

К 100-ЛЕТИЮ УРАЛЬСКОГО
ФЕДЕРАЛЬНОГО УНИВЕРСИТЕТА

УДК 544.332.544.722.1, 544.722.54

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МЕЖФАЗНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
В КОМПОЗИТАХ, СОДЕРЖАЩИХ НАНОДИСПЕРСНЫЕ
ПОРОШКИ Al И Al₂O₃

© 2020 г. Т. В. Терзиян^{a,*}, А. П. Сафронов^{a,b}, Э. Р. Заляева^a, И. В. Бекетов^{a,b}, Н. В. Лакиза^a

^a Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, 620002 Екатеринбург, Россия

^b Российская академия наук, Уральское отделение, Институт электрофизики, Екатеринбург, Россия

*e-mail: Tatiana.Terzian@urfu.ru

Поступила в редакцию 03.03.2020 г.

После доработки 25.03.2020 г.

Принята к публикации 14.04.2020 г.

Методом изотермической микрокалориметрии изучено межфазное взаимодействие в композитных пленках на основе электронодонорного (полистирола) и электроноакцепторного (поливинилхлорида) полимеров, содержащих нанодисперсные порошки Al и Al₂O₃, полученных методом электрического взрыва проволоки. По величинам энтальпии адгезии в композитах, а также энтальпии смачивания дисперсных порошков растворителями различной химической природы установлено, что поверхность Al₂O₃ в межфазном взаимодействии проявляет преимущественно электроноакцепторные свойства, тогда как поверхность Al и акцепторные, и донорные свойства. Результаты калориметрических исследований согласуются с данными ИК-спектроскопического изучения композитных пленок.

Ключевые слова: полимерные композиты, энтальпия адгезии, энтальпия смачивания, нанопорошки Al и Al₂O₃, электронодонорноакцепторное взаимодействие

DOI: 10.31857/S0044453720120286

Сочетание нанодисперсных порошков металлов или их оксидов и полимерных матриц позволяет получать уникальные композиционные материалы с ценными физико-химическими свойствами. Как правило, полимерная матрица обеспечивает такие характеристики как низкая плотность, коррозионная стойкость и технологичность, а дисперсный наполнитель функциональность и прочность. Кроме природы самих компонентов, свойства композитного материала определяются межфазным интерфейсом, а именно адгезионным взаимодействием на границе раздела фаз, приводящим к структурированию полимера и формированию граничных слоев. В этой связи, изучение межфазного взаимодействия актуально, как для понимания механизмов структурирования материалов, так и их практического применения.

В течение ряда лет на базе Уральского федерального университета проводятся исследования термодинамики многокомпонентных полимерных систем [1–3], в том числе композитных материалов, где полимерная матрица сочетается с нанопорошками неорганических веществ [4, 5]. Разработан и хорошо апробирован термохимический подход, позволяющий оценить величину энтальпии адгезии и структурные изменения полимера [6]. Круг изучаемых систем был значи-

тельно расширен в рамках сотрудничества с Институтом электрофизики УрО РАН, где для получения нанопорошков применяется метод электрического взрыва проволоки (ЭВП) [7–10]. Метод заключается в испарении металлической проволоки высоковольтным электрическим разрядом в заданной атмосфере и последующей конденсацией паров в наночастицы сферической формы. Вариацией параметров реализации метода ЭВП можно получать наночастицы металлов и их оксидов различной дисперсности.

Особый интерес представляет исследование полимерных композитных систем, содержащих ЭВП наночастицы Al и Al₂O₃. Оксид алюминия характеризуется высокой теплопроводностью, низким коэффициентом теплового расширения, высоким модулем упругости, низкой диэлектрической проницаемостью и относительно низкой ценой по сравнению с другими керамическими наполнителями. В литературе имеется большое число работ, где описано исследование композитов с наночастицами Al₂O₃ в различных полимерных матрицах. Так, приводятся результаты исследования систем на основе полиэтилена [11], полипропилена [12], полиэтиленгликоля [13], полиимида [14], поливинилбутирала [15], поликарбоната [16], полиметилметакрилата [17] и дру-

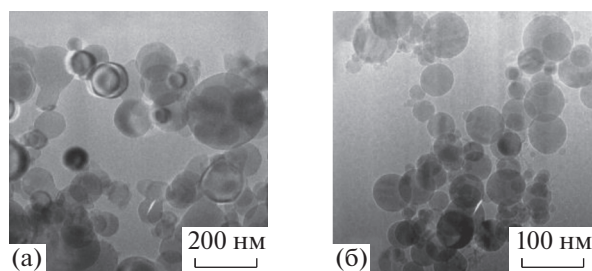


Рис. 1. Электронные микрофотографии порошков: а) Al; б) Al₂O₃.

гих полимеров. Наночастицы алюминия также рассматриваются как наполнители для полимеров с целью создания материалов с повышенной теплопроводностью [18], электропроводностью [19], топливных систем [20, 21].

В данной работе были изучены композитные пленки, содержащие ЭВП наночастицы Al и Al₂O₃ в сочетании с широко используемыми промышленными полимерами – полистиролом (ПС) и поливинилхлоридом (ПВХ). Эти полимеры были выбраны в качестве объектов исследования, не только как имеющие большую практическую значимость, но и как среды с потенциально возможным электродонорноакцепторным (ЭДА) взаимодействием на границе раздела фаз.

ЭКПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Наполненные полимерные композиты получали на основе промышленных образцов ПС и ПВХ марки С-55. Молекулярные массы полимеров были рассчитаны по данным вискозиметрических измерений [22] растворов в толуоле для ПС и в циклогексаноне для ПВХ, и составили 2.6×10^5 и 5.9×10^5 , соответственно. В качестве наполнителей полимерных композитных пленок использовали порошки Al и Al₂O₃, полученные в лаборатории импульсных процессов Института электрофизики УрО РАН методом электрического взрыва алюминиевой проволоки [7], в инертной среде для металлического порошка или в окислительной среде для его оксида.

Рентгенофазовый анализ (РФА) порошков Al и Al₂O₃ проводили с помощью дифрактометра D8 ADVANCE (Bruker) с использованием CuK_α излучения ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), графитового монохроматора и сцинтилляционного детектора. При обработке рефлексов использовали метод полнопрофильного анализа Ритвельда, реализованный во встроенном программном обеспечении TOPAS-3. Согласно данным РФА частицы алюминия однофазны – металл с кубической решеткой пространственной группы *Fm-3m* (PDF 00-004-0787) с периодом $a = 4.050(2) \text{ \AA}$ и областью когерентного рассеяния (ОКР) 123(5) нм. Частицы

Al₂O₃ содержат две фазы: 20 мас. % γ -Al₂O₃ с кубической решеткой пространственной группы *Fd-3m* (PDF 00-050-0741) с периодом $a = 7.90(2) \text{ \AA}$ и 80 мас. % δ -Al₂O₃ с тетрагональной решеткой пространственной группы *R43212* (PDF 00-047-1770) с периодами $a = 7.95(2) \text{ \AA}$ и $c = 23.4(6) \text{ \AA}$, ОКР = 22 нм.

На рис. 1 приведены микрофотографии порошков Al и Al₂O₃, полученные на просвечивающем электронном микроскопе “JEOL JEM 2100”. Частицы порошков имеют сферическую форму, их размер лежит в интервале 50–200 и 10–100 нм, для алюминия и оксида соответственно.

Удельная поверхность порошков была определена объемным вариантом метода БЭТ [23] по низкотемпературной равновесной сорбции азота на вакуумной установке “Micrometrics TriStar 3000” и составила $S_{уд} = 18.1 \text{ м}^2/\text{г}$ для алюминия и $S_{уд} = 50.0 \text{ м}^2/\text{г}$ для оксида алюминия. Сферический размер частиц позволяет использовать известное уравнение [24]: $d = 6/(S_{уд}\rho)$, для расчета среднего эффективного размера частиц (d), где ρ – плотность материала, равная 2.7 и 3.6 г/см³ для Al и Al₂O₃ соответственно. Рассчитанные значения среднего размера составили 123 нм для частиц Al и 33 нм для частиц Al₂O₃, что согласуется с данными электронной микроскопии и величинами ОКР.

Композитные пленки на основе полимерных матриц и дисперсных порошков получали методом полива из суспензий, диспергированных ультразвуком (УЗ-дезинтегратор “Cole Palmer CPX 750”) на тефлоновую поверхность с последующим удалением растворителя. В качестве растворителей были выбраны толуол для композитов ПС и тетрагидрафуран для ПВХ. Подробная методика получения композитных пенек описана ранее [4, 5, 25]. Таким образом, были получены четыре системы, отличающиеся природой порошка и полимера: ПС/Al; ПС/Al₂O₃; ПВХ/Al и ПВХ/Al₂O₃, где содержание дисперсного порошка варьировалось от 10 до 90 мас. %.

Энтальпия адгезии частиц к матрице в пленочных композитах была исследована методом микрокалориметрии [26] на приборе ДАК-1 с изотермической оболочкой и чувствительностью 90 мВ/мВт. Изотермическая оболочка калориметра термостатирована при $298 \pm 0.1 \text{ К}$. Экспериментально измеряли тепловые эффекты растворения наполненных композиций в выбранных растворителях. Для этого в стеклянную тонкостенную калориметрическую ампулу помещали навеску композита $\sim 0.04\text{--}0.08 \text{ г}$, ампулу запаивали и помещали в калориметрическую камеру, содержащую $\sim 5 \text{ мл}$ растворителя. В процессе калориметрического опыта ампулу разбивали внутри камеры и регистрировали тепловой эффект процесса растворения полимерной составляющей.

Кроме этого, измеряли тепловые эффекты процесса смачивания порошка и растворения пленки полимера. Абсолютная погрешность калориметрических измерений, по данным электрической калибровки прибора, составляла ± 0.02 Дж. Измеряемые тепловые эффекты составляли не менее 0.4 Дж, так что относительная погрешность измерений не превышала 5%.

ИК-спектры композитных пленок были получены в диапазоне волновых чисел $4000\text{--}500\text{ см}^{-1}$ с помощью ИК-фурье-спектрометра Nicolet 6700, оснащенного приставкой НПВО.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Адгезионное взаимодействие в композитных пленках было изучено методом микрокалориметрии в изотермических условиях, и экспериментально измеряемыми величинами были значения энтальпии процессов, входящих в термодинамический цикл. Основы термодинамического анализа наполненных полимерных систем были заложены в классических работах А.А. Тагер с сотр. [27, 28], где был предложен термодинамический цикл расчета энтальпии процесса смешения полимерной матрицы с наполнителем (ΔH_m), в ходе которого формируется композиция определенного состава. В данном исследовании был использован вариант термодинамического цикла, подробно описанный в работах [4, 6], где экспериментально измеряемыми величинами являются: энтальпия растворения полимера (ΔH_1), энтальпия смачивания частиц порошка (ΔH_2), и энтальпии растворения композитов, а именно полимерной составляющей композитов, (ΔH_3) различного состава в одном и том же растворителе.

На рис. 2 приведены концентрационные зависимости величины ΔH_3 , для четырех систем, отличающихся природой порошка и полимера. Все экспериментально измеренные тепловые эффекты выражены в Джоулях на грамм навески, использованной в калориметрическом эксперименте.

Абсцисса каждой точки соответствует массовому содержанию порошка в композиции, ордината — тепловому эффекту растворения композиции. Точки при $\omega_2 = 1$ отвечают теплоте смачивания порошков Al и Al_2O_3 толуолом и циклогексаном, т.е. ΔH_2 , а точки при $\omega_2 = 0$ теплоте растворения полимеров, т.е. ΔH_1 . Растворение полимеров сопровождается большими экзотермическими эффектами. Действительно, оба полимера в условиях калориметрического опыта, т.е. при 298 К, находятся в стеклообразном релаксационном состоянии. Известно [1, 29], что тепловые эффекты растворения стеклообразных полимеров принимают большие отрицательные значения за счет разрушения неравновесной структуры стекла при растворении. На основании экспериментальных

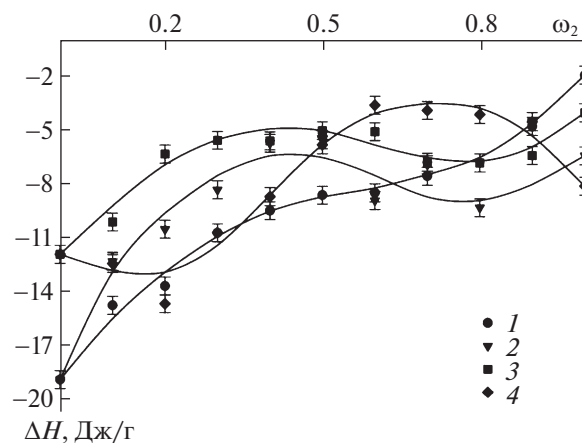


Рис. 2. Концентрационные зависимости энтальпии растворения композиций: 1 — ПС/Al, 2 — ПС/ Al_2O_3 в толуоле, 3 — ПВХ/Al, 4 — ПВХ/ Al_2O_3 в циклогексаноне. $T = 298$ К. Точки на графике соответствуют экспериментальным измерениям, линии интерполяции приведены для наглядности.

данных в соответствии с уравнением термодинамического цикла:

$$\Delta H_m = \omega_1 \Delta H_1 + \omega_2 \Delta H_2 - \Delta H_3, \quad (1)$$

где ω_1 и ω_2 — массовая доля полимера и порошка соответственно, были рассчитаны значения энтальпии смешения компонентов композиций.

Зависимости энтальпии смешения от массовой доли порошка представлены на рис. 3.

Как видно из рис. 3 концентрационные зависимости энтальпии смешения полимеров с порошками Al и Al_2O_3 для всех систем имеют сложный знакопеременный характер, и их положение зависит от природы компонентов системы. Для систем ПС/Al, ПС/ Al_2O_3 и ПВХ/Al наблюдаются положительные значения энтальпии смешения в области высокого содержания порошка, и отрицательные в области малого содержания. Такой вид зависимостей согласуется с ранее полученными данными для ряда наполненных полимерных систем в стеклообразном релаксационном состоянии, и хорошо описывается термодинамической моделью, предложенной в работе [6]. Так, в рамках рассматриваемой модели, предполагается формирование адгезионного контакта на границе раздела фаз в наполненной полимерной композиции, которое сопровождается выигрышем энергии. Адгезионные контакты ограничивают подвижность макромолекул, что приводит к увеличению доли метастабильных вакансий в граничном слое полимера и может рассматриваться как усиление неравновесной стеклообразной структуры полимера, что в свою очередь, является энергетически не выгодным. Таким образом, на величину теплового эффекта смешения действуют два фактора противоположной направленности: межфазное адгезионное взаимо-

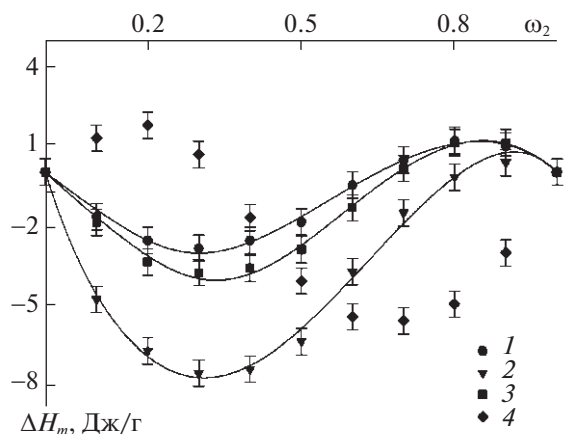


Рис. 3. Концентрационные зависимости энтальпии смешения полимера с порошком 1 – ПС/Ал, 2 – ПС/Ал₂О₃, 3 – ПВХ/Ал, 4 – ПВХ/Ал₂О₃. Точки – рассчитанные значения энтальпии смешения. Кривые – результат аппроксимации уравнением (2).

действие и структурирование полимера. В этой связи, в рамках модели, величина энтальпии смешения описывается суммой двух слагаемых, каждое из которых определяет вид концентрационной зависимости соответствующего фактора:

$$\Delta H_m = \Delta H_{\text{адг}}^{\infty} \frac{K(1 - \omega_2)\omega_2 S_{\text{уд}}}{K(1 - \omega_2) + \omega_2 S_{\text{уд}}} - \frac{\epsilon_{22}}{M_{\text{зв}}} \phi_1 \gamma \exp\left(-\frac{1 - \omega_2}{\omega_2 S_{\text{уд}}} d_1 l_0\right), \quad (2)$$

где $\Delta H_{\text{адг}}^{\infty}$ – энтальпия адгезии в насыщенном адгезионном слое в расчете на 1 м² межфазной поверхности, K – константа адсорбции, ω_2 – массовая доля наполнителя, $S_{\text{уд}}$ – удельная поверхность наполнителя, ϵ_{22} – энергия когезии полимера, $M_{\text{зв}}$ – молекулярная масса звена полимера, ϕ_1 – объемная доля полимера, d_1 – плотность полимера, γ – максимальное увеличение доли вакансий вблизи поверхности, l_0 – характерная толщина поверхностного адгезионного слоя.

Таблица 1. Рассчитанные значения параметров* межфазного взаимодействия и изменения стеклообразной структуры полимера для композитных пленок

Образец	$-\Delta H_{\text{адг}}^{\infty}$, Дж/м ²	K	γ	l_0 , нм
ПС/Ал	1.18	7.3	0.032	31
ПС/Ал ₂ О ₃	1.27	15.7	0.033	11
ПВХ/Ал	1.32	9.9	0.036	19

* Погрешности измерения в результате аппроксимации составили для $\Delta H_{\text{адг}}^{\infty} \pm 0.03$, для $K \pm 0.5$, для $\gamma \pm 0.002$, для $l_0 \pm 1$ нм.

Как показано в работе [6], уравнение (2) описывает концентрационную знакопеременную зависимость энтальпии смешения, где отрицательные значения ΔH_m наблюдаются в области малого содержания наполнителя, а положительные – в области большого. Используя уравнение (2) для систем ПС/Ал, ПС/Ал₂О₃ и ПВХ/Ал был произведен расчет величины энтальпии адгезии, константы адсорбции, степени увеличения вакансий и толщины адсорбционного слоя методом аппроксимации концентрационных зависимостей энтальпии смешения, приведенных на рис. 2. Рассчитанные значения приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что для всех трех систем, несмотря на значительную разницу в химическом составе, как энтальпия адгезии, так и параметры изменения стеклообразной структуры полимера принимают близкие значения. Большие отрицательные значения энтальпии адгезии свидетельствуют о сильном межфазном взаимодействии. Протяженность граничного слоя, где доля вакансий превышает средние значения для объема полимера, составляет от 10 до 30 нм. Концентрационная зависимость энтальпии смешения компонентов системы ПВХ/Ал₂О₃ также имеет знакопеременный вид, но, отличающийся от трех выше рассмотренных. При низком содержании наполнителя энтальпия принимает положительные значения, и отрицательные при большом содержании. Такой вид зависимости может быть обусловлен адгезионным взаимодействием и структурированием на границе раздела фаз, механизм которого не описывается термодинамической моделью, предложенной в работе [6].

Особое поведение системы ПВХ/Ал₂О₃ также наблюдается в ИК-спектрах композитных пленок. Макромолекулы ПВХ и ПС проявляют себя в ИК-спектрах полосами поглощения, характерными для связей С–С и С–Н, в различных функциональных группировках. Для ПВХ обнаруживается интенсивная полоса 609 см⁻¹, отвечающая колебаниям С–Cl, но ее идентификация для композитов затруднена, вследствие интенсивного поглощения порошками Ал и Ал₂О₃ в области волновых чисел менее 1000 см⁻¹. Сопоставление спектров индивидуальных полимеров и композитов позволяет установить следующую закономерность: все полосы характерные для полимеров, проявляют себя для композитных пленок, но их положение смещается на величину 2–5 см⁻¹, причем для систем ПС/Ал, ПС/Ал₂О₃ и ПВХ/Ал в сторону меньших значений, а для системы ПВХ/Ал₂О₃ в сторону больших. Уменьшение частоты ИК-излучения, при которой наблюдаются колебания функциональной группы, может быть связано с уменьшением подвижности звеньев макромолекул, участвующих в формировании адгезионных контактов с поверхностью наноча-

стиц. Уменьшение подвижности макромолекул в системах ПС/Al, ПС/Al₂O₃ и ПВХ/Al коррелирует с большими отрицательными значениями энтальпии адгезии. Описанную закономерность подтверждают ИК-спектры пленок ПВХ, ПВХ/Al и ПВХ/Al₂O₃ (рис. 4) в области 1500–1100 см⁻¹, поглощение в которой обусловлено деформационными колебаниями группы СН₂.

Для получения дополнительной информации о природе сил формирующих межфазные контакты на поверхности частиц Al и Al₂O₃ были изменены значения энтальпии смачивания порошков жидкостями, характеризующимися различными видами межмолекулярного взаимодействия. Были измерены значения энтальпии смачивания водой и определена степень гидрофильности поверхности по величине параметра Ребиндера (*R*):

$$R = \Delta H^{H_2O} / \Delta H^{C_6H_{14}} \quad [24].$$

Кроме этого, использовали полярный растворитель этилацетат, молекулы которого имеют высокое значение дипольного момента, но не образуют водородные связи. Также были использованы растворители с высоким значением донорного (N,N-диметилацетамид) и акцепторного (1,2-дихлорэтан) чисел. Измеренные значения энтальпии смачивания, отнесенные к единице площади поверхности нанопорошка, а также физико-химические константы растворителей приведены в табл. 2.

Известно [31], что поверхность наночастиц металлического алюминия покрыта слоем оксида, который вследствие малой толщины не обнаруживается методом рентгенофазового анализа, но виден на электронных микрофотографиях порошков. Таким образом, если поверхность двух порошков имеет одинаковую химическую природу, то и поверхностное взаимодействие с различными жидкостями можно ожидать одинаковое. В пользу этого свидетельствуют близкие значения энтальпии смачивания порошков этилацетата, гексаном и диметилацетамидом (ДМАА) приведенные в табл. 2. Существенное различие

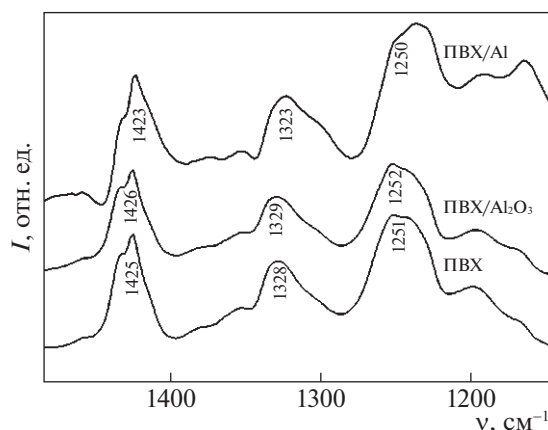


Рис. 4. ИК-спектры пленок ПВХ, ПВХ/Al, и ПВХ/Al₂O₃ с содержанием дисперсного порошка 40 мас. %.

наблюдается в величинах энтальпии смачивания порошков водой и 1,2-дихлорэтаном, причем для Al тепловые экзотермические эффекты оказались более выраженными, чем для Al₂O₃. Рассчитанные величины параметра Ребиндера составили 42.0 и 3.5 для Al и Al₂O₃ соответственно. Хорошая смачиваемость порошка Al водой – известный факт [32], но получить настолько высокое значение параметра Ребиндера для Al оказалось неожиданным. В ряду использованных растворителей, вода и дихлорэтан имеют наибольшие значения акцепторного числа. По-видимому, поверхность наночастиц Al, представляющих собой металлическое ядро и оксидную оболочку, обладает преимущественно электронодонорными свойствами. Такой вывод согласуется с данными работы [33], где установлено, что поверхность Al₂O₃, модифицированная наночастицами металлического никеля, в отличие от не модифицированной, также обладает электронодонорными свойствами. Акцепторные свойства характерны как для поверхности Al, так и Al₂O₃, о чем свидетельствуют большие экзотермические эффекты смачивания электронодонорным ДМАА. В работе [34] указы-

Таблица 2. Энтальпии смачивания ($\Delta H_{см}$) порошков Al и Al₂O₃ различными жидкостями и физико-химические константы жидкостей

Образец	$-\Delta H_{см Al}, \text{ Дж/м}^2$	$-\Delta H_{см Al_2O_3}, \text{ Дж/м}^2$	$\mu, \text{ D}$	N_D	N_A
Этилацетат	0.27	0.25	1.81	17.1	–
Гексан (C ₆ H ₁₄)	0.01	0.06	0.08	–	–
ДМАА	0.34	0.30	3.79	27.8	13.6
H ₂ O	0.42	0.21	1.84	18.0	54.8
1,2-Дихлорэтан	0.44	0.18	1.75	–	23.1*

Обозначения: μ – дипольный момент, N_D – донорное число, N_A – акцепторное число. Хлорсодержащие соединения проявляют электроакцепторную способность [30], связанную с наличием свободных *d*-орбиталей атомов хлора. В таблице, для примера, приведено значение N_A для хлороформа (отмечено звездочкой), так как для использованного в работе 1,2-дихлорэтана таких справочных данных нет.

вается на наличие активных центров, проявляющих свойства кислот Льюиса на поверхности оксида алюминия. Именно поверхностный оксидный слой обеспечивает ЭДА связи с ДМАА как для Al_2O_3 , так и для Al.

На границе раздела фаз полимерных композитных пленок также может быть реализовано электронодонорноакцепторное взаимодействие. Матрица полистирола проявляет электронодонорные свойства за счет π -электронов фенильных радикалов. ПВХ, как хлорсодержащий полимер, проявляет электроакцепторные свойства. Таким образом, каждая из трех систем: ПС/Al, ПС/ Al_2O_3 и ПВХ/Al, состоит как из донорного, так и акцепторного компонента, что обеспечивает межфазное адгезионное взаимодействие. Оба компонента системы ПВХ/ Al_2O_3 проявляют преимущественно акцепторные свойства. Возможно, именно это стало причиной особого поведения системы ПВХ/ Al_2O_3 .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 18-08-00178 и 20-48-66044)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Safronov A.P., Adamova L.V.* // *Polymer*. 2002. V. 43. P. 2653. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00050-2](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00050-2)
2. *Сафронов А.П., Адамова Л.В., Курляндская Г.В.* // *Высокомолекуляр. соединения. А*. 2019. Т. 61. С. 33. <https://doi.org/10.1134/S2308112019010152>
3. *Терзиян Т.В., Сафронов А.П., Сабирова А.Р.* // *Журн. физ. химии*. 2017. Т. 91. № 7. С. 1155. <https://doi.org/10.7868/S0044453717070329>
4. *Терзиян Т.В., Сафронов А.П., Петров А.В. и др.* // *Там же*. 2014. Т. 88. № 7–8. С. 1121. <https://doi.org/10.7868/S0044453714060351>
5. *Kurlyandskaya G.V., Safronov A.P., Terzian T.V. et al.* // *IEEE Magnetics Letters*. 2015. V. 6. P. 38001041. <https://doi.org/10.1109/LMAG.2015.2390595>
6. *Сафронов А.П., Истомина А.С., Терзиян Т.В. и др.* // *Высокомолекуляр. соединения. А*. 2012. Т. 54. № 3. С. 411.
7. *Котов Ю.А., Бекетов И.В., Саматов О.М.* Способ получения сферических ультрадисперсных порошков оксидов активных металлов: Патент РФ № 2033901 // *Б. И.* 1995. № 12. С. 179.
8. *Багазеев А.В., Котов Ю.А., Медведев А.И. и др.* // *Российские нанотехнологии*. 2010. Т. 5. № 9–10. С. 101.
9. *Kotov Y.A., Beketov I.V., Murzakaev A.M. et al.* // *Materials Science Forum. Switzerland. Trans Tech Publications*. 1996. V. 225-227. P. 913. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.225-227.913.
10. *Котов Ю.А., Багазеев А.В., Бекетов И.В. и др.* // *Журн. технич. физики*. 2005. Т. 75. № 10. С. 39.
11. *Liu D., Pallon L.K.H., Pourrahimi A.M. et al.* // *Eur. Polym. J.* 2017. V. 87. P. 255. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.12.021>
12. *Khare P., Verma N.* // *Polym. Compos.* 2017. V. 38. P. E359. <https://doi.org/10.1002/pc.23783>
13. *Ganapatibhotla L.V.N.R., Maranas J.K.* // *Macromolecules*. 2014. V. 47. P. 3625. <https://doi.org/10.1021/ma500072j>
14. *Li H., Liu G., Liu B. et al.* // *Mater. Lett.* 2007. V. 61. P. 1507. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.07.063>
15. *Handge U.A., Wolff M.F.H., Abetz V., Heinrich S.* // *Polymer*. 2016. V. 82. P. 337. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.11.047>
16. *Hakimelahi H.R., Hu L., Rupp B.B., Coleman M.R.* // *Ibid.* 2010. V. 51. P. 2494. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.04.023>
17. *Ash B.J., Siegel R.W., Schadler L.S.* // *Macromolecules*. 2004. V. 37. P. 1358. <https://doi.org/10.1021/ma0354400>
18. *Goyanes S.N., Marconi J.D., König P.G. et al.* // *Polymer*. 2001. V. 42. P. 5267.
19. *Cervený S., Goyanes S.N., Marzocca A.J., Rubiolo G.H.* // *Ibid.* 1999. V. 40. P. 1495.
20. *DeLisio J.B., Hu X., Wu T. et al.* // *J. Phys. Chem. B*. 2016. V. 120. P. 5534. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b01100>
21. *Rout A., Pandey P., Oliveira E.F., Autreto P.A. da S. et al.* // *Polymer*. 2019. V. 169. P. 148. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.02.049>
22. Энциклопедия полимеров / Под ред. В. А. Каргина М.: Советская энциклопедия, 1972. Т. 1–3.
23. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984.
24. *Фролов Ю.Г.* Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1988. 464 с.
25. *Терзиян Т.В., Сафронов А.П., Петров А.В. и др.* // *Высокомолекуляр. соединения. А*. 2014. Т. 56. № 1. С. 69. <https://doi.org/10.7868/S2308112014010106>
26. *Кальве Э., Прат А.* Микрокалориметрия. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 478 с.
27. *Тагер А.А., Юшкова С.М., Бессонов Ю.С. и др.* // *Высокомолекуляр. соединения. А*. 1979. Т. 21. № 5. С. 1051.
28. *Юшкова С.М., Тагер А.А., Бессонов Ю.С. и др.* // *Там же*. 1982. Т. 24. № 7. С. 1373.
29. *Сафронов А.П., Адамова Л.В.* // *Там же*. 2002. Т. 44. № 4. С. 655.
30. *Тагер А.А.* Основы учения о растворах электролитов. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 1993.
31. *Котов Ю.А., Бекетов И.В., Медведев А.И., Тимошенкова О.Р.* // *Рос. нанотехнологии*. 2009. Т. 4. № 5–6. С. 126.
32. *Антипина С.А., Змановский С.В., Громов А.А., Коновалов А.С.* // *Журн. физ. химии*. 2017. Т. 91. № 1. С. 58. <https://doi.org/10.7868/S0044453717010034>
33. *Ланин С.Н., Банных А.А., Ковалева Н.В.* // *Там же*. 2013. Т. 87. № 11. С. 1910. <https://doi.org/10.7868/S0044453713100178>
34. *Zhang H., Wang J., Zheng H. et al.* // *J. Phys. Chem. B*. 2005. V. 109. P. 2610. <https://doi.org/10.1021/jp045838d>