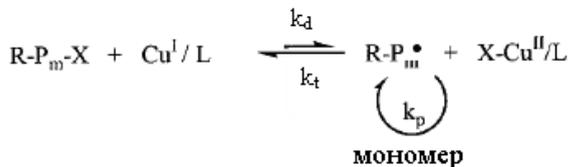


Рис. II.14

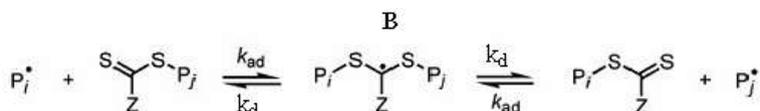
Полимеризация фторированных мономеров с поверхности НЧ при помощи инициатора на основе TEMPO Данные [81]

Стадия обрыва в случае ATRP-механизма осуществляется путем обмена атомом металла. На схеме в этом качестве выступает Cu, а X — галоид, чаще всего Br.

Превращение карбоксильных групп на поверхности окисленных УНТ до фрагментов хлорангидрида кислоты с последующей реакцией с гидроксиэтил-2-бромизообутиратом ведет к синтезу поверхностных инициаторов ATRP. На них в стандартных условиях (Cu^{1+} , температура) протекает полимеризация метилметакрилата или стирола.

Прививка 2-бром-N-(3,4-дигидроксифенил)-2-метилпропанамида к НЧ TiO_2 превращает последние в инициаторы ATRP.

В случае RAFT-механизма происходит обмен цепными фрагментами. Аддукт В представляет собой неактивное соединение, Z — стабилизирующая группа.



Функционализация НЧ при помощи RAFT представляет собой сложный процесс. Используют различные подходы, включая модификацию инициатора ATRP. Так, например, к силикатной подложке присоединяли (11-(2-бром-2-метил)-пропионилокси)-ундецилтрихлорсилан с последующим замещением брома в концевой группе на дитиобензоат, который служил агентом переноса цепи в RAFT-процессе.

2.3. Обмен лигандами

Метод обмена лигандами предложен в качестве альтернативы их прививки к НЧ путём grafting-to и grafting-from. Показано, что такой подход позволил значительно повысить стабилизацию неорганических нанокристаллов в растворе с целью получения полимерных нанокомпозитов. Этот метод обеспечивает стабильное соединение макромолекул с большим разнообразием комбинаций типов НЧ и полимеров.

Современные способы получения неорганических нанокристаллов приводят к образованию НЧ, стабилизируемых алкилфосфинами, аминами или карбоновыми кислотами. Эти группы оказались наиболее эффективными в управлении ростом НЧ во время синтеза и обеспечения стабильности в растворе. Обмен этих поверхностных лигандов с полимерами может быть путем для гибкого и универсального присоединения полимера. Так, например, в случае НЧ золота олигомеры с группами -SH, которые специально используются из-за высокого сродства золота к тиолам, меняются на макромолекулы. Естественно, последние должны иметь соответствующие концевые функциональные группы.

Лиганды с подходящими константами процессов обмена следует рассматривать как кислоты или основания различной силы. Большинство металлов или ионов металлов в НЧ (Cd^{2+} , Ag^0 , Au^0 , Fe^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+}) можно характеризовать как слабые кислоты, окислы металлов (ZnO , Fe_2O_3) как сильные основания.

Соответственно, металлы лучше всего стабилизировать слабыми основаниями, такими как тиолы, фосфины, фосфонаты или пиридин, а сильные основания сильными кислотами, такими как карбоновые.

Процедура обычно состоит из двух этапов. На первой стадии раствор исходных НЧ, покрытых, например, олеиновой кислотой, смешивают с раствором, содержащим избыток полимерного лиганда. Затем их вместе с полимером количественно осаждают добавлением избытка нерастворителя для удаления исходного лиганда. Осадок, содержащий НЧ и избыточный полимер, центрифугируют, повторно растворяют, а на второй стадии НЧ селективно осаждают добавлением определенного количества нерастворителя для удаления избыточного полимерного лиганда из наночастиц, покрытых полимером. При необходимости каждый шаг можно повторить, чтобы полностью разделить избыточные лиганды (олеиновая кислота, полимерный лиганд).

ГЛАВА 3. СИНТЕЗ НАНОКОМПЗИТОВ

НК на основе линейных полимеров можно получить как путем смешения подготовленных соответствующим образом НЧ и полимера, так и формируя последний в присутствии НЧ или соответствующего прекурсора (*in situ*). В первом случае основная задача сводится к подготовке наполнителя, как описано во главе 2. Во втором необходимо учитывать влияние добавки на процесс образования НК. Особенности реакции покажем на примере получения эпоксидных НК, которые в отличие от линейных полимеров формируются только путем отверждения олигомеров в присутствии наполнителя или соответствующего прекурсора. Очевидно, что эти добавки могут повлиять на кинетику процесса и свойства образовавшейся матрицы.

3.1. Синтез эпоксидных нанокмползитов

Механизм процесса отверждения эпоксидных смол достаточно сложный. Общепринятая схема аминоэпоксидного отверждения включает две основные реакции эпоксидной группы: с первичным и вторичным амином, причем обе протекают одновременно. Отношение константы скорости взаимодействия эпоксида и вторичного амина к соответствующей константе первичного зависит от электроннодонорных свойств амина и может изменяться в пределах 0.1–0.6 в зависимости от температуры. Накопление гидроксильных групп в ходе реакции кардинально меняет систему донорно-акцепторных взаимодействий, так что отверждение эпоксидных олигомеров под действием аминов носит автокаталитический характер. К тому же все реакции зависят от таких явлений, как гелеобразование и стеклование.

Третичная аминогруппа, образующаяся при отверждении эпоксидов аминами, в отдельных случаях может катализировать процесс полимеризации эпоксидных групп. Если в качестве отверждающих агентов используются ароматические амины, то при температурах ниже $\sim 150^\circ\text{C}$ подобная реакция не наблюдается. При использовании в качестве отверждающих агентов первичных или вторичных алифатических аминов или аминов ароматического ряда, содержащих в своей структуре азотсодержащий гетероцикл, наряду с реакциями поликонденсации под действием третичных аминов при умеренных температурах протекает анионная полимеризация эпоксидных олигомеров.

Наличие донорно-акцепторных взаимодействий между компонентами реакционной системы в процессах поликонденсации, определяющих реакционную способность образующихся гомо- и гетероассоциатов, и, как следствие, механизм элементарных актов конденсации и кинетические закономерности процесса, привело к тому, что до сих пор нет общепринятого уравнения кинетики реакции эпоксидов с аминами.

Часто кинетику анализируют, пользуясь эмпирическим уравнением (II.5).

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2\alpha^m)(1 - \alpha)^n, \quad (\text{II.5})$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2\alpha)(1 - \alpha)^n, \quad (\text{II.5a})$$

где α — глубина превращения эпоксидных групп, сумма показателей $m + n$ определяет общий порядок реакции, обычно равный двум. Иногда принимают $m = 1$ — уравнение (II.5a). Константы k_1 и k_2 отражают автокаталитический характер процесса.

Чтобы учесть торможение процесса из-за стеклования системы при большой конверсии вводят еще константы k_D или B :

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2\alpha^m)(1 - k_D\alpha)^n, \quad (\text{II.5б})$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2\alpha^m)(1 - \alpha)(B - \alpha). \quad (\text{II.5в})$$

Кроме того, нужно учитывать, что при трехмерной поликонденсации донорно-акцепторные взаимодействия влияют на протекание реакций внутримолекулярной циклизации, приводящей к образованию неэффективных узлов сшивки и, соответственно, на топологическую структуру и свойства образующихся сетчатых полимеров.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), которая измеряет тепловой поток от реагирующей системы, удобный инструмент для изучения процессов отверждения, в частности эпоксидных олигомеров аминами. Кинетический анализ данных ДСК позволяет упростить сложные механизмы химической реакции. Другая практическая проблема — зависимость процесса отверждения от температуры. Обе проблемы могут быть решены, если используется метод кинетического анализа, предполагающий постоянную скорость нагрева и Аррениусовскую зависимость констант скорости составляющих реакций.

Очевидно, что данные ДСК не позволяют отдельно измерять тепловой поток каждой из реакций сложных процессов. Однако это не означает, что в кинетических расчетах сложность отверждения можно проигнорировать. Довольно популярным подходом является изоконверсионный кинетический анализ, базирующийся на том, что скорость реакции при постоянной конверсии зависит только от температуры. В этом случае оперируют с E_a — эффективной энергией активации при заданной глубине превращения (II.6):

$$E_a = -Rd \ln \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) / dT^{-1}. \quad (\text{II.6})$$

Многостадийные процессы показывают зависимость E_a от α , анализ которой помогает не только раскрыть сложность процесса, но также идентифицировать его кинетическую схему. Так, например, исходя из уравнения (II.5), получаем:

$$E_a = -R(k_1E_1 + \alpha^m k_2E_2) / (k_1 + \alpha^m k_2). \quad (\text{II.7})$$

На рисунке II.15 приведены данные S. Vyazovkin и N. Sbirrazzuoli [82], экспериментальные, обработанные согласно (II.6), и расчетные по уравнению (II.7). Расчет вели при условии $E_1 = 120$ и $E_2 = 50$ кДж/моль и варьи-

ровании показателя m . Первую величину получили из эксперимента как предельное значение эффективной энергии активации, так как $E_a = E_1$ при $\alpha \rightarrow 0$. Как видно, расчет удаётся согласовать с экспериментом, уточнив значения E_2 и m .

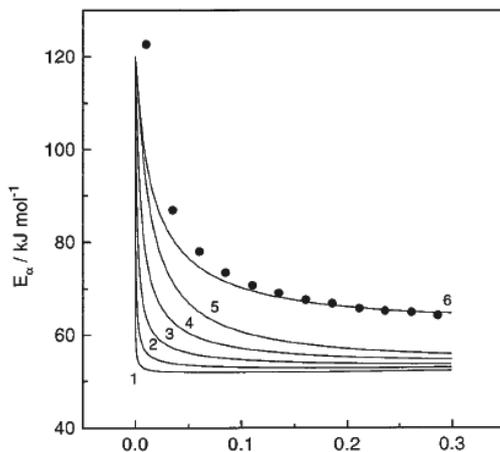


Рис. II.15

$m = 0.7$ (1), 0.9 (2), 1.1 (3), 1.3 (4), 1.5 (5), 1.3 (6). $E_2 = 50$ (1–5), 53 кДж/моль (6).
Данные [82]

Таким образом, можно считать, что уравнение (II.5) достаточно адекватно описывает экспериментальные данные. Именно этот подход кладется в основу исследования влияния различных добавок на кинетику формирования НК.

С этой точки зрения следует различать два типа наполнителей: одни химически неизменны, и надо только тем или иным способом довести их до соответствующего размера. Примером могут служить УНТ, разнообразные минералы, графен. К другому типу следует отнести те соединения, которые в ходе формирования композита меняют свою химическую природу. Таковыми являются, в частности, соли металлов, катионы которых требуется восстановить до нуль-валентного состояния.

Значительное число исследований было посвящено изучению кинетики отверждения эпоксидных систем с НЧ различного типа.

3.1.1. Углеродные наполнители: УНТ, графен, графит, угольное волокно

Принимая во внимание молекулярную структуру углеродных НЧ, в частности графена и УНТ, можно заключить, что их влияние на кинетику процесса отверждения эпоксидных олигомеров будет сходным. Действительно, графен, УНТ и другие вещества с sp^2 -гибридизированным углеродом способны катализировать разнообразные органические реакции. Их поверхностная энергия достаточно высока, так что для них типична адсорбция различных молекул. Компоненты эпоксидных связующих в этом плане не являются исключением. Ад-

сорбированные молекулы могут так или иначе принимать участие в процессе формирования матрицы.

Н. Хіе и др. [83] изучали высокотемпературный процесс изотермического отверждения тетраглицидил-4,4'-диаминодифенилметана 4,4'-диаминодифенилсульфоном (ДДС) в присутствии многослойных УНТ (МСУНТ). Типичная методика приготовления реакционной смеси для исследования кинетики процесса изложена ниже, и в других работах может отличаться только в деталях.

Смесь эпоксидной смолы с предварительно очищенными МСУНТ обрабатывали ультразвуком в течение 2-х часов. Затем ее помещали в масляную баню при температуре 120°C и медленно добавляли стехиометрическое количество отвердителя с непрерывным механическим перемешиванием до получения однородной смеси, что занимало около 10 мин. Кинетику анализировали, пользуясь уравнением (II.5). Оказалось, что с концентрацией УНТ константа k_1 , определяющая начальную скорость реакции, растет, а соответствующая энергия активации падает. На автокаталитической константе k_2 наличие трубок практически не сказывается. Авторы считают, что эти эффекты обусловлены каталитическим влиянием поверхностных гидроксильных групп, которые возникают в результате окисления в процессе очистки УНТ.

Под действием однослойных УНТ (ОСУНТ) также было зафиксировано наличие начального ускорения реакции, но величина эффекта незначительная. Вместе с тем, температура стеклования T_g снижается, свидетельствуя об уменьшении степени сшивки матрицы.

Согласно данным А. Visco и др. МСУНТ в небольших концентрациях (0.5%) слегка ускоряют реакцию аминного отверждения диглицидилового эфира бисфенола F, тогда как при бoльших (1.5%) — тормозят. Авторы полагают, что на кинетику влияет рост вязкости системы.

S. Susin и др. рассматривают реакцию отверждения эпоксидной смолы как гетерогенный процесс фазообразования. С этих позиций в работе обсуждается роль МСУНТ. Авторы считают, что трубки ограничивают локальный свободный объем и способствуют формированию гетерогенной морфологии в смоле, особенно при высоких содержаниях МСУНТ. Вместе с тем, с ростом их концентрации (до 1%) наблюдается повышение предельной теплоты реакции и снижение энергии активации.

Основное число кинетических работ нацелено на изучение влияния функционализированных УНТ с использованием метода ДСК. При этом анализ данных проводили, как правило, в рамках обобщенной формулы (II.8):

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha). \quad (\text{II.8})$$

Величину энергии активации E_a получали, варьируя скорость сканирования. Естественно, величина E_a зависит от конверсии α .

В качестве примера на рисунке II.16 приведены результаты работы А. Rahaman и А. Mohanty [84], в которой изучалось влияние МСУНТ, несущих группы -COOH, на процесс отверждения эпоксидной смолы EPOLAM ангидридом 1,2,3,6-тетрагидроксиметил-1,3,6-метанофталевой кислоты. Как видно,

E_a растет с концентрацией УНТ. По мнению авторов, такая зависимость свидетельствует о том, что в присутствии МСУНТ степень сшивания увеличивается, из-за чего подвижность непрореагировавших групп уменьшается.

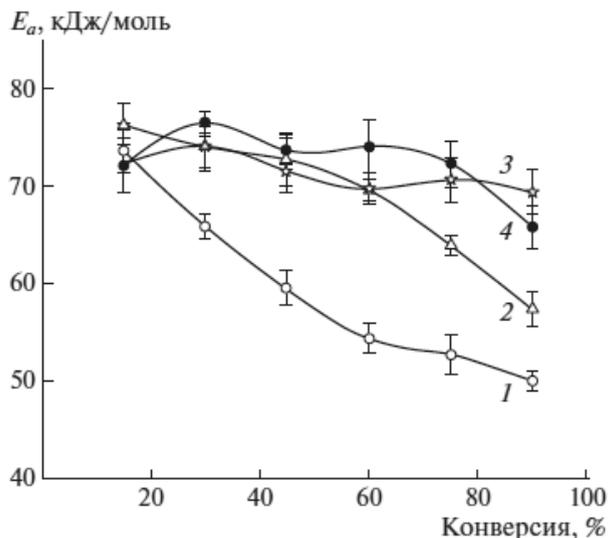


Рис. П.16

Зависимость энергии активации от конверсии.

Концентрация многослойных УНТ 0 (1), 0.1 (2), 0.5 (3) и 1.0% (4). Данные [84]

T. Zhou и др., используя ДСК, установили, что МУНТ действуют как катализаторы, причем СООН-функционализация оказывает стимулирующее воздействие на начальную стадию процесса отверждения диглицидилового эфира бисфенола А (ДГЭБА). Этот ускоряющий эффект замечен уже при 1% содержания МУНТ. Нефункционализованные МУНТ уменьшают степень сшивки, о чем свидетельствуют более низкое значение общей теплоты реакции и более низкие температуры стеклования НК по сравнению с чистой эпоксидной смолой. В то же время функционализация МУНТ повышает степень отверждения.

Заметим, что методы, использующие зависимость изменения пика экзотермического эффекта от скорости нагрева, не могут давать разумные изотермические предсказания для кинетики отверждения эпоксидных соединений из-за автокаталитического характера процесса. Необходимо учитывать наличие по крайней мере двух кинетических констант, как в уравнении (II.5). Поэтому заслуживают внимание другие методы, которые могут быть использованы с большим успехом в зависимости от типа исследования или природы эпоксидной смолы. Среди них, например, метод люминесцентной спектроскопии позволяет с высокой точностью определить степень превращения на заключительной стадии реакции, что трудно сделать с использованием других методик. Анализ с применением реометра дает информацию о времени гелеобразования, которое не получить другим методом.

L. Cividanes и др. [85] изучали влияние МСУНТ, несущих кислотные и аминогруппы, на процесс отверждения методами Раман- и люминесцентной спектроскопии. В течение всей реакции наноконпозиты демонстрировали более высокие скорости по сравнению с чистой смолой. Разницу в скорости отверждения авторы связывают с однородностью образца и наличием химических групп.

С. В. Кондрашов и др. [86] проводили анализ кинетики аминного отверждения ДГЭБА в присутствии МСУНТ, функционализированных кислородсодержащими группами, с использованием наряду с калориметрией вискозиметрии и просвечивающей электронной микроскопии. Образцы МСУНТ различались по удельной поверхности S . Как показал эксперимент, этот фактор оказался решающим в определении кинетики реакции: если в начале скорости были одинаковые, то моменту достижения максимальной скорости W_{\max} процесс тормозился тем сильнее, чем выше S , так что время достижения W_{\max} росло. Затем наступал обратный эффект — ускорение, так что конечное тепловыделение было тем больше, чем выше S . Реокинетическое исследование показало, что момент резкого возрастания вязкости системы (гель-точка) с ростом S также смещается в сторону больших времен. Вместе с тем, варьирование по концентрации МСУНТ (до 5%) заметно не проявило себя в кинетике реакции.

Кинетические особенности процесса могут быть поняты, если рассмотреть микрофотографию начальной стадии отверждения эпоксидной композиции в присутствии МУНТ (рис. II.17).

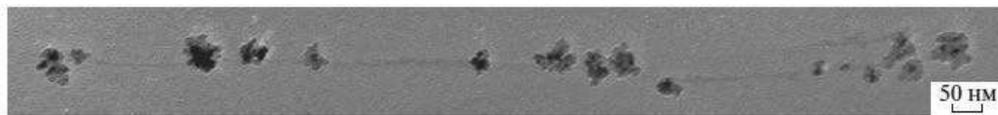


Рис. II.17

Начальная стадия отверждения эпоксидной матрицы в присутствии
COOH-функционализированных УНТ. Данные [86]

Как видно, вдоль трубки (серая тонкая линия) растут компактные образования полимера. По-видимому, гидроксильные группы, привитые к поверхности, катализируют реакцию эпоксидных групп. В результате реакции эпоксидных групп с амином образуются новые гидроксильные группы, ускоряющие эту реакцию. Тем самым процесс формирования полимера локализуется, и реакция приобретает фронтальный характер. Естественным следствием локализации процесса является образование неэффективных сшивок. Поэтому растет величина критической конверсии и наблюдается корреляция между временем резкого возрастания вязкости и величиной удельной поверхности МУНТ.

Окисленный графен (GO) ускоряет процесс отверждения тетраглицидил-4,4'-диаминодифенилметана ДДС благодаря наличию на поверхности GO гидроксильных и карбоксильных групп.

Изучение кинетики неизотермического отверждения ДГЭБА жидким полиамидамином в присутствии GO, функционализированного амином, показало, что параметры уравнения (II.5) близки для систем без наполнителя и в присутствии GO-NH₂. В то же время GO слегка тормозит процесс.

При отверждении смеси ДГЭБА и тетраглицидилового эфира 1,1,2,2-тетра-(*n*-гидроксифенил)-этана диэтилтолуендиамином в присутствии графена оказалось, что последний несколько ускоряет реакцию и повышает T_g на 15–25°. Этот эффект связан с увеличением константы k_1 , причем функционализация графена амином усиливает влияние наполнителя.

ИК спектральный анализ процесса отверждения ДГЭБА 4,4'-диаминодифенилметаном в присутствии ГО позволил получить кинетические кривые как для эпоксидных групп, так и для первичных, вторичных и третичных аминогрупп. Тем самым сделан важный шаг в понимании механизма реакции. Было показано, что исходная ГО не оказывает влияния на брутто кинетику процесса и даже тормозит расход первичных аминогрупп. Но после автоклавной очистки ГО более чем в 2 раза увеличивает скорость реакции эпоксидных групп и в 1.8 раза — первичных аминогрупп. Как показал анализ методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, очистка привела к существенному снижению количества кислородсодержащих групп на поверхности ГО.

Температура стеклования нанокompозита на основе неочищенного ГО значительно ниже, чем у эпоксидной матрицы, тогда как очистка ГО ведет к ее повышению, хотя и в этом случае T_g матричного значения не достигает.

Различные графитовые наполнители (графит с высокой площадью поверхности, окись графита и расслоенная окись графита) оказывают влияние на реакции раскрытия эпоксидного цикла (ДГЭБА) аминами — первичными (бензиламин и циклогексиламин) и вторичным (дибензиламин), а также гидроксидом (бензиловый спирт). Причем результаты указывают на сильное каталитическое влияние наполнителей на реакцию с аминами, в наибольшей степени, расслоенная окись графита. В случае бензилового спирта взаимодействие с эпоксидными группами наблюдали только при наличии окиси графита.

Аналогичное влияние оказывали наполнители на процесс формирования матрицы: в присутствии графитовых наполнителей скорость и тепловой эффект реакции растут, гель-точка сдвигается в сторону меньшего времени. Аргументом в пользу каталитического действия графита с высокой площадью поверхности ($308 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) и окиси графита авторы считают значительное повышение T_g нанокompозитов по сравнению с чистой матрицей. Каталитический эффект графитов был продемонстрирован на примере реакции эпоксистирола с бензиламином.

Углеродные нановолокна (диаметр 100–200 нм и длина 30–100 мкм), окисленные в растворе азотной кислоты и затем обработанные 3-глицидиоксипропилтриметоксисиланом, оказывают каталитическое действие, которое выражается в увеличении предельной конверсии, росте кинетических констант k_1 и k_2 , причем E_{a1} уменьшается, а E_{a2} увеличивается. По каталитической эффективности волокна образуют ряд: необработанное, окисленное (на поверхности группы -COOH), обработанное силаном (на поверхности эпоксидные группы). Еще более активным является волокно, поверхность которого модифицирована за счет окислительной полимеризации анилина.

Вышеприведенные результаты достаточно противоречивы, что связано, по всей вероятности, с неоднозначностью по концентрации наполнителя, неопределенности в степени диспергирования, величине и структуре его поверхности.

3.1.2. Неуглеродные наполнители: окислы металлов и кремния

Метод модулированной ДСК позволил не только регистрировать скорость поликонденсации ДГЭБА под действием диэтилентриамин в присутствии НЧ Al_2O_3 , но также измерять по ходу процесса теплоемкость системы. Оказалось, что наполнитель убыстряет реакцию, но при этом снижается предельная теплота. Измерения вязкости подтвердили ускорение формирования полимерной сетки в присутствии НЧ, причем наблюдался сдвиг геля-точки не только по времени, но и по конверсии. Это означает прямое участие НЧ в образовании межмолекулярных связей. Вместе с тем, опыты с добавками воды показали, что последние влияют на кинетику реакции отверждения качественно так же, как НЧ Al_2O_3 . Отсюда следует вывод, что каталитический эффект объяснен адсорбированной НЧ воде.

Методом ДСК было показано, что добавка НЧ Al_2O_3 и ZnO замедляют реакцию отверждения ДГЭБА *o*-толилбигуанидином, но увеличивают предельную глубину превращения. Показатели степени уравнения (II.5) *m* и *n* практически не изменяются, тогда как энергия активации снижается, причем в случае ZnO существенно.

Согласно O. Zabihi и др. при относительно низкой концентрации (1 и 5%) НЧ ZnO ускоряют реакцию ДГЭБА с 2,2'-диамино-1,1'-бинафтилом, при 10% их каталитическая эффективность снижается, а при 15% наблюдается торможение. По сравнению с чистой матрицей нанокompозитам присущи более высокие величины предельной теплоты и температуры стеклования, причем максимальные значения относятся к 5%-ному составу. Возможно, падение каталитической активности НЧ с ростом концентрации обусловлено их агрегацией, в результате чего уменьшается эффективная поверхность.

Изучению влияния размера частиц ZnO на кинетику отверждения ДГЭБА полиаминоамидом посвящена работа M. Ghaffari и др. НЧ представляли собой пластины толщиной около 20–40 нм, а микрочастицы — стержни длиной ~1 мкм. Анализ проводили, положив в основу уравнение (II.5). Оказалось, что автокатализ реакции отсутствует, т. е. *m* = 0, *n* несколько больше единицы. В обоих композитах по сравнению с чистой матрицей энергия активации снижается, но константа скорости слегка растет в случае микрокомпозита и падает в НК.

При отверждении ДГЭБА пропилениминовым дендримером, несущим 8 концевых групп $-NH_2$, в присутствии НЧ Fe_2O_3 проявился каталитический эффект, причем повышение предельной конверсии и температуры стеклования было тем значительнее, чем выше концентрация НЧ. Показано, что кинетика формирования НК с 10%-ным содержанием Fe_2O_3 адекватно описывается уравнением (II.5a). Аналогичный результат получен для реакции отверждения диг-

лицидилового эфира глицерола 3,3'-диметилглутаровым ангидридом в присутствии НЧ Al_2O_3 .

НЧ окислов металлов способны в той или иной степени адсорбировать компоненты реакционной системы. Возможно, их кинетическая роль связана с этим свойством.

Прямые измерения комплексной удельной теплоемкости показали, что взаимодействие между НЧ SiO_2 и молекулами ДГЭБА очень слабо. На всех этапах формирования полимерной сетки взаимодействие между НЧ и матрицей имеет физическую природу. Заметного влияния на кинетику отверждения наполнитель не оказывал.

Напротив, в некоторых работах отмечено ускорение процесса. Кинетические исследования показали, что каталитический эффект НЧ SiO_2 обусловлен присутствием гидроксильных групп на их поверхности. Замена последних на эпоксидные группы ликвидирует влияние НЧ на кинетику реакции ДГЭБА с *m*-фенилендиамином.

3.1.3. Минералы

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

Вместе с тем отмечено, что ММТ, модифицированные алкиламинами, слабо ускоряют, затормаживают или вообще не влияют на кинетику отверждения эпоксидного олигомера аминами. Слабое ускорение зафиксировано также для ММТ, немодифицированного и с интеркалированным 3-аминопропил-этоксисиланом.

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

Как выше сказано, ММТ нуждается в расслоении. Именно этот процесс протекает в ходе химической реакции, и его эффективность зависит от режима проведения последней. Так, например, показано, что внутри межпакетного пространства (*gallery*) протекает катионная полимеризация триглицидил-*n*-аминофенола (ТГАФ), которая приводит к расслоению ММТ, тогда как с ДДС эпоксидный олигомер реагирует вне межпакетной полости. Повышение температуры способствует первой реакции: при 120°C предельные конверсии внутри и вне полости равны 0.19 и 0.74 соответственно, а при 180°C 0.76 и 0.77.

Оптимальную структуру НК получали, проводя отверждение ДГЭБА полиэфирдиамином в неизотермическом режиме при медленном подъеме темпе-

ратуры (2.5 и $5 \text{ К}\cdot\text{мин}^{-1}$). В этом случае методом малоуглового рентгеновского рассеяния показано расслоение ММТ в матрице. Если в качестве отвердителя применить сверхразветвленный полиэтиленимин с концевыми аминогруппами (СРП), удаётся добиться эффективного расслоения. Сравнение трех систем: ТГАФ+ДДС (1), ДГЭБА+полиэфирдиамин (2) и ДГЭБА+СРП (3) — показало, что по способности к расслоению ММТ они образуют ряд: $1>3>2$.

Неизотермический процесс отверждения эпоксидных олигомеров аминами в присутствии ММТ составляют четыре различных реакции: формирование матрицы в результате реагирования эпоксидных групп с диаминным отвердителем; одновременно происходит внутрислоистая гомополимеризация; кроме того, вне ММТ протекают две реакции гомополимеризации, катализируемые органическими ионами органически модифицированной глины и третичными аминами.

D. Kong и C. Park [87] методом рентгеновской дифракции проследили за процессом расслоения ММТ, интеркалированного октадециламмонием, в ходе изотермического отверждения ДГЭБА с ДДС и нашли, что его можно разбить на три различных этапа (рис. II.18).

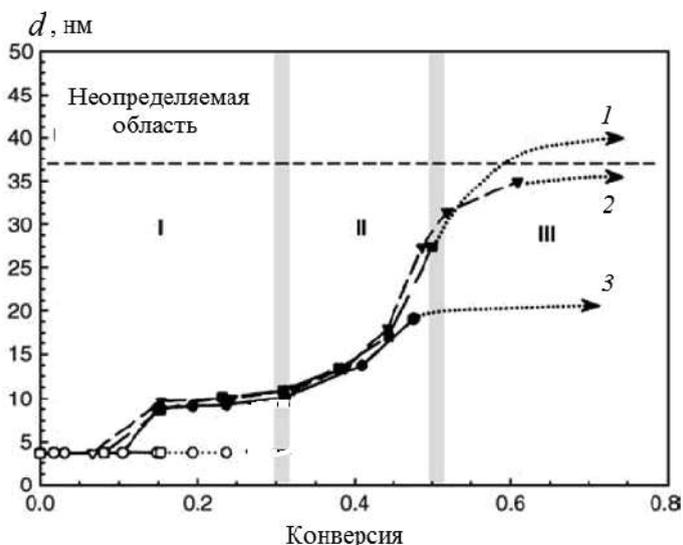


Рис. II.18

Изменение расстояния d между пакетами ММТ в ходе изотермического отверждения ДГЭБА при 140 (1), 130 (2) и 120 °С (3). Римскими цифрами обозначены этапы процесса расслоения.

Стрелки указывают ожидаемую тенденцию расслоения. Данные [87]

I этап связан с проникновением ДГЭБА в межпакетное пространство ММТ. На II этапе происходит катионная полимеризация эпоксидной смолы, катализируемая аммонием. На III этапе — отверждение амином ДГЭБА, сорбированного ММТ.

С целью идентификации внутрислоистой полимеризации смесь ММТ и ТГАФ выдерживали при различных температурах в течение десятков дней в отсутствие аминного отвердителя. Затем, добавив ДДС, вели отверждение в не-

изотермическом режиме. Аналогичный прием использовали для системы ДГЭБА-ММТ-полиэфирдиамин. На первом этапе регистрировали рост эпоксидного эквивалента и температуры стеклования. Такая технология позволяет улучшить как степень дисперсности ММТ в эпоксидной смоле, так и последующее расслоение глины при формировании ЭНК. Период внутримолекулярной полимеризации удастся сократить до десятков минут за счет применения в качестве катализатора комплекса $\text{BF}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$.

3.1.4. Металлы

Как сказано выше, работ, в которых изложены методы получения *in situ* эпоксидных НК с металлическими НЧ, не так много. Прежде всего следует отметить уже цитированную работу [78]. Там синтез матрицы осуществлялся путём анионной полимеризации, катализатор — третичный триэтиламин.

В цикле статей Y. Yagci изложен метод катионной полимеризации, фотоиндуцированной видимым светом. В качестве типичного свободно-радикального фотоинициатора использован 2,2-диметокси-2-фенилацетофенон как представитель высоко конъюгированных производных тиофена. Олигомеры с эпоксидными функциональными группами, способные к полимеризации по катионному механизму, обеспечены соответствующим катализатором в результате переноса электрона от одного осколка, распавшегося под действием света тиофена, к другому. Прекурсор AgSbF_6 предоставляет противоион.

Наконец, реализован классический поликонденсационный механизм с участием первичных аминов.

ГЛАВА 4. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НК

Свойства полимерных НК определяются структурой матрицы, видом и характером распределения НЧ по объему и, наконец, величиной и природой межфазного слоя. В значительной степени эти факторы закладываются на стадии приготовления НК. Многочисленные примеры приведены выше как относительно матрицы, так и относительно распределения, скажем, ММТ по объему. Однако проблема формирования межфазного слоя осталась за кадром.

4.1. Межфазный слой

Как показано в многочисленных работах, в основном, методом наноиндентирования в полимерных волокнистых композитах межфазный слой независимо от природы волокна и матрицы простирается на микрометры. Очевидно, что в случае НК следует ожидать того же. Замечу, что благодаря исключительно высокой величине суммарной поверхности НЧ даже при низкой их концентрации межфазный слой играет чрезвычайно важную роль.

Поверхностная энергия НЧ достаточно высока, так что для них типична адсорбция различных молекул. Компоненты эпоксидных связующих в этом плане не являются исключением. При этом надо иметь в виду мерность наполнителя: структуры адсорбционных слоев различны для одномерных УНТ, двумерного графена, трехмерных металлических НЧ. В последнем случае возможна их агломерация с образованием фрактальных структур, обладающих особыми адсорбционными свойствами.

УНТ и графен способны нековалентно функционализироваться без нарушения морфологической структуры при помощи образования π - π -связей с ароматическими соединениями и соответствующими полимерами, поверхностно-активными веществами за счет ионного взаимодействия. Силикатную поверхность ММТ и ГНТ модифицируют органическими соединениями, включая амины и силаны. При этом возможно формирование ионных связей.

Вещества типа алкиламинов реагируют с НЧ металлов и их окислов, образуя связи $Me-N$. Так же ведут себя алкилтиолы. Но при наличии связи $S-Me$ потенциал притяжения между алкильной цепью и поверхностью НЧ таков, что адсорбированные молекулы предпочитают задействовать связи с таким количеством поверхностных атомов металла, насколько это возможно.

Итак, одной из причин формирования межфазного слоя является адсорбция.

Другим фактором, обеспечивающим устойчивое межфазное взаимодействие НЧ с матрицей, является их ковалентная функционализация. В то же время следует иметь в виду, что в отличие от нековалентной ковалентная модификация может вносить в структуру НЧ дефекты. Так, например, введение путем окисления УНТ поверхностных групп $-COOH$ приводит к искривлению трубки и тем самым снижает ее механические и электропроводящие свойства.

Наконец, необходимо учитывать ту особенность эпоксидных НК, что синтез эпоксидной матрицы протекает, как правило, при повышенных темпера-

турах, а эксплуатация полученного материала при комнатной. Из-за разницы в коэффициентах термического расширения наполнителя и матрицы межфазный слой может быть деформирован в той или иной степени.

Температура стеклования T_g характеризует матрицу, так как является функцией ее молекулярной архитектуры и зависит от таких параметров, как функциональность эпоксидного олигомера и отвердителя, степень превращения и т. д. Изучение процессов отверждения матрицы в присутствии НЧ показывает, что однозначного вывода об их влиянии на T_g сделать трудно. А. Allaoui и N.-E. El Bouipia на основании анализа литературы пришли к заключению, что если ОСУНТ может приводить к снижению T_g из-за их тенденции к агрегированию, то МСУНТ склонны увеличивать или оставлять без изменений T_g НК. Однако К. Putz и др. показали, что влияние МСУНТ (0.25 и 0.5%) на T_g зависит от плотности сетки матрицы: в редко сшитых — растет, в часто сшитых — снижается. Предполагается, что определяющую роль в этих случаях играет межфазное взаимодействие. В редких сетках наполнитель ограничивает подвижность кинетических фрагментов путем их адсорбции, в частых — МСУНТ препятствует образованию узлов сшивки.

Свидетельством формирования межфазных слоев как в отсутствие ковалентной функционализации, так и при ее наличии служит работа [88], в которой одно- и многослойные УНТ обрабатывали смесью азотной и серной кислот, в результате чего на поверхности появлялись карбоксильные группы. Последние были превращены в сложноэфирные по реакции с фенилглицидиловым эфиром. Матрицу получали отверждением ДГЭБА полиэфиртриамином. Различие в обработке отражается на структуре межфазного слоя, что проявилось в релаксационных спектрах. Как свидетельствует характер кривых $\text{tg}\delta(T)$, полученных при частоте 0.1 Гц (рис. II.19), в композитах на основе как ОСУНТ (*a*), так и МСУНТ (*b*) имеется высокотемпературный переход, присущий матрице (кривые 1). Но в случае немодифицированных (кривые 2) и COOH-модифицированных (кривые 3) УНТ обнаруживается дополнительный переход при более низкой температуре.

Это указывает на наличие более дефектной, чем матрица, структуры, по-видимому, локализованной в межфазном слое. Авторы полагают, что наблюдаемый эффект обусловлен избирательной адсорбцией на трубках эпоксидного олигомера, которая исключена при наличии на поверхности сложноэфирных фрагментов (кривые 4). Возможно и другое толкование этого эффекта: эфирные «хвосты» способствуют релаксации напряжения межфазного слоя.

Отметим, что в случае (*a*) эффект выражен сильнее, чем в случае (*b*) — очевидное следствие того, что ОСУНТ были модифицированы в большей степени (8.6 против 4.9% по карбоксильным группам и 21.1 против 13.7% по эфирным фрагментам).

S. Wang и др. оценили сдвиговую прочность межфазной границы ОСУНТ — эпоксидная матрица как 306 МПа в предположении, что трубки некластеризованы и что прививка диэтилтолулендиамин привела к образованию

в среднем одной связи на 25 атомов С. По тем же расчетам прочность межфазного слоя в случае немодифицированных ОСУНТ ~50 МПа.

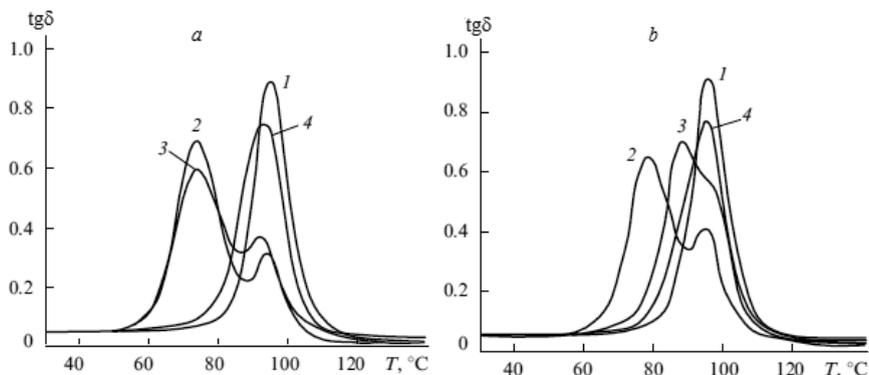


Рис. П.19

Температурная зависимость $\text{tg}\delta$ эпоксидных матриц (1) и НК, содержащих 1 вес. % ОСУНТ (а) и МСУНТ (б) немодифицированных (2), СООН-модифицированных (3) и с привитыми сложноэфирными фрагментами (4). Данные [88]

Но надо иметь в виду, прочность межфазного слоя τ зависит от радиуса УНТ. Так, по данным, полученным методом выдергивания (pull-out) из полиэтиленбутиленовой матрицы, $\tau \approx 85$ МПа для МСУНТ с радиусом 10–20 нм и падает до ~15 МПа при 60–70 нм.

Ряд примеров по способам ковалентной модификации наполнителей приведен выше. Можно привести еще примеры.

Так, дисперсию графена в смеси метилсульфоновой кислоты и P_2O_5 ацилировали дикарбоновой кислотой (4,4'-дикарбоксидифениловый эфир) и затем *in-situ* вели реакцию поликонденсации с 3,3'-диаминобензидином, получив в результате привитой полибензимидазол. Как и в случае УНТ, важным обстоятельством является дезагрегирование пластин графена, учитывая, что последний имеет тенденцию к агрегации в эпоксидной матрице.

Z. Li и др. синтезировали amino- и эпоксифункционализованные GO, используя силановые связующие агенты: 3-аминопропилтриэтоксисилан и 3-глицидоксипропилтриметоксисилан. Алкиламины, состоящие из гидрофобных алкильных групп с длинной цепью и гидрофильными аминогруппами, прививаются к поверхности GO благодаря наличию на ней двух типов реакционно-способных групп, а именно, карбоксильных и эпоксидных. С первыми протекает реакция амидирования, со вторыми — реакция нуклеофильного замещения. Использование бифункционального полиэфирдиамина позволило привить аминоксодержащие фрагменты, способные реагировать с эпоксидными группами связующего. Молекулы с различной длиной цепи (D230 и D2000) создают разные межфазные структуры между наполнителем и матрицей. Прививка цепей D230 к поверхности GO приводит к ограничению подвижности сегментов и, соответственно, к минимальной деформируемости. Цепи D2000 обладают значительно более высокой способностью к деформации вследствие большей длины, что способствует повышению мобильности наполнителя в матрице и рассе-

янию энергии при деформации. В результате интерфазы, произведенная с помощью D230 и D2000, привела к различию в механических свойствах НК.

R. Koppola и др., воспользовавшись соотношением (II.9), оценили объемную долю интерфазы v_{int} в НК, где в качестве наполнителя были чистая GO и она же с пришитым сополимером акрилонитрила с бутадиеном:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\operatorname{tg} \delta_m}{1 + B\varphi}. \quad (\text{II.9})$$

Здесь $\operatorname{tg} \delta$ и $\operatorname{tg} \delta_m$ — величина тангенса механических потерь НК и матрицы с объемной долей наполнителя φ , B — параметр, по существу, характеризующий объем интерфазного слоя: $B = 1 + (\Delta R/R_0)^3$, где R_0 — радиус НЧ, ΔR — толщина интерфазного слоя.

Соответствующие величины v_{int} равны 0.0040 и 0.0114 для концентрации наполнителя вес 0.6 вес. %.

Как выше показано, в ММТ возможна интеркаляция различных веществ, которые после расслоения фактически образуют межфазный слой. L. Yang и др. с этой целью применили 2-(3,4-дигидроксифенил)-этиламин, который подвергали окислительной полимеризации, покрывая поверхность ММТ. В процессе полимеризации растет межпакетное расстояние.

В эпоксидных НК на основе бентонита, который модифицировали путем ионного обмена дифениламин-4-диазанием, интерфазный слой формировали, проводя окислительную полимеризацию анилина. Арильные группы диазония существенно влияют на межфазное взаимодействие как средство передачи эффективного напряжения.

В последнее время все большее внимание привлекают НК с галлузитными нанотрубками (ГНТ), обладающие свойством сохранять и дозировать в течение длительного времени химические реактивы и биологически активные вещества (бактерициды, антибиотики и другие лекарства). Добавки к различным полимерным материалам придают им желаемые механические качества с сохранением низкого удельного веса. Очевидно, что межфазное взаимодействие играет здесь не последнюю роль.

Особенность химической структуры ГНТ состоит в том, что их внутренняя поверхность покрыта Al—OH-группами, в то время как наружная, в основном, состоит из силоксановых групп Si—O—Si. Отсюда следует стратегия модификации ГНТ с целью создания оптимального межфазного слоя: общим и эффективным приемом ковалентной функционализации является прививка силанов. Действительно, P. Sun и др. успешно прививали 3-аминопропилтриэтоксисилан, предварительно обработав поверхность ГНТ смесью H_2SO_4 и H_2O_2 с целью увеличения концентрации гидроксильных групп, имеющих более высокую активность в отношении силанизации.

Что касается металлических НЧ, то, как выше сказано, адсорбция часто приводит к возникновению химических связей. Например,



т. е., по существу, происходит хемосорбция. Сорбированные таким образом молекулы могут образовывать слои, структура которых зависит от concentra-

ции и природы сорбата (например, алкантиолы с числом CH_2 -групп меньше 9 не могут самоорганизовываться), температуры и сорбента. Так, А. Kaushik и Р. Clancy методом молекулярной механики показали, что малые частицы (3 нм) и более крупные (6 нм и выше) ведут себя по-разному из-за конформации лигандов на их поверхности. Длина лиганда сравнима с боковыми размерами грани малых МНЧ. Эти молекулы пытаются максимизировать взаимодействие с гранями и, следовательно, предпочитают принять по отношению к грани горизонтальное положение. В результате выходит, что лиганды на малых МНЧ, как правило, локализуются, обвиваясь вокруг ядра. Лиганды на больших частицах, имеющих большие грани и, следовательно, большее количество лигандов на поверхности, имеют возможность контактировать друг с другом, уменьшая свое взаимодействие с металлическим ядром. Наличие большого числа лигандов на поверхности делает для них практически невозможным горизонтальное положение на гранях ядра из-за стерических ограничений и поэтому должны ориентироваться вертикально. Естественно, что межфазное взаимодействие матрицы с металлическими НЧ также будет зависеть от их размера.

4.2. Механические свойства

Использование НЧ в качестве усилителей полимеров предполагает решение общих для композиционных материалов задач, а именно, диспергирование агломератов и обеспечение передачи напряжения от матрицы к наполнителю за счет создания соответствующего межфазного взаимодействия. Это требует учета особенностей химизма процессов отверждения связующего, химической и физической структуры сформировавшейся матрицы. С другой стороны, необходимо учитывать мерность НЧ, несмотря на нано размеры. Поэтому рассмотрим последовательно одномерные, двумерные и трехмерные наполнители.

4.2.1. Одномерные наполнители: углеродные и галлузитные нанотрубки

УНТ и ГНТ можно рассматривать как волокна конечной длины. С этих позиций рассмотрим механические свойства НК.

Эти, и не только эти свойства зависят как от степени наполнения, так и от аспектного отношения χ — отношения длины к диаметру. Так, в случае однонаправленно ориентированных волокон при малом объемном наполнении модуль Юнга композита в направлении ориентации E_{11} выражается соотношением (II.10) [89].

$$\frac{E_{11}}{E_m} = \varphi_f A, \quad (\text{II.10})$$

где E_m — модуль матрицы, φ_f — объемная доля волокна. Параметр A является функцией величин продольного модуля E_f и аспекта волокна χ , как показано на рисунке II.20.

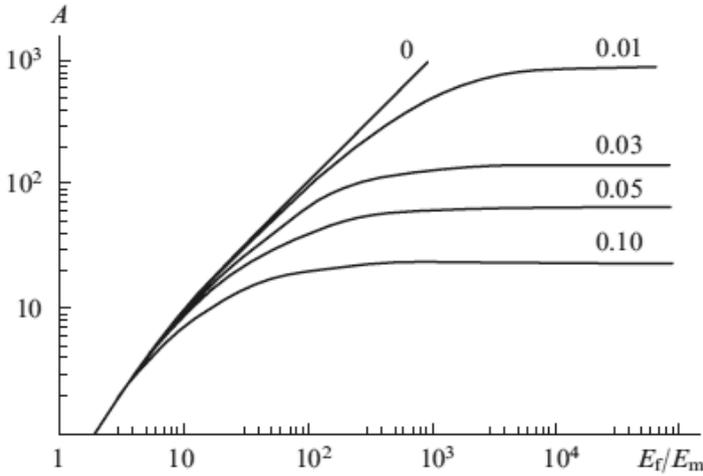


Рис. П.20

Зависимость модуля Юнга однонаправленного композита (параметра A) от характеристик волокна. На графике цифрами обозначены величины χ^{-1} . Данные [89]

При высоких значениях модуля волокна (область плато на кривых) величину параметра A , в основном, определяет именно аспект. В случае хаотической ориентации волокон модуль композита E_C может быть представлен следующим образом:

$$E_c = \frac{3}{8} E_{11} + \frac{5}{8} E_{22}. \quad (\text{П.11})$$

Для вычисления трансверсального модуля E_{22} при малом наполнении можно воспользоваться формулой смешения (П.11).

$$E_{22} = \frac{E_{tr} E_m}{E_{tr} \varphi + E_m (1 - \varphi)}. \quad (\text{П.12})$$

Здесь E_{tr} — трансверсальный модуль волокна, E_m — модуль матрицы, причем $E_{tr} \ll E_m$.

Формулы (П.10)–(П.12) дают (П.13):

$$\frac{E_c}{E_m} = \frac{1}{8} \left(5 + \varphi_f \left(3A + 5 \frac{E_{tr}}{E_m} - 5 \right) \right) \approx \frac{5}{8} (1 - \varphi_f) + \frac{3}{8} \varphi_f A, \quad (\text{П.13})$$

т. е. основной вклад в величину модуля дает параметр A . Как следует из формулы (П.13) и рисунка П.20, при низком наполнении ($\varphi_f < 0.01$) эффективность волокна может быть проявлена только при $\chi \gg 10$.

В идеальном случае (модель Келли) прочность композита σ_C подчиняется правилу смешения [89]:

$$\sigma_c = \eta \xi \left(1 - \frac{\sigma_f}{2\chi\tau} \right) \sigma_f \varphi_f + \sigma_m (1 - \varphi_f). \quad (\text{П.14})$$

Здесь σ_f и σ_m — прочность волокна и матрицы, η — фактор ориентации, равный 0.2 для случайного распределения волокон по направлениям, ξ — ко-

эффицент, учитывающий степень реализации свойств волокна, τ — сдвиговая прочность межфазного слоя.

Формулы (II.13) и (II.14) описывают идеальную ситуацию. В большинстве работ экспериментальные данные сравнивают с уравнением Халпина — Цая (II.15).

$$\frac{E_c}{E_m} = \frac{1}{8} \left(3 \frac{1 + 2\chi\eta_l\phi_f}{1 - \eta_l\phi_f} + 5 \frac{1 + 2\eta_l\phi_f}{1 - \eta_l\phi_f} \right), \quad (\text{II.15})$$

где $\eta_l = \frac{E_f - E_m}{E_f + 2\chi E_m}$, $\eta_t = \frac{E_f - E_m}{E_f + 2E_m}$.

М. Ayatollahi и др. использовали формулу (II.15) для истолкования полученной зависимости модуля НК от концентрации (0,1, 0,5 и 1 вес. %) и аспектного отношения (от 455 до 1000) МСУНТ, причем величину χ варьировали за счет диаметра, а не длины. Авторы нашли, что удовлетворительного совпадения эксперимента и расчета можно достичь, положив $\chi \rightarrow a\chi^b$, $a = 0.0488$, $b = 1.141$. Предполагается, что так учитывается несовершенство межфазного взаимодействия, агломерация и другие возможные недостатки модели (II.14). С увеличением аспектного отношения росли прочность и трещиностойкость НК. Но, как было сказано, рост χ обусловлен уменьшением диаметра. Вместе с тем, частицы с меньшим диаметром (см. выше) создают более сильное межфазное взаимодействие с матрицей, что приводит к лучшей передаче нагрузки и, соответственно, к улучшенным механическим свойствам.

Предложен ряд моделей, учитывающих эффект кривизны УНТ. Так, М. Omidі и др. предложили иную форму правила смесей:

$$\frac{E_c}{E_m} = \frac{(k_1 k E_f - E_m)\phi_f}{E_f - (E_f - E_m)\phi_f}, \quad (\text{II.16})$$

где $k_1 = 1 - \frac{\tanh(2\chi\tau)}{2\chi\tau}$, $\tau = \sqrt{\frac{-2E_m}{E_f(1-\mu)\ln\phi_m}}$.

Здесь μ — коэффициент Пуассона матрицы, k — эмпирическая константа, учитывающая ориентацию и кривизну УНТ.

В работе удалось подобрать значения $k < 1$, описывающие эксперимент по модулям НК уравнением (II.16). С тех же позиций авторы подошли к данным по прочности.

Но, в основном, пользуются модифицированным уравнением (II.16) — (II.16a):

$$\frac{E_c}{E_m} = \frac{1 + 2\chi\eta\phi_f}{1 - \eta\phi_f}, \quad (\text{II.16a})$$

где $\eta = \frac{E_f - E_m}{E_f + 2\chi E_m}$.

При этом считают [90], что замена $\chi \rightarrow \chi \cdot \exp\{-a-b\varphi_r\}$ позволяет учесть кривизну МСУНТ (рис. П.21).

Наиболее сильное влияние на механические свойства НК оказывает функционализация УНТ. Так, например, показано, что модуль НК, содержащих 3% необработанных и функционализированных путем обработки смесью аминобензойной и полифосфорной кислот МСУНТ, возрос на 32 и 53% соответственно. Причем температура стеклования также несколько увеличилась: 189 (матрица), 190 и 199°C.

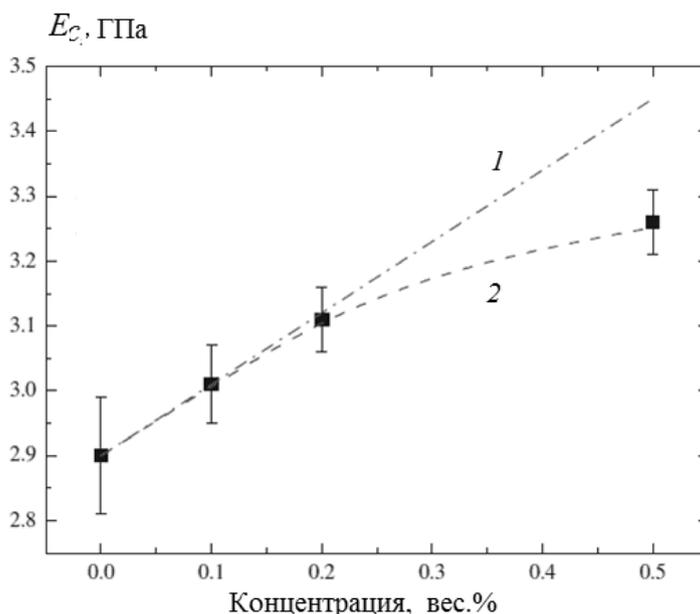


Рис. П.21

Зависимость модуля упругости НК от концентрации МСУНТ (точки). 1 — уравнение (16а), 2 — то же с поправкой на кривизну: $a = 9.15$, $b = 0.12$. Данные [90]

Х. Chen и др. показали, что предел прочности при растяжении НК (1.5% масс. наполнителя) увеличивается от 39 МПа (матрица) до 46 в случае необработанных и до 59 МПа для функционализированных аминогруппами МСУНТ. Температура стеклования также растет от 98 до 109 и 112°C.

Свойства НК зависят не только от типа функциональных групп, но и от структуры молекул, пришитых к поверхности УНТ. Так, ДСУНТ (с примесью одно-, три- и многослойных), первоначально обработанные кислотой, вступали в реакцию с диаминами: 1,12-диаминододеканом (1), 7,10-триокса-1,13-тридекандиамином (2) и 4,4'-(4,4'-метилден-бис(4,1-фенилен)-бис-(метилден))-дианилином (3). НК, содержащие 0.1 вес. % ДСУНТ, имели следующие значения модуля сдвига $G'(T < T_g)$: 989 (1), 993 (2) и 1393 МПа (3), тогда как для матрицы $G' = 731$ МПа.

Р. Sun и др. [91] использовали 3-(2-аминоэтил)-аминопропилтриэтоксисилан, (3-глицидилоксипропил)-триметоксисилан и октил-триэтоксисилан для

функционализации ГНТ, получив привитыми amino-, эпоксигруппы и бесфункциональный «хвост». Соответствующие композиционные материалы (НК-а, НК-э и НК-0; НК — композит с немодифицированными ГНТ) имели следующие характеристики (табл. П.3).

Судя по показателям G' , наиболее сильное влияние функционализация ГНТ оказывает на плотность сетки.

Таблица П.3

Свойства НК с модифицированными ГНТ [91]

Материал	Конц., вес. %	$G'(50)^*$ МПа	$G'(200)^*$ МПа	$T_g, ^\circ\text{C}$
Матрица	0	2210	36	176
НК	2.5	2125	37	175
НК-а	2.5	2502	43	175
НК-э	2.5	2258	41	176
НК-0	2.5	2403	40	173
НК	5.0	2531	41	176
НК-а	5.0	2528	48	177
НК-э	5.0	2528	47	174
НК-0	5.0	2202	42	174

Примечание. *Температура в $^\circ\text{C}$.

Обычные представления сводятся к тому, что функционализация способствует диспергированию нанотрубок в матрице. Так, показано, что аминифункционализированные УНТ проявляют более высокую поверхностную энергию, чем немодифицированные, и намного улучшают их смачиваемость эпоксидной смолой, а пришитые к ним аминные молекулы, возникающие в результате функционализации, эффективно ингибирует повторную агломерацию УНТ в процессе отверждения смолы. Но функционализация также усиливает адгезию на границе раздела фаз между УНТ и эпоксидной смолой, тем самым улучшая термические и механические свойства матрицы. По существу, проблема сводится к формированию межфазного слоя (см. предыдущий раздел) и его роли в определении свойств композиционного материала.

N. Lachman и H. D. Wagner с помощью сканирующей электронной микроскопии исследовали поверхности сколов образцов НК после выдергивания (pull-out) МСУНТ. Диаметр следа от удаленной трубки рассматривали как маркер эпоксидной адгезии. Оказалось, что немодифицированные МСУНТ показывают незначительное превышение величины диаметра нанотрубок, тогда как в случае карбоксил- и аминифункционализированных МСУНТ диаметр следа в несколько раз больше. Эти данные коррелируют с результатами измерений механических свойств полученных нанокомпозитов.

Таким образом, причиной упрочнения НК является формирование межфазного слоя.

С другой стороны, при анализе эффекта низких концентраций наполнителя нельзя не учитывать вклад в механические свойства композитов матрицы, структура которой изменяется из-за влияния НЧ на процесс ее формирования. Каталитический эффект поверхностных групп приводит к фронтальной автока-

талитической реакции (см. рис. П.17), следствием чего является неоднородная микрофазовая структура полимера (рис. П.22) [86].

Наличие в полимере областей с разной плотностью упаковки, что препятствует распространению трещин при приложении нагрузок, приводит к росту энергии вязкого разрушения, увеличению удлинения при разрыве и соответственно прочности образцов. В связи с этим очевидно, что классические аддитивные формулы для расчета физико-механических параметров нанокомпозитов имеют ограниченное применение.

4.2.2. Двумерные наполнители: графен и ММТ

Для двумерных пластин также следует учитывать аспект χ как отношение диаметра к толщине.

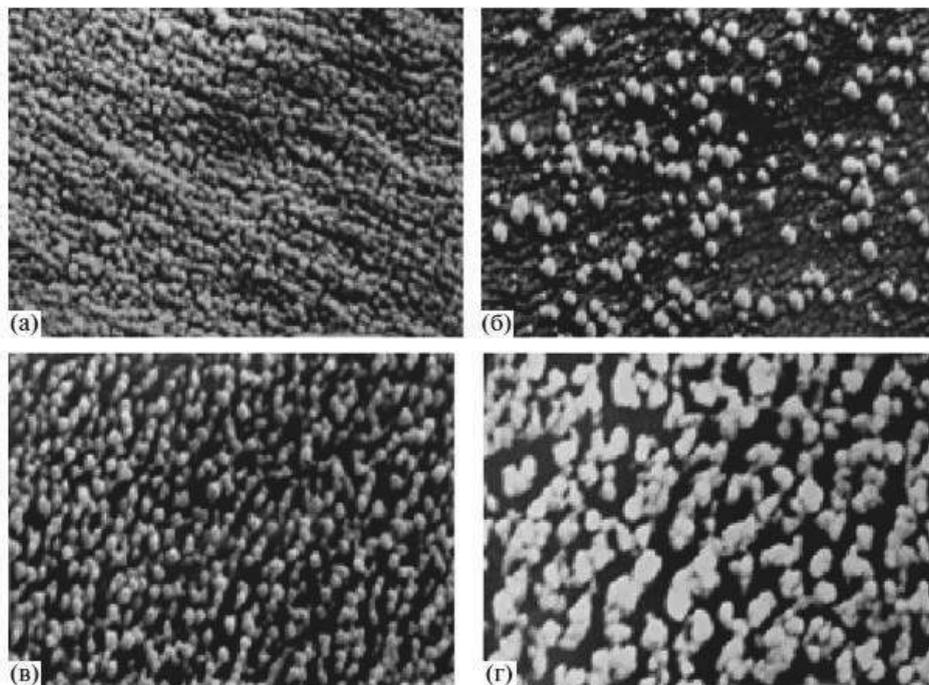


Рис. П.22

СЭМ-микрофотографии образцов эпоксидных композиций с содержанием карбоксилированных МУНТ, равным 0 (а), 0.01 (б), 0.10 (в) и 0.5 мас. % (г). Увеличение 20 000. Данные [86]

Один из способов оценки величины χ основан на уравнении Эйнштейна для вязкости разбавленных суспензий:

$$\eta_r = 1 + k_1\phi,$$

где η_r — относительная вязкость, ϕ — объемная доля суспензии ($\phi < 0.02$), а

$$\text{коэффициент } k_1 = \frac{\chi}{2 \ln(2\chi) - 3} + 2.$$

В работе [92] исследовали два типа графена, полученных по разным технологиям. Расчет модуля упругости композиционного материала проводили, пользуясь уравнением (II.16a) с той разницей, что вместо формулы (II.11) применяли:

$$E_c = \frac{1}{5}E_{11} + \frac{4}{5}E_{33}, \quad (\text{II.17})$$

а $E_{11} = E_{22}$ и E_{33} получали по (II.16a). При этом принимали $\chi = 2$ для E_{33} , а для E_{11} χ служил подгоночным параметром. E_f вычисляли по формуле (II.17), где E_{f11} в интервале 250–1000 ГПа, $E_{f33} = 50$ ГПа.

На рисунке II.23 представлены результаты механических испытаний НК на основе графена. Как видно, полученные данные удовлетворительно описываются уравнением (II.16a). Подгоночное значение $\chi = 1000$ близко к рассчитанному из реологических измерений: ~ 1250 .

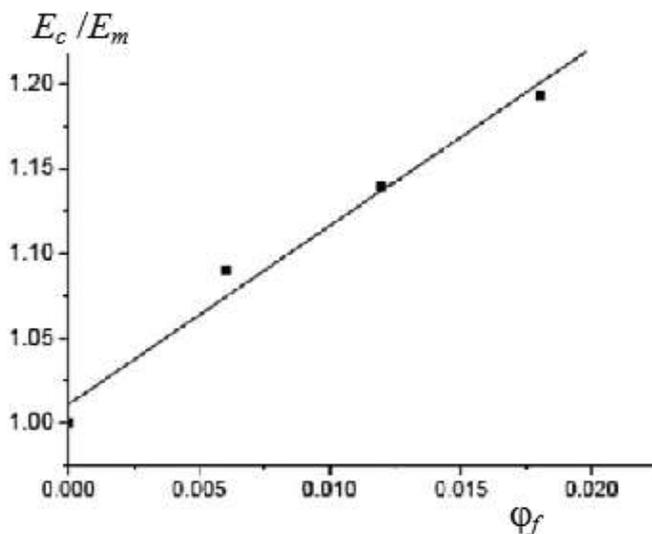


Рис. II.23

Зависимость модуля упругости НК от концентрации графена. Точки эксперимент, прямая — уравнение (II.16a), где $E_{f11} = 1000$ ГПа, $\chi = 1000$. Данные [92]

Wang и др. [93] исследовали влияние размера графена на механические свойства НК (рис. II.24). Образцы 1, 2 и 3 ГО имели условные размеры 10.79, 1.72 и 0.70 мкм.

Как известно, в случае УНТ эффект тем сильнее, чем меньше диаметр. В первую очередь, это обусловлено тем, что величина удельной поверхности обратно пропорциональна радиусу. Но для двумерных пластин графена такая закономерность отсутствует. Действительно, как показано на рисунке II.24a, модуль упругости композита практически нечувствителен к размеру наполнителя. Другое дело — трещиностойкость (рис. II.24б): величина коэффициента концентрации напряжений K_{1C} растет с уменьшением размера. K_{1C} , связанный с размером НЧ графена, имеет решающее значение для увеличения ударной вяз-

кости. Графеновые пластины в эпоксидной матрице нарушают развитие роста трещин и предотвращают их распространение. Авторы полагают, что они выступают в качестве мостиковых частиц, которые действуют как тяги, связывающие берега трещины. Поэтому существенным становится их численная концентрация, которая тем больше, чем меньше размер.

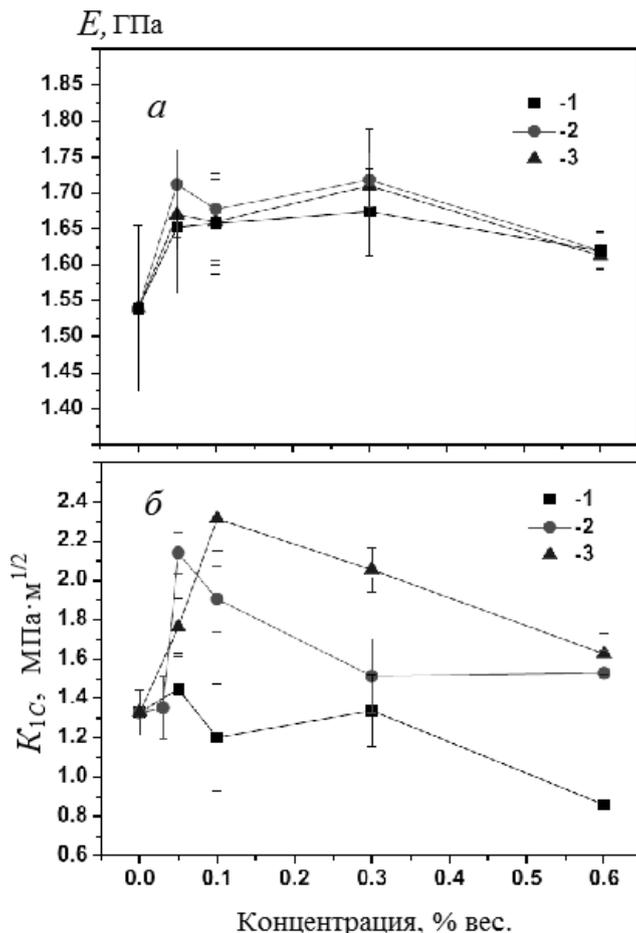


Рис. П.24

Зависимость модуля упругости (а) и трещиностойкости (б) от концентрации и размера НЧ графена. 1 — 10.79, 2 — 1.72 и 3 — 0.70 мкм. Данные [93]

В плане повышения механических свойств НК графен более эффективен, чем УНТ. Так, например, при концентрации 0.1 вес. % величина K_{1C} растет по сравнению матрицы в случае ОСУНТ на 14%, в случае МСУНТ на 20%, а в случае графена на 53%. Сравнительные данные по испытаниям на растяжение НК с МСУНТ и графеном приведены в таблице П.4.

Как видно, графен придает жесткость композиту в большей степени, чем МСУНТ: модуль выше, прочность ниже, коррелируя со снижением удлинения до разрыва.

Механические свойства армированных нанокомпозитов: модуль E , разрывные напряжение σ и удлинение ϵ

Материал	Конц., вес. %	E , ГПа	σ , МПа	ϵ , %
Матрица	0	1.63	59	5.9
МУНТ	0.25	1.95	68	5.4
	0.50	2.00	69	4.8
	0.75	2.27	72	4.9
	1.50	2.04	75	5.7
графен	0.25	2.16	65	4.3
	0.50	2.30	64	3.8
	0.75	2.39	68	3.7
	1.50	2.47	69	3.7

Вообще, в случае полимерных НК графен превышает УНТ с точки зрения реологических, термических и механических свойств. Это различие может объясняться двумерностью и большей величиной удельной поверхности графена, что увеличивает межфазную зону и межфазное взаимодействие наполнителя с полимерной матрицей. Тогда как УНТ могут взаимодействовать с полимерами только через одномерные линейные контакты.

В работе [94] графен получали из графитового порошка химическим методом и затем функционализировали путем обработки смесью 4-аминобензойной и полифосфорной кислот. НК содержали 1% масс. графенов. На рисунке П.25 релаксационные характеристики при частоте 1 Гц, G' и $\text{tg}\delta$, матрицы и НК с чистым и аминифункционализированным графеном. Как видно, при температурах ниже T_g величина модуля композитов по сравнению с матрицей растет, причем функционализация обеспечивает большее увеличение G' . Если судить по $\text{tg}\delta$, то T_g проявляет ту же тенденцию.

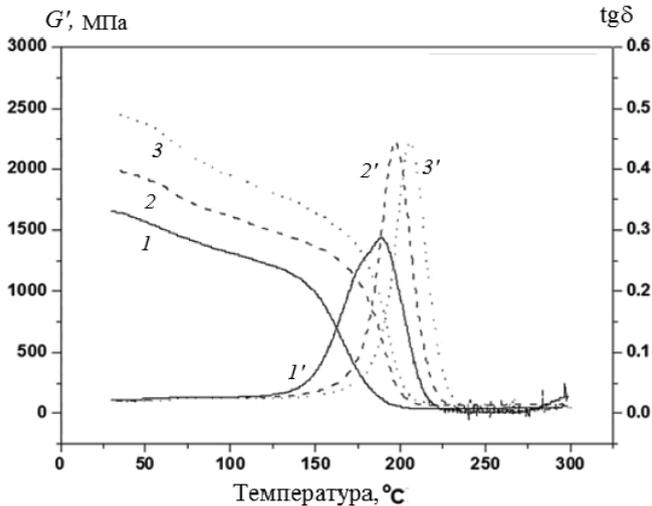


Рис. П.25

Действительный модуль G' (1, 2, 3) и $\text{tg}\delta$ (1', 2', 3') матрицы (1, 1') и нанокомпозитов с исходным (2, 2') и функционализированным (3, 3') графеном. Данные [94]

С целью улучшения механических свойств НК осуществляли аминифункционализацию НЧ графена путем обработки его -COOH-модификации сополимером бутадиена и акрилонитрила с концевыми аминогруппами [95]. Относительно модуля наблюдается небольшой повышающий эффект (рис. П.26а). Напротив, трещиностойкость заметно растет с наполнением особенно аминифункционализированным графеном (рис. П.26б).

Оксид графена обладает химически активной поверхностью благодаря наличию гидроксильных, карбоксильных, карбонильных, эпоксидных групп. Это обстоятельство позволяет рассчитывать на ее армирующую способность. Кроме этого, ГО можно функционализировать за счет реакций этих групп.

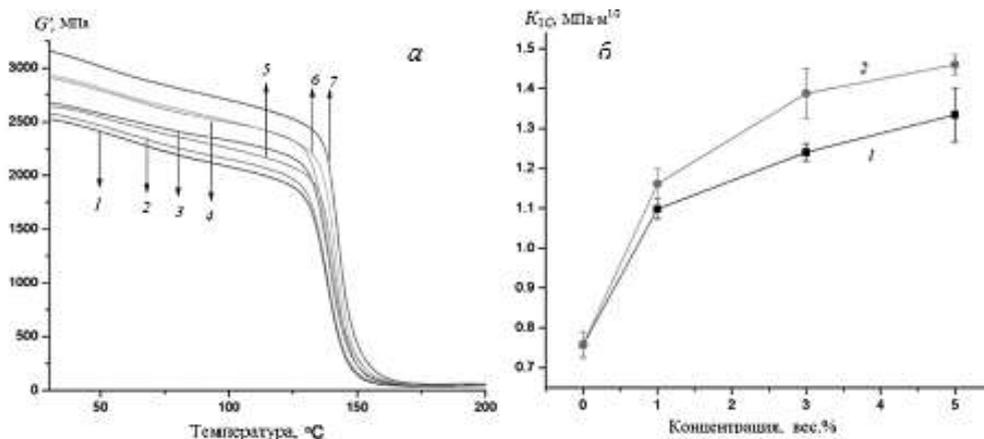


Рис. П.26

а. Действительный модуль (при частоте 1 Гц) эпоксидной матрицы (1) и нанокompозитов с исходным (2, 3, 4) и NH₂ функционализированным (5, 6, 7) графеном. Концентрация, вес. %: 1 (2, 5), 3 (3, 6), 5 (4, 7). б. Трещиностойкость нанокompозитов с исходным (1) и NH₂ — функционализированным (2) графеном. Данные [95]

Применение триглицидил-*p*-аминофенола (TGPAР) в качестве агента переноса НЧ окиси графена из воды в ДГЭБА ведет к его адсорбции на поверхности ГО, ее пластины расслаиваются без какой-либо другой химической обработки и случайным образом распределяются в эпоксидной матрице. Кроме того, TGPAР действует как эффективный модификатор поверхности ГО, усиливающий межфазное взаимодействие в композите. Следствием этого является рост показателей механических свойств НК (табл. П.5).

Видно, что наполнитель сам себе способствует увеличению модуля, но прочность снижается, коррелируя с падением разрывного удлинения (строки 1 и 2). При наличии TGPAР все показатели, включая ϵ , растут (строки 3, 4, 6). Строки 6-8 демонстрируют немонотонный характер зависимости механических свойств НК от концентрации ГО, оптимум приходится на 1%.

В таблице П.5 представлены данные по механическим свойствам эпоксидной матрицы и композитов с ГО, модифицированной при помощи 3-глицидокси-пропилтриметоксисилана или ДГЭБА.

Механические свойства НК с GO

№ строки	Материал	Конц. GO, вес. %	Конц. TGPAP, вес. %	G' (30°C), ГПа	σ , МПа	ϵ , %
	Матрица	0	0	2.06	53	5.4
1	НК	0.5	0	2.26	51	4.8
2		1.0	0	2.34	46	4.2
3		1.0	5	2.67	57	4.3
4		1.0	10	2.75	66	4.8
5		0	20	2.12	51	4.4
6		0.5	20	2.58	82	5.7
7		1.0	20	2.94	101	6.2
8		1.5	20	2.84	83	5.0

Таблица II.6

Механические свойства НК с модифицированными GO

Материал	Конц., объем. %	E , ГПа	σ , МПа	ϵ , %	K_{1C} , МПа·м ^{1/2}
Матрица	0	3.15	53	3.75	0.50
Окись графена	0.10	3.27	72	4.23	0.59
	0.25	3.32	68	3.85	0.63
	0.50	3.36	65	3.51	0.63
Функционализованная ДГЭБА	0.10	3.35	95	6.45	0.68
	0.25	3.56	93	6.32	0.71
	0.50	3.67	85	5.86	0.67
Функционализованная силаном	0.10	3.32	81	—	0.69
	0.25	3.46	79	—	—
	0.50	3.60	72	—	—

Приведенные данные показывают, что эпоксидный полимер становится жестким после добавления GO, причем функционализация последнего усиливает эффект. Использовали низкую концентрацию добавки. С ее увеличением модуль растет, но прочность падает, коррелируя с уменьшением разрывного удлинения. По-видимому, такая закономерность довольно типична.

Преодолеть эту тенденцию удавалось, создав трехмерный каркас из пластин GO [96]. Водный раствор полиамидамина (дендример) смешивали с суспензией GO в массовом соотношении 1:1. Эту смесь быстро замораживали в жидком азоте и подвергали сублимационной сушке. Нагревание при 150°C полученного пористого тела приводит к амидированию и восстановлению GO. В результате был сформирован трехмерный графеновый продукт 3DG с величиной удельной поверхности $\sim 200 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, который был использован для армирования эпоксидной матрицы.

На рисунке II.27 приведены кривые растяжения матрицы и НК с GO и с 3DG. Модуль и прочность композитов (кривые 2–4) выше, чем у матрицы (кривая 1), а предельное удлинение ниже. В случае GO как наполнителя механические показатели выше при 0.1% (кривая 3); их понижение при 0.2% (кривая 2)

соответствует отмеченной выше тенденции. Самые высокие показатели у композита с наполнителем 3D G при концентрации 0.2% (кривая 4).

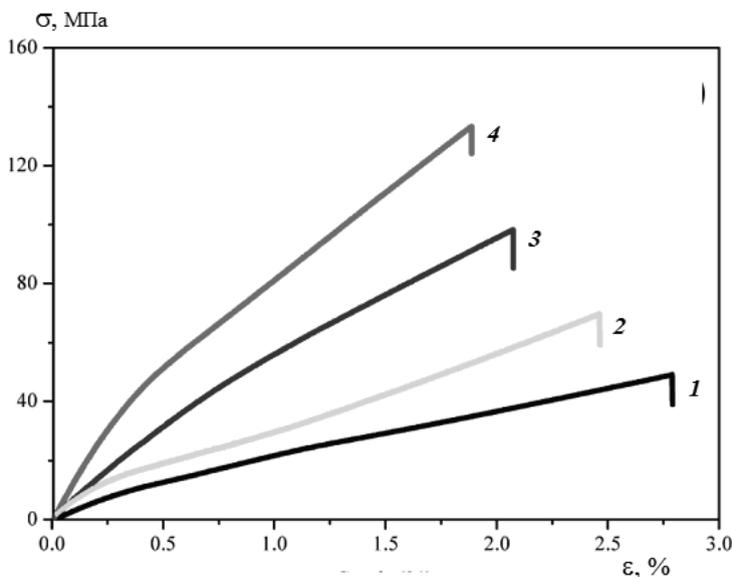


Рис. II.27

Кривые растяжения матрицы (1) и НК с GO (2, 3) и с 3DG (4). Концентрация, вес. %: 0.1 (3) и 0.2 (2 и 4). Данные [96]

Оптимальные механические свойства (предел прочности при растяжении и изгибе, прочность при ударе и трещиностойкость) НК соответствуют увеличению этих характеристик по сравнению с матричными при 3 вес. % добавки ММТ. В частности, модуль растет на 41 (1%), 20 (2%), 95 (3%) и 19% (5%). Этот результат был объяснен и подтвержден рентгенографически степенью расслоения ММТ.

Согласно Q. Jia и др. [97] добавка 3 вес. % НЧ ММТ, SiO₂ или их смеси (1 к 1 по весу) воздействует на механические свойства НК (табл. II.7). SiO₂ значительно увеличивает трещиностойкость K_{1C} и прочность при растяжении σ , но предельное удлинение ϵ увеличивается не намного, что указывает на ужесточение матрицы. Включение ММТ, напротив, способствует росту ϵ и σ , но незначительно увеличивает K_{1C} . Все эти величины существенно возрастают в случае добавки смесевых НЧ ММТ+SiO₂. По-видимому, эффективность наполнителей различна из-за различия их формы.

Таблица II.7

Механические свойства НК с ММТ/SiO₂ [97]

Материал	σ , МПа	ϵ , %	K_{1C} , МПа·м ^{1/2}
Матрица	58.2	0.49	0.52
НК/SiO ₂	87.4	0.76	0.93
НК/ММТ+SiO ₂	94.9	2.91	1.06
НК/ММТ	87.4	3.70	0.56

Действительно, SiO_2 — сферические частицы, ММТ — пластины с аспектным отношением ~ 1000 , смесевые же НЧ имеют сложную форму пластин с присоединенными к ним шарами. Если основным механизмом разрушения НК является распространение трещин путем отслоения матрицы от НЧ, то становится понятен синергетический эффект смесового наполнителя, в котором весьма сложный профиль поверхности предопределяет удлинение пути развития трещины и увеличение энергии разрушения композита.

4.2.3. Трехмерные наполнители: фуллерен и металлсодержащие соединения

Фуллерен как нанонаполнитель НК интересен тем, что в отличие других углеродных ингредиентов, УНТ и графена, он трехмерен и его аспектное отношение равно единице.

Работ, трактующих вопросы свойств НК с фуллереновым наполнителем, немного. Но во всех отмечается такая особенность: модуль слабо чувствует наполнение (рис. П.28,*а*), но даже при низких концентрациях фуллерена заметно растут прочностные свойства композита (рис. П.28,*а* и *б*).

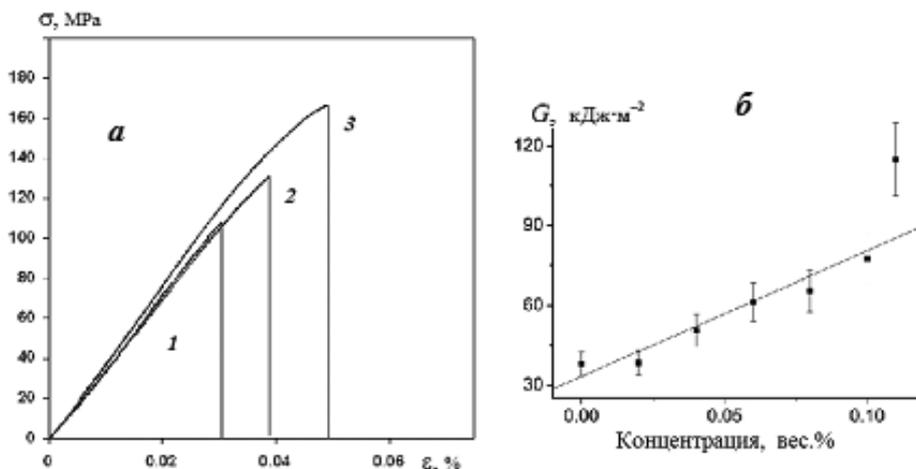


Рис. П.28

а. Кривые растяжения матрицы и НК.

Концентрация фуллерена, вес. %: 0 (1), 0.04 (2) и 0.1 (3).

б. Зависимость ударной прочности НК от концентрации фуллерена. Данные [98]

В случае полимерных НК основными путями противодействия разрушению являются введение в матрицу частиц, которые могли бы действовать как тяги, связывающие берега трещины, и удлинение пути развития трещины за счет ветвления, вызванного встречей с НЧ, и/или при ее распространении путем отслоения матрицы. Частицы фуллерена отвечают требованиям этих механизмов благодаря высокой энергии взаимодействия с фрагментами цепей эпоксидной матрицы и большой численной концентрации. В случае взаимодействия трещины с препятствиями её развитие происходит устойчиво, без разрушения тела в значительном диапазоне изменения нагрузки.

Как было сказано выше, металлсодержащие НЧ (МНЧ) следует разделить по способу их формирования: приготовлены ли они предварительно, смешаны со связующим, и затем в их присутствии происходит отверждение, или они образуются *in situ* в ходе процесса формирования НК. Окислы металлов относятся к первому типу, металлы, в основном, ко второму.

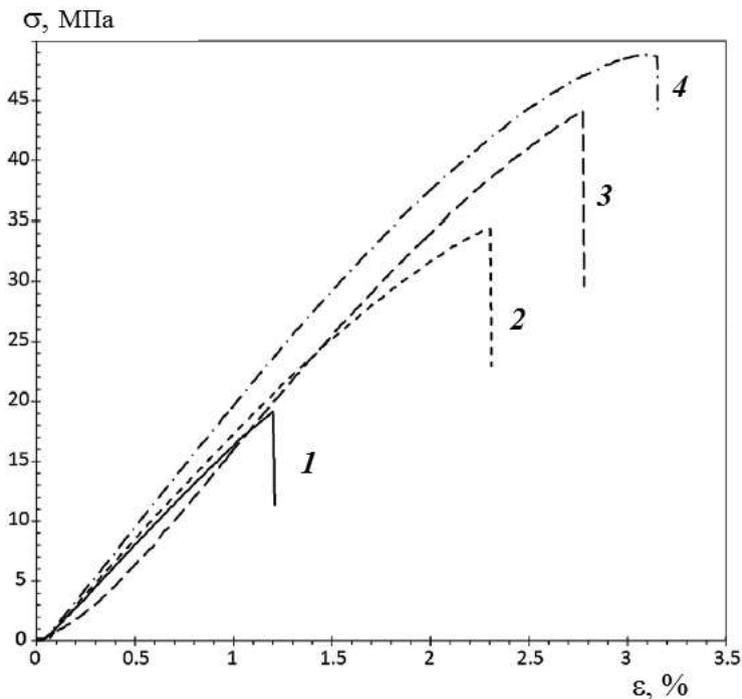


Рис. П.29

Кривые растяжения матрицы (1) и ЭНК. НЧ F_3O_4 с полигональной (2, 3) и продолговатой (4) формой, обработанные 3-аминопропилтриметоксисилоном (3, 4). Данные [99]

В зависимости от условий получения частицы окислов металлов характеризуются различными морфологией и размерами. Так, например, синтезированные в присутствии поверхностно-активных веществ триэтанолamina или мочевины НЧ окислы железа F_3O_4 имели полигональную или продолговатую форму и средние размеры ~ 18 или ~ 39 нм. Соответственно, свойства НК, наполненных этими частицами, различались.

На рисунке П.29 представлены кривые растяжения образцов эпоксидной матрицы (кривая 1) и НК с 1 вес. % НЧ F_3O_4 с полигональной (кривые 2 и 3) и продолговатой (кривая 4) формой, причем последние две (3 и 4) были обработаны 3-аминопропилтриметоксисилоном.

Из приведенных данных следует, что наполнители заметно не изменяют структуру полимера, поскольку величина модуля практически одна и та же у матрицы и у композитов. Вместе с тем, существенно растет прочность, причем обработка аminosилоном способствует этому (ср. кривые 2 и 3). НЧ с продолговатой формой более эффективно упрочняют композит, чем полигональные

(ср. кривые 3 и 4). В том же порядке меняется величина трещиностойкости K_{1C} : 0.11, 0.43, 0.62 и 0.89 МПа·м^{1/2}.

Эффективность функционализации НЧ окислов металлов подтверждается данными таблицы П.8: частицы F₂O₃ кубической формы и размером ~40 нм обрабатывали 3-аминопропилтриметоксисиланом.

Таблица П.8

Механические свойства НК с F₂O₃

Материал	Концентр., вес. %	σ , МПа	K_{1C} , МПа·м ^{1/2}
Матрица	0	59.3	1.21
НК, F ₂ O ₃ нефункционализированный	1	63.2	1.19
	2	67.8	1.16
НК, F ₂ O ₃ функционализированный	1	73.6	1.88
	2	78.3	2.06
	3	84.8	2.27
	4	89.1	2.49

Как видно, прочность у композитов по сравнению с матрицей растет. Однако увеличение трещиностойкости обеспечивают только функционализированные НЧ.

I. Al-Ajaj и др. [100] на примере TiO₂ изучали влияние величины частиц наполнителя на механические свойства эпоксидных композиционных материалов. Сравнивались нано- (НЧ размером ~50 нм) и микрокомпозиты (частицы ~50 мкм). Результаты испытаний на трехточечный изгиб представлены на рисунке П.30.

Вплоть до четырехпроцентной концентрации НЧ увеличивают все механические характеристики композита (кривые 1, *a*, *b* и *c*). Последующее падение связано, вероятно, с укрупнением частиц вследствие их агломерации. В случае микрочастиц с увеличением концентрации модуль растет (кривая 2, *b*), а прочностные показатели падают (кривые 2, *a* и *c*). Это, по видимому, свидетельствует о том, что крупные частицы служат концентраторами напряжений, что способствует разрушению материала. В то же время при низкой концентрации НЧ повышают прочность НК, взаимодействуя с трещинами так, как описано выше.

Рассмотрим теперь НК с наполнителями, формирующимися *in situ*. Примером может служить работа Л. М. Богдановой и др., в которой показано, что модуль Юнга *E*, разрывные прочность σ и удлинение ϵ в зависимости от концентрации прекурсора, миристата серебра, описываются экстремальными кривыми, причем максимум приходится на 0.09 вес. %. Этот результат контрастирует с предыдущими данными, где максимальные показатели соответствовали 4 об. %, т. е. больше чем на два порядка. Возможно, это обусловлено размерами НЧ: в случае Ag средний радиус наночастиц составляет 8.7 нм, тогда как TiO₂ — 25 нм.

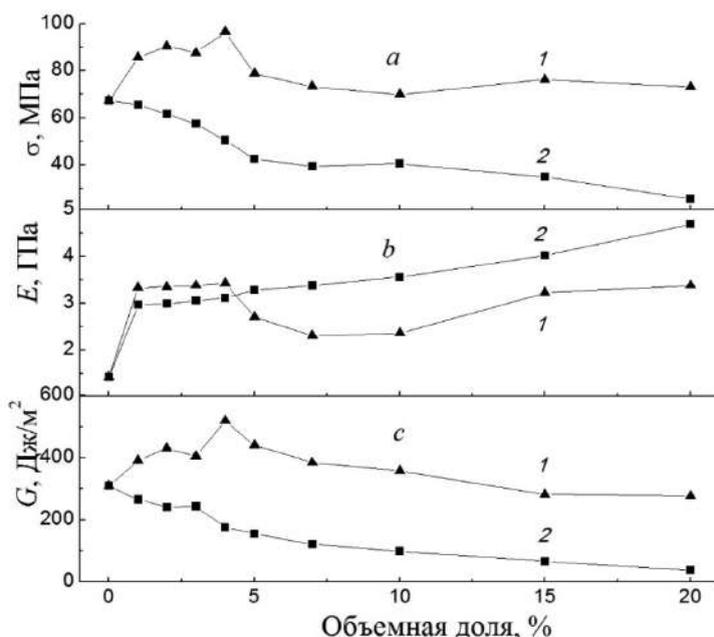


Рис. П.30

Зависимость механических свойств композита от концентрации нано- (1) и микрочастц (2) TiO_2 : *a* — прочность, *b* — модуль, *c* — энергия разрушения. Данные [100]

4.3. Электрофизические свойства

Определяющим фактором для электрофизических свойств ЭНК, помимо электрофизики наполнителей, является порог перколяции (протекания), который зависит от объемной концентрации, пространственного распределения и аспектного отношения НЧ.

4.3.1. Электропроводность НК с углеродными НЧ

УНТ и графен являются анизодиаметрическими частицами, поэтому электропроводность полимерных композиционных материалов будет определяться их аспектным отношением, характером ориентации и степенью дисперсности. От этого будет зависеть величина порога перколяции.

Обычно электропроводность композитов изучают путем анализа концентрационных и температурных зависимостей проводимости на постоянном токе σ_{dc} (DC-измерения) и действительной части комплексной проводимости на переменном токе (admittance) σ_{ac} (AC-измерения). Примером первого подхода могут служить данные работы [101] (рис. П.31).

Если для нефункционализированных МСУНТ оцененный по электропроводности порог перколяции менее 0.1% (кривая 1), то введение COOH-групп, кардинально меняющих характер взаимодействия трубок с матрицей, сдвигает ϕ_c далеко вправо (кривая 2). Следовательно, ковалентная функционализация, выгодная по отношению к механическим свойствам композиционного материала, отнюдь не улучшает его электропроводящие характеристики. Это обуслов-

лено тем, что удельное сопротивление системы определяется не столько свойствами УНТ, сколько контактами между ними, т. е. лимитирующая стадия проводимости протекает по прыжковому механизму.

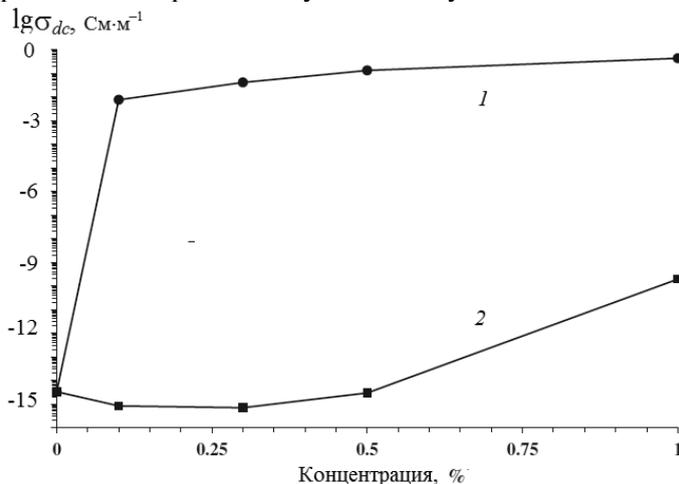


Рис. II.31

Зависимость dc -электропроводности НК от концентрации исходных (1) и COOH -функционализированных (2) МСУНТ. Данные [101]

АС-измерения реализованы А. Vavouliotis и др. [102] при изучении электропроводности НК, в которых в качестве НЧ использовали МСУНТ. Результаты приведены на рисунке II.32.

Видно, что σ_{ac} зависит от частоты и содержания МСУНТ и растет почти на 10 порядков с их увеличением. Кривые ac -проводимости матрицы и образца с самой низкой концентрацией почти совпадают и показывают степенную зависимость σ_{ac} от ω . В низкочастотном диапазоне частот наблюдается резкое увеличение проводимости (до восьми порядков) между образцами с 0.1 и 0.3 вес. % МСУНТ. Наноконпозиты с концентрацией равной или выше 0.3% демонстрируют широкое плато так называемой кажущейся dc -проводимости. Очевидно, что тут явное проявление порога перколяции.

На основе данных по dc -проводимости по уравнению (II.1) были вычислены критическое значение концентрации МСУНТ $\varphi_c = 0.089$ вес. % и критический показатель $\beta = 2.574$. АС-проводимость дала следующий результат: $\varphi_c = 0.098$ вес. %, $\beta = 3.204$. По-видимому, это различие обусловлено разницей в механизмах проводимости. ДС-проводимость определяется путем преодоления энергетических барьеров между благоприятными проводящими участками внутри материала и образованием непрерывного пути протекания между электродами. Носители заряда вынуждены мигрировать на большие расстояния. С другой стороны, при АС-проводимости увеличение частоты ведет к уменьшению среднего смещения носителей тока и увеличению σ_{ac} , так как достигается лучшее использование проводящих частиц. Возрастает вероятность прыжковой проводимости между последними, и проводимость включает вклады как непрерывного пути, так и существующих тупиковых ветвей. Таким образом,

АС-измерения включают устранение и/или уменьшение любых контактных сопротивлений на всех масштабных уровнях взаимодействия (от макроэлектродов образца до нанотрубка—нанотрубка).

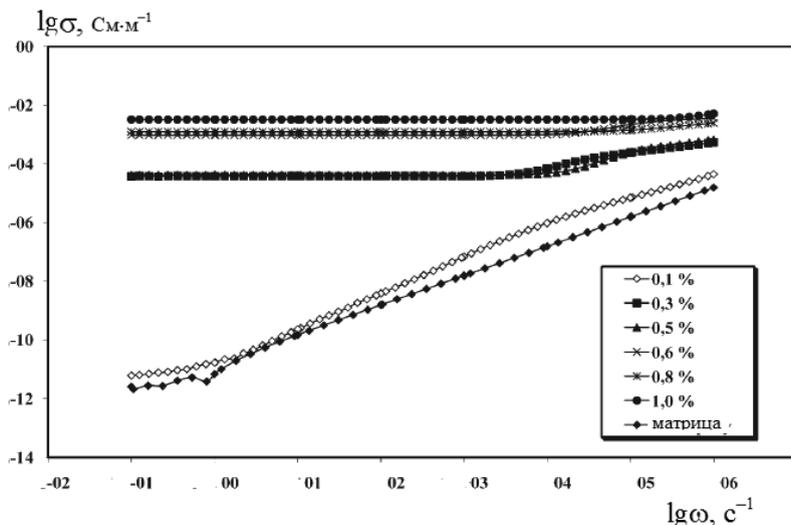


Рис. II.32

Зависимость ас-электропроводности НК от частоты и концентрации МСУНТ: вес. % представлены на рисунке. Данные [102]

G. D. Seidel и D. C. Lagoudas предложили модель для оценки влияния прыжков электронов и формирования проводящих сетей на электропроводность УНТ-полимерных нанокомпозитов за счет использования проводящего межфазного слоя. Если хорошо диспергированные УНТ находятся в достаточной близости друг к другу, то перескоки электронов могут легко произойти. Критическая толщина прослойки, обеспечивающая осуществление прыжкового механизма проводимости, не зависит от диаметра d трубок. В этом случае пороговая концентрация будет тем больше, чем больше d . МСУНТ обладают большим радиусом, чем ОСУНТ, так что порог перколяции, связанный с перескоками электронов, значительно выше. Действительно, установлено, что ϕ_c в НК с ОСУНТ около 0.015 вес. %, в случае смеси УНТ — около 0.0225.

При больших концентрациях проводимость композиционного материала будет определяться электронными свойствами УНТ. Но если многослойные нанотрубки являются проводящими, то некоторая доля однослойных — полупроводники. Поэтому при равных концентрациях ОСУНТ будут обладать меньшей электропроводностью, чем МСУНТ. Для рассматриваемого случая электропроводность будет $\sim 10^{-5}$ и $\sim 10^{-6}$ См·см⁻¹ соответственно.

Включение в полимерную среду проводящих НЧ радикально изменяет ее диэлектрические характеристики, которые в переменном электрическом поле характеризуют комплексной диэлектрической константой ϵ^* , или проницаемостью (II.18):

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'', \quad (\text{II.18})$$

где ϵ' и ϵ'' — действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости. Первая представляет собой компоненту поляризации, изменяющуюся в фазе с переменным полем, вторая — вклад в поляризацию со сдвигом фаз $\pi/2$ относительно поля и характеризует диэлектрические потери.

Показано, что зависимость $\epsilon'(\varphi)$ описывается тем же соотношением, что и электрическое сопротивление, а именно, уравнением (II.1): $\varphi_c = 0.006$, $\beta = 3.7$. ϵ'' растет до критической концентрации, а затем снижается. К растущей ветви зависимости $\epsilon''(\varphi)$ применимо уравнение (II.1a): $\nu = 0.47$.

Носители заряда графена ведут себя как безмассовые релятивистские частицы (фермионы Дирака). Высокая электронная проводимость в одном слое обусловлена высоким качеством его кристаллической решетки, т. е. низкой концентрацией различного типа дефектов, которые действуют как центры рассеяния и ингибируют перенос заряда путем ограничения длины свободного пробега электрона.

Хотя графен по сравнению с МСУНТ показывает более высокую электропроводность ($\sim 10^6$ См·см⁻¹ vs $\sim 10^5$), порог перколяции последних в полимерных композитах существенно ниже: доли вес. % против 1–2%.

4.3.2. Металлсодержащие НЧ

Очевидно, что электрофизические свойства НК с металлсодержащими НЧ зависят от проводящей способности последних: проводник (Ag, Cu) или полупроводник (Al₂O₃, ZnO). Если в первом случае наполнитель может придать композиту проводящие свойства, то втором — только в большей или меньшей степени модифицировать диэлектрику.

Полупроводники

В. Tsonos и др. [103] методом диэлектрической релаксационной спектроскопии изучали НК с НЧ ZnO размером менее 100 нм. Данные по удельной проводимости приведены на рисунке II.33.

Как следует из частотной зависимости σ'_{ac} (рис. II.33a), все кривые при низких частотах демонстрируют наличие плато, что соответствует *dc*-проводимости, σ_{dc} . Однако ее величина мала — 10^{-9} См·см⁻¹. Это означает отсутствие сквозной проводимости, а компенсация приложенного поля происходит за счет ориентации диполей. Поскольку кривые, относящиеся к матрице и композитам, радикально не различаются, ясно, что речь идет о диполях, принадлежащих полимерным цепям. НЧ, взаимодействуя с молекулярными фрагментами матрицы, облегчают (концентрация ZnO 10 и 12%) или затрудняют (3 и 7%) ориентационную релаксацию последних (полимерных цепей).

Данные рисунка II.33b подтверждают этот вывод. Температурная зависимость *dc*-проводимости описывается эмпирическим законом Фолькера–Фульчера–Таммана (ФФТ):

$$\ln \sigma_{dc} \propto -\frac{B}{T - T_0}, \quad (\text{II.19})$$

где B и T_0 — эмпирические константы.

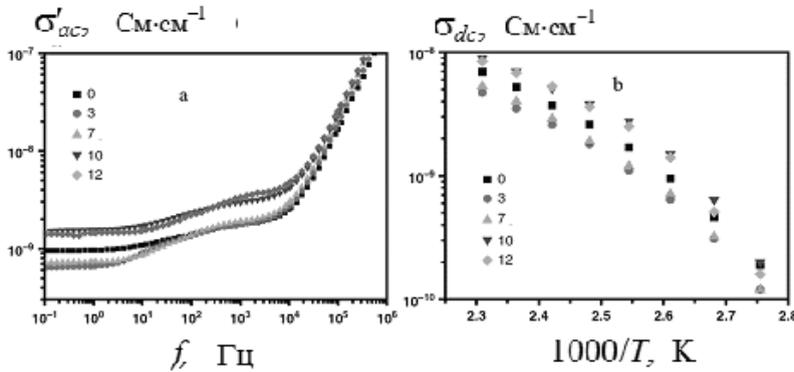


Рис. П.33

Зависимости удельной проводимости НК σ'_{ac} от частоты при 110°C (a) и σ_{dc} от температуры при частоте в 1 Гц (b). На рисунках приведены концентрации НЧ ZnO, вес. %. Данные [103]

Обычно уравнением ФФТ описывают динамику релаксации α -процесса полимеров. T_0 , часто интерпретируемая как температура «статического замораживания» электрических диполей, или перехода в состояние дипольного стекла, на 30–60 К ниже T_g . Оба параметра, T_0 и B , связаны с так называемым силовым параметром D соотношением $D = B/T_0$. Параметр D обратно пропорционален величине хрупкости, m , которая характеризует степень отклонения от аррениусовской зависимости (П.20):

$$m = \left(\frac{\partial \lg \eta}{\partial (T_g/T)} \right)_{T=T_g}, \quad (\text{П.20})$$

где η — вязкость.

Величина кинетического индекса хрупкости m зависит от меж- и внутри-молекулярных взаимодействий в системе и является мерой связей, образующихся в процессе стеклования.

В таблице П.9 приведены константы уравнения ФФТ для двух систем.

Таблица П.9

Константы уравнения ФФТ для НК с ZnO

Система, ZnO, %	0	2.9	4.8	6.5	9.1	10.7
B , К	714	600	–	699	712	612
T_0 , К	268	279	–	274	274	276
D	2.7	2.2	–	2.6	2.6	2.2
B , К	754	700	675	611	608	550
T_0 , К	263	268	271	274	278	281
D	2.9	2.6	2.5	2.3	2.2	2.0

Низкое значение D и, соответственно, большая величина m означает, что стеклование происходит в узком интервале температур вблизи T_g , что типично для полимеров. Таким образом, тот факт, что параметр D практически не чувствует наличия НЧ в композите, подтверждает вывод об определяющем вкладе эпоксидной матрицы в электрофизические свойства НК.

В работе А. Patsidis и G. C. Psarras [104] методом широкополосной диэлектрической спектроскопии изучены электрофизические свойства эпоксидного композита с микрочастицами (< 2 мкм) ВаТiО₃. Исследования показали, что мнимая часть M'' электрического модуля M^* , который определяется как обратная величина комплексной диэлектрической проницаемости по уравнению (II.21), зависит от содержания ВаТiО₃, причем максимум потерь монотонно уменьшаются с концентрацией наполнителя.

$$M^* = \varepsilon^{*-1} = (\varepsilon' - i\varepsilon'')^{-1} = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} + i \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} = M' + iM'' \quad (\text{II.21})$$

Кривые $M''(f)$ проявляют пики, которые в порядке возрастания частоты могут быть отнесены к межфазной поляризации (МП), известной также как максвелл-вагнеровский эффект, α -переходу (стеклование) и локальному β -переходу, который обычно связывают с перегруппировками полярных боковых групп полимерных цепей. На рисунке II.34 показаны температурная и концентрационная зависимости частот f_{\max} , относящихся к максимумам первых двух пиков.

Как видно, во всех системах α -переход (I) описывается ФФТ-соотношением, тогда как МП-процесс (II) подчиняется закону Аррениуса. Энергия активации МП-процесса немного возрастает с увеличением содержания ВаТiО₃, но зависимость от концентрации наполнителя как в случае I, так и II весьма слабая. Заметим, что межфазная поляризация почти всегда присутствует в полимерах за счет различных добавок, пластификаторов и т. д. Параметр T_0 также увеличивается с содержанием наполнителя в соответствии с ростом температуры стеклования.

Таким образом, характер температурной и частотной зависимости M'' композитов подтверждает вывод об определяющем вкладе эпоксидной матрицы в электрофизические свойства НК.

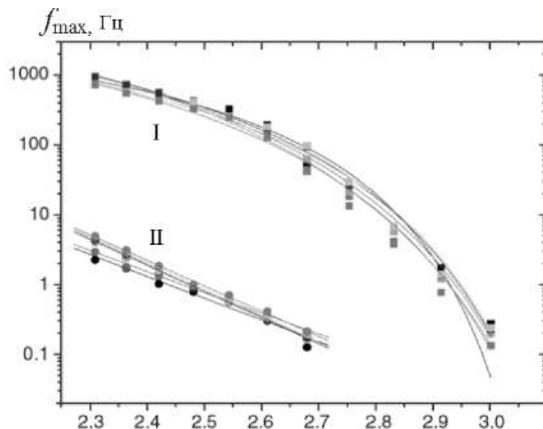


Рис. II.34

Температурная и концентрационная зависимости f_{\max} , относящихся к α -переходу (I) и МП-эффекту (II). Концентрация ВаТiО₃ варьирует от 0 до 13.6 объем. %. Данные [104]

Сравнение НК с НЧ TiO_2 , Al_2O_3 и ZnO в качестве изоляторов показало, что наибольшую эффективность проявила TiO_2 , понизив dc -сопротивление матрицы с 7×10^{17} до $\sim 2 \times 10^{17} \Omega \cdot \text{см}$ для композита с концентрацией 0.5 вес. %. Затем следует ZnO ($\sim 3 \times 10^{17}$, концентрация 0.5 вес. %) и, наконец, Al_2O_3 ($\sim 4 \times 10^{17}$, концентрация 5 вес. %). Влияние типа наполнителя на удельное dc -сопротивление нанокompозитов не очень значительное. Вероятно, явление обусловлено введением частицами в композит избыточных свободных зарядов, наибольшим в случае TiO_2 .

Эти наполнители оказывают аналогичное влияние на ac -диэлектрическую прочность. Анализ вероятности пробоя проводили в терминах распределения Вейбула

$$F(x) = 1 - \exp\left\{-\left(x/\lambda\right)^\beta\right\},$$

где λ — параметр масштаба и β — формы.

Наличие НЧ повышает вероятность пробоя, значительно снижая величину λ . Так, при 0.5% ZnO $\lambda = 28.6 \text{ кВ} \cdot \text{мм}^{-1}$, в то время как для матрицы $\lambda = 52.3$. В случае Al_2O_3 параметр масштаба составляет $36 \div 40 \text{ кВ} \cdot \text{мм}^{-1}$.

На рисунке П.35 приведены данные S. Singha и M. Thomas [105] по зависимости ac -диэлектрической прочности НК от концентрации и размера частиц ZnO .

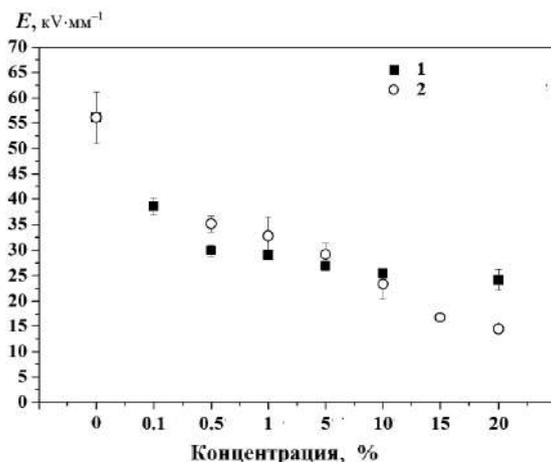


Рис. П.35

Зависимость ac -диэлектрической прочности НК от концентрации и размера частиц ZnO .
1 — 65 нм, 2 — 500 нм. Данные [105]

Если в области низких концентраций (<10%) размер НЧ практического значения не имеет, то при большом наполнении (>10%) крупные частицы (~500 нм) снижают электрическую прочность существеннее мелких (65 нм).

На ac -диэлектрическую прочность НК существенное влияние оказывает не только тип наполнителя, но межфазный слой. Так, обработка НЧ SiO_2 сильным приводит к повышению λ от 140.1 (матрица) до $151.4 \text{ кВ} \cdot \text{мм}^{-1}$, тогда как для необработанных частиц $\lambda = 130.5 \text{ кВ} \cdot \text{мм}^{-1}$.

Межфазный слой играет важную роль в определении свойств композитов (см. раздел 4.1). Однако при низкой концентрации НЧ его вклад бывает трудно уловить. Х. Huang и др. [106] с использованием широкополосной диэлектрической спектроскопии изучали высоконаполненные ЭНК, содержащие 50% по объему НЧ BaTiO_3 с шестью видами поверхностной химии (рис. П.36). Предполагалось, что в этом случае именно межфазные слои окажут решающее влияние на свойства композита.

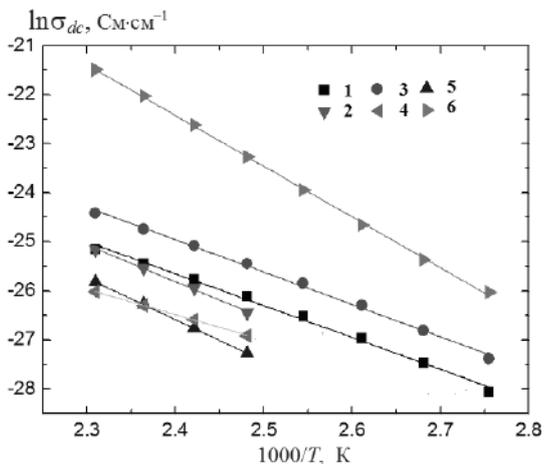


Рис. П.36

Температурная зависимость dc -проводимости НК с НЧ BaTiO_3 без обработки (1) и с привитыми группами: SH (2), OH (3), NH_2 (4), эпоксидной (5) и сверхразветвленным ароматическим полиамидом (6). Данные [106]

В отличие от зависимости, например, приведенной на рисунке П.34, в данном случае выполняется закон Аррениуса. Это означает, что матрица себя не проявляет. Энергия активации E_a проводимости зависит от химической природы привитых к поверхности НЧ групп, т. е. от структуры межфазного слоя. Наименьшей E_a обладают структуры, образованные при помощи амина- и эпоксигрупп, способными напрямую участвовать в формировании матричной сетки (прямые 3 и 4). По-видимому, это наиболее плотный слой. Подвижность полимерных цепей ограничена и дипольный или ориентационный вклад в поляризуемость будет минимальным. Самыми подвижными молекулярными фрагментами, обеспечивающими высокую проводимость, обладает слой, полученный при участии сверхразветвленного ароматического полиамида. Ему же присуща наибольшая энергия активации (прямая 6).

Проводники

Среди проводящих металлических НЧ выделяются серебряные благодаря их отличной электропроводности. Прямое измерение dc -проводимости НК с порошкообразным Ag размером 70 нм показало применимость соотношения (П.1) при значениях $\phi_c = 1 \pm 0.3\%$ и $\beta = 5 \pm 0.5$. Обычно $\phi_c = 15\%$, $\beta = 2$. Такое расхождение, по-видимому, связано с агрегацией НЧ в цепочечные струк-

туры с большим аспектным отношением, вследствие чего порог перколяции снижается.

Вместе с тем выполненные в работе [107] АС-измерения вступают в противоречие с вышеприведенными результатами. На рисунке П.37 приведены данные по ac -проводимости. Как и в случае МСУНТ (рис. П.32), при низких частотах и достаточно высоких концентрациях НЧ Ag кривые $\sigma_{ac}(f)$ перестают зависеть от частоты, знаменуя переход к σ_{dc} . Но, как видно, при концентрациях 2.2 и 3.3% нет даже намека на проявление такой тенденции. Четкий выход на плато относится к 8.3%. Следовательно, в данном случае $\phi_c \gg 1\%$.

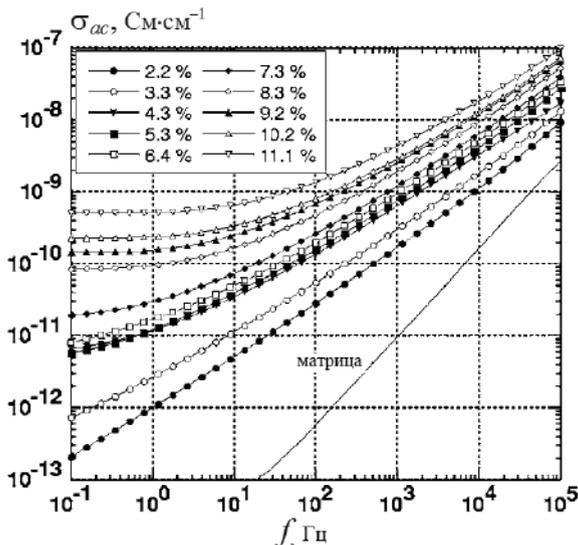


Рис. П.37

Частотная и концентрационная зависимости ac -проводимости НК с НЧ Ag. Данные [107]

Порошкообразный Ag размером 200 нм в качестве наполнителя сдвигает порог перколяции по измерению электрического сопротивления примерно до 0.23. Любопытно, что добавление микрочастиц SiO_2 (1÷5 мкм) в количестве 12 об. % сдвигает порог до ~0.18. Из данных электронной микроскопии следует, что добавки делают надмолекулярную структуру матрицы более однородной. При этом большое значение имеет размер частиц SiO_2 . Когда добавляли 5 об. % НЧ диаметром 1000 нм, порог перколяции ϕ_c снижался от 0.23 до 0.14. НЧ меньших диаметров (500, 80, 10 нм), в конечном счете, уменьшали ϕ_c до 0.1.

L. Vescovo и др. получали НЧ серебра размером 15÷20 нм *in situ* путем восстановления AgSbF_6 . Порог перколяции по ac -проводимости не был достигнут даже при 20 вес. % прекурсора, что соответствовало приблизительно 5 вес. %, или ~0.5 об. % НЧ Ag, что вполне естественно.

При концентрациях наполнителя, не превышающих ϕ_c , измерения методом диэлектрической спектроскопии отражают релаксационные свойства матрицы и влияние на них НЧ. Так, показано, что зависимость комплексной ди-

электрической проницаемости ϵ^* от частоты ω описывается уравнением Гаврилыка — Негами (I.16) в варианте (II.22):

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{[1 + (i\omega\tau)^\alpha]^\beta}, \quad (\text{II.22})$$

где ϵ_∞ и ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость при предельно высоких и низких частотах, τ — время релаксации, α и β — параметры, обобщающие различные типы релаксации.

В присутствии НЧ Ag низкотемпературные пики на кривых $\epsilon''(\omega)$, соответствующие β -релаксации, сдвигаются в сторону высоких частот, что, по всей вероятности, характеризует эффект пластификации. С этим же связано снижение энергии активации от 61 (матрица) до 50 кДж·моль⁻¹ (4.1 вес. % Ag) в Аррениусовской зависимости $\tau(T)$.

Пики на кривых мнимой части M'' электрического модуля M^* , относящиеся к межфазной поляризации, также сдвигаются в сторону высоких частот с ростом концентрации Ag, а величины энергии активации, вычисленные по температурной зависимости их частоты, растут до 159 кДж·моль⁻¹, демонстрируя увеличение гетерогенности системы.

4.4. Магнитные свойства

Очевидно, что магнитные свойства НК определяются НЧ, обладающими магнитным моментом. В частности, магнетит Fe₃O₄ характеризуется высоким значением намагниченности насыщения ($M_c \sim 92 \div 100$ едн·г⁻¹ при комнатной температуре), что позволяет, включив его в полимерную матрицу, широко использовать в таких приложениях, как магнитно-резонансная томография, биомедицинские датчики, экранирование электромагнитных помех, гибкая электроника, магнито-оптические накопители и т. п. Однако ввиду дефицита поверхностных функциональных групп, способных реагировать с эпоксидной матрицей, НЧ Fe₃O₄ легко агломерируют из-за сильного магнитного диполь-дипольного взаимодействия между частицами.

Эксперименты показали, что в НК с 15 вес. % как функционализированных, так и нефункционализированных НЧ при комнатной температуре петля магнитного гистерезиса не наблюдается. Ее отсутствие на всех кривых намагничивания с почти нулевой коэрцитивностью указывает на суперпарамагнитное поведение композита. По-видимому, это обусловлено тем, что размеры НЧ магнетита ниже критического значения (10–20 нм), так что каждая частица может быть одним магнитным доменом с большим постоянным магнитным моментом и вести себя как гигантский парамагнитный атом. Такая НЧ может быстро реагировать на приложенное магнитное поле с небольшой коэрцитивностью и незначительной остаточной намагниченностью.

Для всех образцов даже при сильном магнитном поле H не удалось достигнуть намагниченности насыщения M_c , и она была определена путем экстраполяции зависимости $M_c(H^{-1})$. Рассчитанные таким способом величины M_c

для НЧ оказались существенно ниже, чем у объемных образцов Fe_3O_4 : величина намагниченности 15%-ного НК составила около $9.5 \text{ emu}\cdot\text{г}^{-1}$.

Якобсит MnFe_2O_4 , НЧ которого служили для получения магнитных НК, обладает, как и магнетит, ферромагнитными свойствами. В таблице П.10 приведены магнитные характеристики композита сравнительно с кристаллическим MnFe_2O_4 : коэрцитивность (H_c), намагниченность насыщения (M_c) и магнитный момент (m).

Рост коэрцитивности и магнитных моментов у нанокompозитов может быть связан с наличием водородных связей в эпоксидной матрице. Намагниченность композита определяется размерностью сетки водородных связей, скоординированное движение которых играет роль обменивающихся путей между магнитными центрами и вызывает их перемагничивание.

На величину M_c оказывает влияние дипольное взаимодействие НЧ, которое увеличивается с ростом концентрации наполнителя. Видимо, этим можно объяснить данные, представленные в таблице П.10.

Таблица П.10

Магнитные свойства НК с MnFe_2O_4

Система	H_c , Э	M_c , $\text{emu}\cdot\text{г}^{-1}$	m , μB
Чистый MnFe_2O_4	14.9	31.68	1.244
5%-ный НК	44.7	1.84	1.373
10%-ный НК	43.9	4.21	1.354

Подтверждением указанной зависимости служат результаты исследований магнитных свойств НК с включениями НЧ феррита бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ [108], приведенные на рисунке П.38. Как видно, не только намагниченность насыщения (данные 1), но и остаточная намагниченность (данные 2) линейно увеличиваются с концентрацией $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. Предельные значения этих параметров равны, соответственно, 14.0 и $4.1 \text{ emu}\cdot\text{г}^{-1}$. При этом коэрцитивность одна и та же для всех систем: $H_c = 1.3 \text{ Э}$.

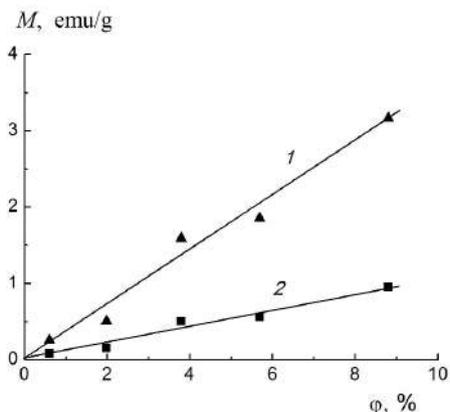


Рис. П.38

Зависимость намагниченности насыщения (1) и остаточной намагниченности (2) от объемной доли наполнителя. Данные [108]

X. Zhang и др. для придания магнитных свойств НК использовали графен с нанесенным продуктом термического разложения $\text{Fe}(\text{CO})_5$ — смеси Fe и Fe_2O_3 . Намагниченность насыщения композита составляла 0.04, 0.16 и 0.45 $\text{emu}\cdot\text{г}^{-1}$ для 1.0, 3.0 и 5.0 вес. % соответственно. M_c для чистого наполнителя равна 14.7 $\text{emu}\cdot\text{г}^{-1}$. Отсюда вычисленные значения M_c для тех же концентраций должны быть 0.15, 0.44 и 0.74 $\text{emu}\cdot\text{г}^{-1}$. Понижение M_c для НЧ может быть, по мнению авторов, связано с окислением железа во время процесса отверждения. Коэрцитивность обратно пропорциональна содержанию наполнителя: 67.2, 46.5 и 12.3 Э соответственно.

Чтобы защитить железо (и другие металлы переменной валентности) от дальнейшего окисления используют НЧ со структурой ядро — оболочка, применяя в качестве оболочки благородные металлы, углерод, окислы железа. Например, Fe (ядро) + FeO (оболочка) с размером частиц 15÷25 нм и толщиной окисла 0.5 нм.

Как и в предыдущих случаях, намагниченность насыщения возрастает с увеличением концентрации НЧ. $M_c = 17 \text{emu}\cdot\text{г}^{-1}$ для НК с 20 вес. %, что составляет ~16% от блочного наполнителя. При диспергировании коэрцитивность возрастает от 62.33 до 202.13 Э, что связано с уменьшением межчастичного дипольного взаимодействия из-за увеличенного по сравнению с тесно контактирующими в блоке расстояния между однодоменными НЧ.

Замена оболочки НЧ с FeO на углеродную ведет к снижению намагниченности насыщения и росту коэрцитивности, что также можно объяснить снижением межчастичного дипольного взаимодействия.

4.5. Теплопроводность НК

Теплопроводность тесно связана с электропроводностью. Так, в металлах, согласно закону Видемана — Франца, коэффициент теплопроводности K прямо пропорционален электропроводности. Однако углеродные наполнители, обладающие чрезвычайно высокой теплопроводностью с низким удельным весом, не показывают ожидаемого улучшения теплопроводности в НК, в основном, из-за плохой дисперсности и проблемами, связанными с природой межфазных слоев, в частности, с термическим сопротивлением Капицы R_k .

На рисунке П.39 приведены кривые концентрационной зависимости коэффициента теплопроводности K НКс рядом углеродных наполнителей [109]. Наилучшие результаты получены для хлопьев графена (кривая 1) — рост примерно в 10 раз при 10 вес. %. МУНТ в той же концентрации (кривая 2) увеличивает теплопроводность матрицы приблизительно в пять раз. Но электропроводность при этом растет на 5÷7 порядков. Тем не менее, пропорциональность между этими величинами (K и σ_{ac}) сохраняется, если преодолен порог перколяции МУНТ. Такая же связь обнаруживается между K и σ_{ac} при более низких концентрациях графена, полученного путем расслоения и обработки ультразвуком графита.

Важное значение межфазного слоя показали Teng и др., используя полиглицидилметакрилат с концевой пиреновой группой для невалентной функционализации графена. Теплопроводность НК, содержащих ~4 вес. % этих НЧ,

составляла $1.91 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$, примерно на 20% выше, чем при использовании нефункционализованного графена.

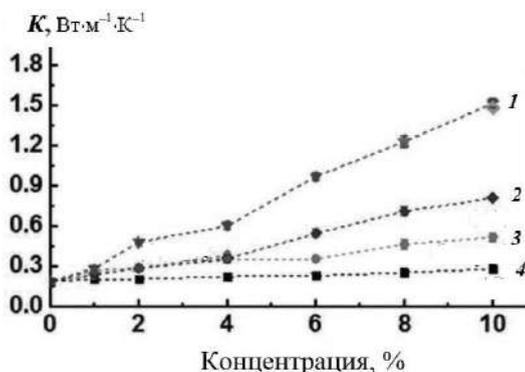


Рис. П.39

Концентрационная зависимость теплопроводности K НК с углеродными наполнителями: графен (1), МСУНТ (2), окись графена (3) и графит (4). Данные [109]

Тепловое сопротивление граничного слоя, известное как термическое сопротивление Капицы, $R_k \approx 8 \times 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{К} \cdot \text{Вт}^{-1}$. Это значение относится не только к УНТ и прочим углеродным наполнителям эпоксидных матриц, но и к другим композиционным материалам и поликристаллам. Даже небольшое повышение R_k ведет к значительному ухудшению теплопроводности композита, несмотря на высокие величины коэффициента теплопроводности и аспектного отношения НЧ. Как показало моделирование методом молекулярной динамики на примере НЧ SiC, учет вклада сопротивления Капицы и эффективного межфазного слоя в общую теплопроводность является общим и важным аналитическим соображением при анализе термальных свойств НК, в частности, эффекта зависимости от размера частиц.

Для НЧ с небольшим аспектным отношением при объемной доле $\phi \geq \phi_c$ перколяционная теория дает:

$$\ln \left(\frac{\lambda}{\lambda_f} \right) = \left(\frac{1 - \phi}{1 - \phi_c} \right)^n \times \ln \left(\frac{\lambda_c}{\lambda_f} \right).$$

Здесь λ , λ_f и λ_c — теплопроводность композита, наполнителя и при пороговой концентрации ϕ_c . Показатель n зависит от размера и формы наполнителя, а также от характера его распределения в композите.

Поскольку заметный рост теплопроводности полимерных композитов возможен только выше порога перколяции, использование металлических НЧ с этой целью весьма проблематично. Действительно, для частиц с аспектным отношением порядка единицы $\phi_c \sim 0.15$, т. е. весовая доля металлического наполнителя чрезвычайно высока. К примеру, $K = 27 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ при объемном содержании НЧ серебра 45%, что соответствует 86 вес. %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В книге сделана попытка с единых позиций описать связь параметров структуры полимерных материалов с их свойствами. В качестве основного выбран топологический уровень. Естественно, важнейшую роль в этом плане играет химическая структура. Однако большинство литературных источников обсуждает именно химические аспекты, не фиксируя внимания на топологии. Поэтому в первой части акценты расставлены таким образом. Другое дело — вторая часть. Поскольку в этом разделе обсуждается проблема наполнителя как структурного фактора, игнорировать химические вопросы уже не представляется возможным. Следствием такого подхода явилось включение раздела «Синтез нанокompозитов».

В книге освещены далеко не все стороны процессов формирования, свойств и практического использования НК, которые того заслуживают. Основной задачей было показать, что вне зависимости от того, вносят наполнитель в реакционную систему или он образуется *in situ* в процессе формирования матрицы, ее структура изменяется в большей или меньшей степени по сравнению с ненаполненным отвержденным эпоксидным связующим. С другой стороны, матрица влияет на характер распределения НЧ по объему, что особенно важно в случаях графена и ММТ, когда речь идет о расслоении. Матрица определяет размер и форму образующихся НЧ. Взаимодействие их с эпоксидной смолой формирует межфазные слои. Несомненно, все эти факторы сказываются на свойствах НК.

Теоретические модели освещены в минимальной степени. Это связано с тем, что для подробного их изложения требовалось бы значительно увеличить объем книги, а для краткого обсуждения необходимо, чтобы читатели глубоко разбирались в различных вопросах теоретической физики. Кроме того, следует иметь в виду, что при любом модельном подходе определенные свойства системы абсолютизируются, их роль преувеличивается, а другие не принимаются в расчет. Так, весьма плодотворной в этом плане является репутационная модель [6]. Однако она не учитывает всего многообразия типов межмолекулярного взаимодействия в полимерах. Важность последнего фактора как раз продемонстрировано на примере НК.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Иржак, В. И.* Архитектура полимеров. — М. : Наука, 2012.
2. *Коршак, В. В.* Разнозвенность полимеров. — М. : Наука, 1977.
3. *Энтелис, С. Г.* Реакционноспособные олигомеры / С. Г. Энтелис, В. В. Евреинов, А. И. Кузаев. — М. : Химия, 1985.
4. *Аскадский, А. А.* Компьютерное материаловедение полимеров / А. А. Аскадский, В. И. Кондращенко. — М. : Научный мир, 1999.
5. *Кревелен, Д. В. ван.* Свойства и химическое строение полимеров. — М. : Химия, 1976.
6. *Бартенев, Г. М.* Физика полимеров / Г. М. Бартенев, С. Я. Френкель. — Л. : Химия, 1990.
7. *Межиковский, С. М.* Химическая физика отверждения олигомеров / С. М. Межиковский, В. И. Иржак. — М. : Наука, 2008.
8. *Иржак, В. И.* Нематическое взаимодействие в полимерных системах // Высокомолекулярные соединения. Серия А. — 2004. — Т. 46. — № 8. — С. 1401.
9. *Королёв, Г. В.* Сетчатые полиакрилаты. Микрогетерогенные структуры, физические сетки, деформационно-прочностные свойства / Г. В. Королёв, М. М. Могилевич, И. В. Голиков. — М. : Наука, 1995.
10. *Иржак, В. И.* Сетчатые полимеры. Синтез, структура, свойства / В. И. Иржак, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян. — М. : Наука, 1979.
11. *Flory, P. J.* Principles of Polymer Chemistry. — Ithaca : Cornell University Press, 1953.
12. Полимерные нанокомпозиты / под ред. Май Ю.-В., Ю Ж.-Ж. — М. : Техносфера, 2011.
13. *Помогайло, А. Д.* Металлополимерные гибридные нанокомпозиты / А. Д. Помогайло, Г. И. Джардималиева. — М. : Наука, 2015.
14. *Иржак, Т. Ф.* Эпоксидные нанокомпозиты / Т. Ф. Иржак, В. И. Иржак // Высокомолекулярные соединения. А. — 2017. — Т. 59. — № 6. — С. 485.
15. *Porter, R. S.* Evaluation of calculated entanglement spacings for undiluted linear amorphous polymers / R. S. Porter, J. F. Johnson // Rheol. Acta. — 1968. — Vol. 7. — № 4. — P. 332.
16. *Antonietti, M.* Rheology of small spherical polystyrene microgels: A direct proof for a new transport mechanism in bulk polymers besides reptation / M. Antonietti, T. Pakula, W. Bremser // Macromolecules. — 1995. — Vol. 28. — № 12. — P. 4227.
17. *Гроссберг, А. Ю.* Статистическая физика макромолекул / А. Ю. Гроссберг, А. Р. Хохлов. — М. : Наука, 1989.
18. *Ерухимович, И. Я.* О концентрационной зависимости коэффициента набухания слабо негауссовых макромолекул / И. Я. Ерухимович, В. Г. Ростиашвили, В. И. Иржак // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. — 1976. — Т. 18. — № 7. — P. 1470.
19. *Kataoka, T.* Viscosity of polydimethylsiloxane-pentamer systems / T. Kataoka, S. Ueda // J. Polym. Sci. A-2. — 1967. — Vol. 5. — № 5. — P. 973.

20. *Виноградов, Г. В.* Реология полимеров / Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин. — М.: Химия, 1977.
21. *Ольхов, Ю. А.* Влияние ММР на термомеханические свойства линейных полимеров / Ю. А. Ольхов, С. М. Батулин, В. И. Иржак // *Высокомолекулярное соединение*, Б. — 1996. — Т. 38. — № 5. — С. 849.
22. *Брун, Е.* Жидкостная хроматография полимеров: настоящее и будущее // *Рос. хим. ж.* — 2003. — Т. 47. — № 1. — Р. 90.
23. *Sepulchre, M.* Aliphatic-aromatic hyperbranched polyesters by polycondensation of potassium 3,5-bis-(bromomethyl)-benzoate: Formation of cyclic structures / M. Sepulchre, M.-O. Sepulchre, J. Belleneu // *Macromol. Chem. Phys.* — 2003. — Vol. 204. — № 14. — Р. 1679.
24. *Leon, J. W.* Analysis of aromatic polyether dendrimers and dendrimer-linear block copolymers by matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry / J. W. Leon, J. M. J. Fréchet // *Polym. Bull.* — 1995. — Vol. 35. — № 4. — Р. 449.
25. *Mourey, T. H.* Molar mass distributions of polymers from size exclusion chromatography and matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry: Methods for comparison / Т. Н. Mourey [etc.] // *J. Appl. Polym. Sci.* — 2005. — Vol. 97. — № 2. — Р. 627.
26. *Альянова, Е. Е.* Анализ молекулярно-массового распределения аморфного полипропилена термомеханическим методом / Е. Е. Альянова [и др.] // *Высокомолекулярное соединение*, Б. — 1998. — Т. 40. — № 10. — С. 1691.
27. *Иржак, В. И.* Межмолекулярное взаимодействие в полимерах и модель физической сетки / В. И. Иржак, Г. В. Королев, М. Е. Соловьев // *Успехи химии*. — 1997. — Т. 66. — № 2. — С. 179.
28. *Иржак, В. И.* Релаксационные свойства полимеров и модель физической сетки. // *Успехи химии*. — 2000. — Т. 69. — № 3. — С. 283.
29. *Ylitalo, C. M.* Molecular Weight Dependence of Component Dynamics in Bidisperse Melt Rheology / С. М. Ylitalo [etc.] // *Macromolecules*. — 1991. — Vol. 24. — № 3. — Р. 749.
30. *Bovey, F. A.* High resolution NMR of macromolecules. — N.-Y.; London: Acad. Press, 1972.
31. *Behera, G. C.* Dramatic effect of solvent on the nmr spectral resolution of hyperbranched polyethers / G. C. Behera, S. Ramakrishnan // *J. Polymer Sci., Part A: Polymer Chemistry*. — 2007. — Vol. 45. — № 8. — Р. 1474.
32. *Zimm, B. H.* The dimensions of chain molecules containing branches and rings / В. Н. Zimm, W. H. Stockmayer // *J. Chem. Phys.* — 1949. — Vol. 17. — № 12. — Р. 1301.
33. *Hadjichristidis, N.* Well-defined, model long chain branched polyethylene. 1. Synthesis and characterization / N. Hadjichristidis [etc.] // *Macromolecules*. — 2000. — Vol. 33. — № 7. — Р. 2424.
34. *Scherrenberg, R.* The molecular characteristics of poly(propyleneimine) dendrimers as studied with small-angle neutron scattering, viscosimetry, and molecular dynamics / R. Scherrenberg [etc.] // *Macromolecules*. — 1998. — Vol. 31. — № 2. — Р. 456.

35. *Mansfield, M. L.* Monte carlo studies of dendrimers. additional results for the diamond lattice model // *Macromolecules*. — 2000. — Vol. 33. — № 21. — P. 8043.
36. *Татарина, Е. А.* Синтез и изучение свойств гомологической серии полиаллилкарбосилановых дендримеров и их нефункциональных аналогов / Е. А. Татарина [и др.] // *Известия РАН, серия химическая*. — 2004. — № 11. — С. 2484.
37. *Doi, M.* The theory of polymer dynamics / M. Doi, S. F. Edwards. — Oxford : Oxford University Press, 1986.
38. *Fetters, L. J.* Rheological behavior of star-shaped polymers / L. J. Fetters [etc.] // *Macromolecules*. — 1993. — Vol. 26. — № 4. — P. 647.
39. *Lee, T.* Modeling the rheology of concentrated AB/AB₂ hyperbranched polymeric systems / T. Lee, A. J. McHugh // *Macromolecules*. — 2001. — Vol. 34. — № 26. — P. 9080.
40. *Дубовицкий, В. А.* Общая модель релаксации системы макромолекул / В. А. Дубовицкий, В. И. Иржак // *Доклады РАН*. — 2007. — Т. 52. — № 5. — С. 611.
41. *Milner, S. T.* Arm-length dependence of stress relaxation in star polymer melts / S. T. Milner, T. C. B. McLeish // *Macromolecules*. — 1998. — Vol. 31. — № 21. — P. 7479.
42. *Islam, Juliani, M. T.* Linear rheology of entangled six-arm and eight-arm polybutadienes / M. T. Islam, Juliani [etc.] // *Macromolecules*. — 2001. — Vol. 34. — № 18. — P. 6438.
43. *Tixier, T.* Dynamic exponent of PDMS networks at the sol-gel transition / T. Tixier, Ph. Tordjeman // *Polymer*. — 2003. — Vol. 44. — № 22. — P. 6937.
44. *Mark, J. E.* The use of model polymer networks to elucidate molecular aspects of rubberlike elasticity // *Adv. Polym. Sci.* — 1982. — Vol. 44. — P. 1.
45. *Закиров, П. И.* О природе крупномасштабной подвижности в густо-сетчатых эпоксидных полимерах / П. И. Закиров, В. И. Иржак, В. М. Ланцов, Б. А. Розенберг // *Высокомолекулярное соединение*, А. — 1988. — Т. 30. — № 5. — С. 915.
46. *Aoki, H.* Nanometric inhomogeneity of polymer network investigated by scanning near-field optical microscopy / H. Aoki, S. Tanaka, S. Ito // *Macromolecules*. — 2000. — Vol. 33. — № 26. — P. 9650.
47. *Queslel, J. P.* Molecular interpretation of the moduli of elastomeric polymer networks of known structure / J. P. Queslel, J. E. Mark // *Adv. Polym. Sci.* — 1984. — Vol. 65. — P. 135.
48. *Flory, P. J.* Introductory lecture // *Faraday Discuss. Chem. Soc.* — 1974. — Vol. 57. — P. 7.
49. *Тобольский, А.* Свойства и структура полимеров. — М. : Химия, 1964.
50. *Stadler, R.* Dynamics of hydrogen bond complexes in polymer melts / R. Stadler, L. de Lucca Freitas // *Colloid Polym. Sci.* — 1988. — Vol. 266. — № 12. — P. 1102.
51. *Варюхин, С. Е.* Обоснование модели флуктуирующих физических связей в системах слабо взаимодействующих полимерных молекул /

С. Е. Варюхин, В. И. Иржак // Доклады РАН. — 1999. — Т. 44. — Вып. 12. — С. 749.

52. *Ростиашвили, В. Г.* Стеклование полимеров / В. Г. Ростиашвили, В. И. Иржак, Б. А. Розенберг. — Л. : Химия, 1987.

53. *Козлов, Г. В.* Ангармонические эффекты и физико-механические свойства полимеров / Г. В. Козлов, Д. С. Сандитов. — Новосибирск : Наука, 1994.

54. *Королев, Г. В.* Трехмерная радикальная полимеризация. Сетчатые и гиперразветвленные полимеры / Г. В. Королев, М. М. Могилевич. — СПб. : Химиздат, 2006.

55. *Toki, S.* Molecular orientation and structural development in vulcanized polyisoprene rubbers during uniaxial deformation by in situ synchrotron X-ray diffraction / S. Toki, I. Sics, S. Ran, L. Liu, B. S. Hsiao // *Polymer*. — 2003. — Vol. 44. — № 19. — P. 6003.

56. *Seidel, U.* Relaxation dynamics of bidisperse temporary networks / U. Seidel, R. Stadler, G. G. Fuller // *Macromolecules*. — 1994. — Vol. 27. — № 8. — P. 2066.

57. *Васильев, В. Г.* Специфические взаимодействия и особенности реологических свойств силоксанов : дис. ... д-ра хим. наук. — М. : ИНЭОС РАН, 2008.

58. *Соловьев, М. Е.* Равновесная концентрация узлов и ползучесть эластомеров с физической сеткой / М. Е. Соловьев [и др.] // *Высокомолекулярное соединение*. Сер. Б. — 1989. — Т. 31. — № 7. — P. 485.

59. *Tanaka, F.* Junction Multiplicity in Thermoreversible Gelation / F. Tanaka, K. Nishinari // *Macromolecules*. — 1996. — Vol. 29. — № 10. — P. 3625.

60. *Лен, Ж.-М.* Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы. — Новосибирск : Наука, 1998.

61. *Панова, И. Г.* Ротаксаны и полиротаксаны. Синтез и супрамолекулярные устройства на их основе / И. Г. Панова, И. Н. Топчиева // *Успехи химии*. — 2001. — Т. 70. — № 1. — С. 28.

62. *Urakami, N.* Simulation of pseudopolyrotaxane formation and orientational order between pseudopolyrotaxanes / N. Urakami, J. Imada, T. Yamamoto // *J. Chem. Phys.* — 2010. — Vol. 132. — № 5. — P. 054901.

63. *Пожарский, А. Ф.* Супрамолекулярная химия. I. Молекулярное распознавание // *Сорос. образ. журн.* — 1997. — № 9, 40.

64. *Takata, T.* Polyrotaxane and polyrotaxane network: supramolecular architectures based on the concept of dynamic covalent bond chemistry // *Polym. J.* — 2006. — Vol. 38. — № 1. — P. 1.

65. *Werts, M. P. L.* Towards mechanically linked polyrotaxanes by sequential deprotection-coupling steps of bifunctional rotaxanes / M. P. L. Werts [et. al.] // *Chem. Commun.* — 1999. — № 7. — P. 623.

66. *Yin, J.* Synthesis of [n]rotaxanes by template-directed clipping: the role of the dialkylammonium recognition sites / J. Yin, S. Dasgupta, J. Wu // *Org. Lett.* — 2010. — Vol. 12. — № 8. — P. 1712.

67. *Leung, K. C.-F.* Template-directed dynamic synthesis of mechanically interlocked dendrimers / K. C.-F. Leung [et. al.] // *J. Am. Chem. Soc.* — 2005. — Vol. 127. — № 164. — P. 5808.
68. *Oku, T.* A concept for recyclable cross-linked polymers: topologically networked polyrotaxane capable of undergoing reversible assembly and disassembly / T. Oku, Y. Furusho, T. Takata // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 2004. — Vol. 43. — № 8. — P. 966.
69. *Zada, A.* Monomers for non-bond crosslinking of vinyl polymers / A. Zada, Y. Avny, A. Zilkha // *EuroP. Polym. J.* — 1999. — Vol. 35. — № 6. — P. 1159.
70. *Niu, Z.* Polycatenanes / Z. Niu, H. W. Gibson // *Chem. Rev.* — 2009. — Vol. 109. — № 11. — P. 6024.
71. *Guidry, E. N.* Magic Ring Catenation by Olefin Metathesis / E. N. Guidry [et. al.] // *Org. Lett.* — 2005. — Vol. 7. — № 11. — P. 2129.
72. *Yamazaki, M.* Synthesis of Novel Poly[2]catenane Using 1,3-Dipolar Cycloaddition / M. Yamazaki [et. al.] // *Kobunshi Ronbunshu.* — 2008. — Vol. 65. — № 7. — P. 496.
73. *Abendroth, J. M.* Controlling Motion at the Nanoscale: Rise of the Molecular Machines / J. M. Abendroth, O. S. Bushuyev, P. S. Weiss, C. J. Barrett // *ACS Nano.* — 2015. — Vol. 9. — № 8. — P. 7746.
74. *Saywell, A.* Light-Induced Translation of Motorized Molecules on a Surface / A. Saywell [et. al.] // *ACS Nano.* — 2016. — Vol. 10. — № 12. — P. 10945.
75. *Li, J.* Correlations between percolation threshold, dispersion state, and aspect ratio of carbon nanotubes / J. Li [et. al.] // *Adv. Funct. Mater.* — 2007. — Vol. 17. — № 16. — P. 3207.
76. *Polte, J.* Formation mechanism of colloidal silver nanoparticles: Analogies and differences to the growth of gold nanoparticles / J. Polte [et. al.] // *ACS Nano.* — 2012. — Vol. 6. — № 7. — P. 5791.
77. *Соловьев, М. Е.* Кинетика процесса формирования наночастиц из карбоксилатов металлов первой группы / М. Е. Соловьев, Т. Ф. Иржак, В. И. Иржак // *Журнал физической химии.* — 2015. — Т. 89. — № 9. — С. 1430.
78. *Богданова, Л. М.* Эволюция наночастиц серебра, синтезированных in situ в поликонденсационной эпоксидной матрице / Л. М. Богданова [и др.] // *Журнал физической химии.* — 2019. — Т. 93. — № 1.
79. *Xin, H. L. L.* In situ observation of oscillatory growth of bismuth nanoparticles / H. L. L. Xin, H. M. Zheng // *Nano Lett.* — 2012. — Vol. 12. — № 3. — P. 1470.
80. *Ghorai, P. K.* Molecular dynamics simulation study of self-assembled monolayers of alkanethiol surfactants on spherical gold nanoparticles / P. K. Ghorai, S. C. Glotzer // *J. Phys. Chem. C.* — 2007. — Vol. 111. — № 43. — P. 15857.
81. *Olivier, A.* Surface-initiated controlled polymerization as a convenient method for designing functional polymer brushes: From self-assembled monolayers to patterned surfaces / A. Olivier [et. al.] // *Progress in Polymer Science.* — 2012. — Vol. 37. — № 1. — P. 157.

82. *Vyazovkin, S.* Mechanism and kinetics of epoxy-amine cure studied by differential scanning calorimetry / S. Vyazovkin, N. Sbirraaouli // *Macromolecules*. — 1996. — Vol. 29. — № 6. — P. 1867.
83. *Xie, H.* Cure kinetics of carbon nanotube/tetrafunctional epoxy nanocomposites by isothermal differential scanning calorimeter / H. Xie [et. al.] // *Journal of Polymer Science, Part A : Polymer Chemistry*. — 2004. — Vol. 42. — № 20. — P. 3701.
84. *Rahaman, H.* Effect of carbon nanotubes on the curing and thermomechanical behavior of epoxy/carbon nanotubes composites / H. Rahaman, A. Mohanty // *Polymer Composites*. — 2014. — Vol. 35. — № 29. — P. 441.
85. *Cividanes, L. S.* Cure study of epoxy resin reinforced with multiwalled carbon nanotubes by Raman and luminescence spectroscopy / L. S. Cividanes, D. D. Brunelli, E. F. Antunes [et. al.] // *Journal of Applied Polymer Science*. — 2013. — Vol. 127. — № 1. — P. 544.
86. *Кондрашов, С. В.* Модифицирование эпоксидных полимеров малыми добавками многослойных углеродных нанотрубок / С. В. Кондрашов [и др.] // *Высокомолекулярные Соединения. Сер. А*. — 2014. — Т. 56. — № 3. — С. 316.
87. *Kong, D.* Real time exfoliation behavior of clay layers in epoxy-clay nanocomposites / D. Kong, C. E. Park // *Chemistry of Materials*. — 2003. — Vol. 15. — № 2. — P. 419.
88. *Auad, M. L.* Functionalization of carbon nanotubes and carbon nanofibers used in epoxy/amine matrices that avoid partitioning of the monomers at the fiber interface / M. L. Auad [et. al.] // *Polym. Eng. Sci.* — 2010. — Vol. 50. — № 1. — P. 183.
89. *Кристенсен, Р.* Введение в механику композитов. — М. : Мир, 1987.
90. *Hsieh, T. H.* The effect of carbon nanotubes on the fracture toughness and fatigue performance of a thermosetting epoxy polymer / T. H. Hsieh [et. al.] // *J. Mater. Sci.* — 2011. — Vol. 46. — № 23. — P. 7525.
91. *Sun, P.* Simultaneous improvement in strength, toughness, and thermal stability of epoxy/halloysite nanotubes composites by interfacial modification / P. Sun [et. al.] // *J. Appl. Polym. Sci.* — 2016. — Vol. 133. — № 13. — P. 43249.
92. *Corcione, C. E.* The aspect ratio of epoxy matrix nanocomposites reinforced with graphene stacks / C. E. Corcione, F. Freuli, A. Maffezzoli // *Polym. Eng. Sci.* 2013. — Vol. 53. — № 3. — P. 531.
93. *Wang, X.* An investigation of the mechanism of graphene toughening epoxy / X. Wang, J. Jin, M. Song // *Carbon*. — 2013. — Vol. 65. — P. 324.
94. *Park, J. K.* Preparation and physical properties of an epoxy nanocomposite with amine-functionalized graphenes / J. K. Park, D. S. Kim // *Polym. Eng. Sci.* — 2014. — Vol. 54. — № 5. — P. 985.
95. *Wang, F.* Effects of functionalized graphene nanoplatelets on the morphology and properties of epoxy resins / F. Wang, L. T. Drzal, Y. Qin, Z. Huang // *High Perform. Polym.* — 2016. — Vol. 28. — № 5. — P. 525.

96. Ni, Y. Superior Mechanical Properties of Epoxy Composites Reinforced by 3D Interconnected Graphene Skeleton / Y. Ni [et. al.] // ACS Appl. Mater. Interfaces. — 2015. — Vol. 7. — № 21. — P. 11583.
97. Jia, Q. M. The mechanical properties and tribological behavior of epoxy resin composites modified by different shape nanofillers / Q. M. Jia [et. al.] // Polym. Adv. Technol. — 2006. — Vol. 17. — № 3. — P. 168.
98. Zuev, V. V. The mechanisms and mechanics of the toughening of epoxy polymers modified with fullerene C₆₀ // Polym. Eng. Sci. — 2012. — Vol. 52. — № 12. — P. 2518.
99. Javidparvar, A. A. Effects of surface morphology and treatment of iron oxide nanoparticles on the mechanical properties of an epoxy coating / A. A. Javidparvar, B. Ramezanzadeh, E. Ghasemi // Progr. Org. Coat. — 2016. — Vol. 90. — P. 10.
100. Al-Ajaj, I. A. Mechanical Properties of Micro and Nano TiO₂/Epoxy Composites / I. A. Al-Ajaj, M. M. Abd, H. I. Jaffer // Inter. J. Mining, Metallurgy, Mechan. Eng. — 2013. — Vol. 1. — № 2. — P. 93.
101. Guadagno, L. Effect of functionalization on the thermo-mechanical and electrical behavior of multi-wall carbon nanotube/epoxy composites / L. Guadagno [et. al.] // Carbon. — 2011. — Vol. 49. — № 6. — P. 1919.
102. Vavouliotis, A. DC and AC conductivity in epoxy resin/multiwall carbon nanotubes percolative system / A. Vavouliotis, E. Fiamegou, P. Karapappas, G. C. Psarras, V. Kostopoulos // Polym. Compos. — 2010. — Vol. 31. — № 11. — P. 1874.
103. Tsonos, C. Effect of ZnO nanoparticles on the dielectric/electrical and thermal properties of epoxy-based nanocomposites / C. Tsonos, A. Kanapitsas, G. C. Psarras, Th. Speliotis // Sci. Adv. Mater. — 2015. — Vol. 7. — № 3. — P. 588.
104. Patsidis, A. C. Dielectric behaviour and functionality of polymer matrix — ceramic BaTiO₃ composites / A. C. Patsidis, G. C. Psarras // EXPRESS Polym. Lett. 2008. — Vol. 2. — № 10. — P. 718.
105. Singha, S. Influence of filler loading on dielectric properties of epoxy-zno nanocomposites / S. Singha, M. J. Thomas // IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. — 2009. — Vol. 16. — № 2. — P. 531.
106. Huang, X. Role of interface in highly filled epoxy/BaTiO₃ nanocomposites. Part I — Correlation between nanoparticle surface chemistry and nanocomposite dielectric property / X. Huang [et. al.] // IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. — 2014. — Vol. 21. — № 2. — P. 467.
107. Gonon, P. Electrical properties of epoxy/silver nanocomposites / P. Gonon, A. Boudefel // J. Appl. Phys. — 2006. — Vol. 99. — № 2. — P. 024308.
108. Kanapitsas, A. Barium ferrite/epoxy resin nanocomposite system: Fabrication, dielectric, magnetic and hydration studies / A. Kanapitsas [et. al.] // EXPRESS Polym. Lett. — 2016. — Vol. 10. — № 3. — P. 227.
109. Song, S. H. Enhanced thermal conductivity of epoxy-graphene composites by using non-oxidized graphene flakes with non-covalent functionalization / S. H. Song [et. al.] // Adv. Mater. — 2013. — Vol. 25. — № a5. — P. 732.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	3
Введение.....	4
Часть I. Структура и свойства полимеров.....	9
Глава 1. Линейные полимеры.....	11
1. Молекулярная масса.....	11
1.1. Реологические свойства.....	11
1.2. Релаксационные свойства.....	16
2. Молекулярно-массовое распределение.....	24
2.1. Прямые методы оценки ММР.....	24
2.2. Реологические свойства.....	26
2.3. Релаксационные свойства.....	27
Глава 2. Разветвленные полимеры.....	31
2.1. ЯМР тонкого разрешения.....	32
2.2. Реологические свойства.....	33
2.3. Релаксационные свойства.....	43
Глава 3. Сетчатые полимеры.....	53
3.1. Равновесные свойства.....	53
3.2. Релаксационные свойства.....	57
Глава 4. Равновесные (физические) сетки.....	64
4.1. Узлы физических сеток.....	64
4.2. Релаксационные свойства.....	68
Глава 5. Топологически связанные полимеры.....	74
5.1. Полиротаксаны.....	74
5.2. Поликатенаны.....	82
Часть II. Структура и свойства полимерных нанокомпозитов.....	85
Глава 1. Наполнители.....	87
1.1. Углеродные и минеральные наполнители.....	87
1.1.1. Углеродные нанотрубки (УНТ).....	87
1.1.2. Графен и фуллерен.....	93
1.1.3. Монтмориллонит.....	95
1.1.4. Галлуазитные нанотрубки.....	97
1.2. Металлсодержащие наполнители.....	98
1.2.1. Синтез металлических наночастиц.....	98

Глава 2. Функционализация наночастиц	108
2.1. Grafting-to	108
2.2. Grafting-from	110
2.3. Обмен лигандами	112
Глава 3. Синтез нанокомпозитов	114
3.1. Синтез эпоксидных нанокомпозитов	114
3.1.1. Углеродные наполнители: УНТ, графен, графит, угольное волокно	116
3.1.2. Неуглеродные наполнители: окислы металлов и кремния	121
3.1.3. Минералы	122
3.1.4. Металлы	124
Глава 4. Структура и свойства НК	125
4.1. Межфазный слой	125
4.2. Механические свойства	129
4.2.1. Одномерные наполнители: углеродные и галлуазитные нанотрубки	129
4.2.2. Двумерные наполнители: графен и ММТ	134
4.2.3. Трехмерные наполнители: фуллерен и металлсодержащие соединения	141
4.3. Электрофизические свойства	143
4.3.1. Электропроводность НК с углеродными НЧ	144
4.3.2. Металлсодержащие НЧ	147
4.4. Магнитные свойства	153
4.5. Теплопроводность НК	155
Заключение	157
Список литературы	158

Вадим Исакович ИРЖАК
**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА
ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ**
Учебное пособие

Редакция
естественнонаучной литературы
Ответственный редактор *Т. С. Спирина*
Подготовка макета *А. С. Шляго*
Корректор *А. В. Финкельштейн*
Выпускающий *Т. А. Быченкова*

ЛР № 065466 от 21.10.97
Гигиенический сертификат 78.01.10.953.П.1028
от 14.04.2016 г., выдан ЦГСЭН в СПб

Издательство «ЛАНЬ»
lan@lanbook.ru; www.lanbook.com
196105, Санкт-Петербург, пр. Юрия Гагарина, д. 1, лит. А
Тел./факс: (812) 336-25-09, 412-92-72
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

Подписано в печать 30.07.19.
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 70×100^{1/16}.
Печать офсетная. Усл. п. л. 13,65. Тираж 100 экз.

Заказ № 516-19.

Отпечатано в полном соответствии с качеством
предоставленного оригинал-макета в АО «Т8 Издательские Технологии».
109316, г. Москва, Волгоградский пр., д. 42, к. 5.