



<https://doi.org/10.15407/polymerj.44.03.165>
УДК 544.344.3:666.3

К.О. ІВАНЕНКО,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна,
e-mail: k_ivanenko@i.ua

ORCID: 0000-0002-5637-9633

О.М. ФАЙНЛЕЙБ,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна,
e-mail: fainleib@i.ua

ORCID: 0000-0001-8658-4219

МАХ ФАЗИ (МХЕНЕ) В ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛАХ

Оглядова стаття про фази $Mn+1AX_n$ ("МАХ фаз", де $n = 1, 2$ або 3), їх похідні МХене та армування полімерів цими матеріалами. МАХ фази – це клас потрійних карбідів і нітридів гексагональної структури («Х») перехідного металу («М») та елемента А-групи. Унікальна комбінація хімічних, фізичних, електричних і механічних властивостей, які поєднують характеристики металів й кераміки, викликає до МАХ фаз інтерес дослідників. Наприклад, МАХ фази, зазвичай, стійкі до окиснення та корозії, пружно жорсткі, але в той же час вони мають високу теплову та електричну провідність і піддаються механічній обробці. Ці властивості походять від наноламінованої кристалічної структури шарів $Mn+1X_n$, переплетених із шарами А-елементів. На сьогодні синтезовано понад 150 МАХ фаз. У 2011 році було синтезовано нове сімейство 2D матеріалів, яке отримало назву МХене, що підкреслює зв'язок з МАХ фазами та їх розмірність. Розроблені кілька підходів до синтезу МХене, у тому числі селективне травлення в суміші фторидних солей і різних кислот, неводних травильних розчинів, галогенів і розплавлених солей, що дає змогу синтезувати нові матеріали з кращим контролем хімічного складу їх поверхні. Застосування МАХ фаз і МХене для армування полімерів підвищує їхні термічні, електричні та механічні властивості. Так введення наповнювачів підвищує температуру склування в середньому на 10 %, міцність на вигин і стискання на 30 і 70 % відповідно, а міцність на розтягування до 200 %, мікротвердість на 40 %, знижує коефіцієнт тертя і робить композиційний матеріал самозмащувальним, а 1 мас. % МАХ фази підвищує теплопровідність на 23 % і модуль Юнга. Запропоновано використання композитів як компонентів сенсорів в енергетиці, електромагнітному захисті, технології зношування (стирання), в аерокосмічній галузі та військовій промисловості тощо.

Ключові слова: МАХ-фаза, МХене, наноламінат, безкиснева кераміка, полімер, композиційний матеріал, нанокомпозит.

У 1971 р. у журналі Progress Solid State Chemistry з'явилася оглядова стаття Н. Nowotny (Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien, Wien, Österreich) [1], у якій він узагальнив результати деяких робіт, проведених ним із колегами у шістдесятих роках 20 століття щодо синтезу карбідів і нітридів [2–17]. Цією групою упродовж десятиліття

було отримано понад сотні нових карбідів і нітридів. Через тридцять років у цьому ж журналі М.В. Varsoum надрукував оглядову статтю [18], присвячену тематиці тернарних (потрійних) сполук або безкисневій ламінантній кераміці. Його стаття підсумовує дані робіт, які проводилися у період між 60-ми роками 20 століття і 2000-ми роками. У цій же статті

Цитування: Іваненко К.О., Файнлейб О.М. Мах фази (Мхене) в полімерних матеріалах. Полімерний журнал. 2022. 44, № 3. С. 165—187. <https://doi.org/10.15407/polymerj.44.03.165>

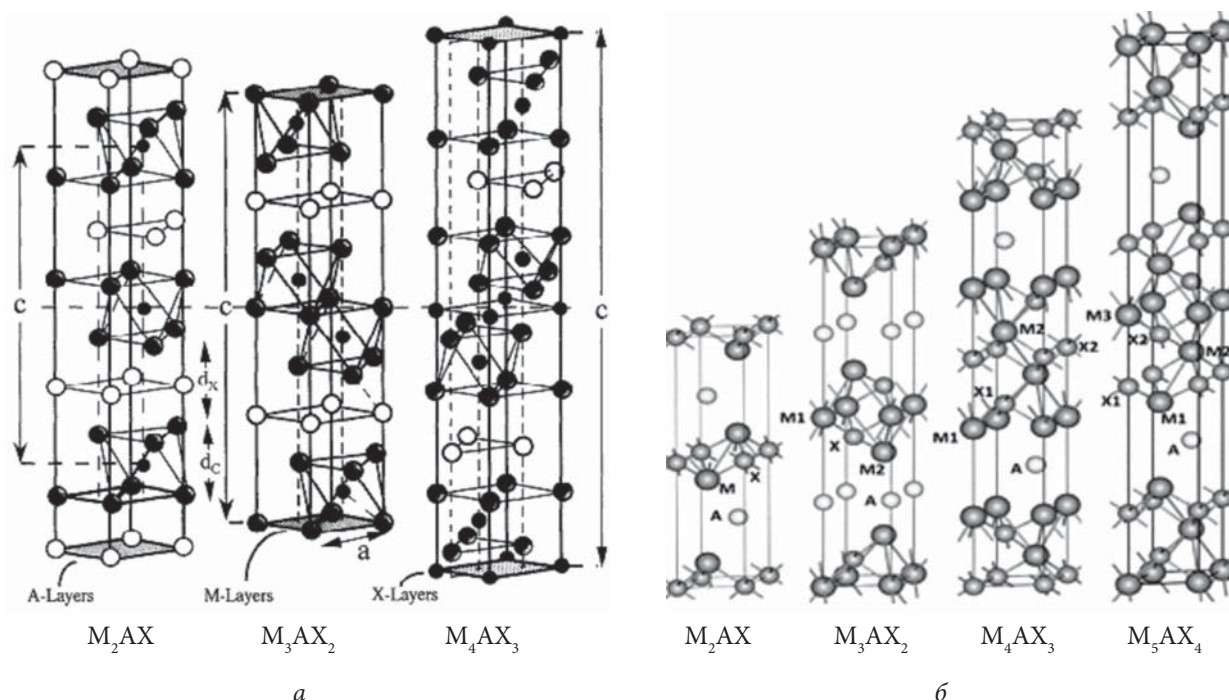


Рис. 1. Схематичні зображення гексагональних кристалічних структур MAX фаз. Модель до 2000 року ($n=1-3$) (а) і більш сучасне моделювання ($n=1-4$) (б): а – елементарні комірки фаз (211, 312, 413) $M_{n+1}AX_n$. Елементарні комірки окреслені вертикальними стрілками, позначеними с. Горизонтальна пунктирна лінія проведена через центри елементарних комірок [1, 18]; б – схеми шаруватої гексагональної кристалічної структури з (211, 312, 413 і 514 фаз) M_2AX , M_3AX_2 , M_4AX_3 та M_5AX_4 [25] (зелені кулі – М елемент, рожеві – А елемент, блакитні – Х елемент)

з'являється назва MAX фази. А ще через 10 років група шведських вчених публікує, в журналі *Thin Solid Films*, критичний огляд «The $M_{n+1}AX_n$ phases: materials science and thin-film processing» [19], присвячений цій же тематиці, з наголосом на тонкоплівкові матеріали на відміну від попереднього огляду [18], в якому більше уваги приділяли синтезу масивних матеріалів.

Н-фази мають хімічний склад M_2AX , де М – d перехідний метал, А – елемент А-групи (переважно IIIA та IVA) і Х – С та/або N [1–18]. Будова цих фаз шарувата та шестикутна з шарами M_2X , переплетеними із шарами чистого елемента А (рис. 1а – елементарна комірка зі структурою 211). Після виявлення таких матеріалів як Ti_3SiC_2 [11] і Ti_3GeC_2 [12], в яких шари M_3X_2 розділяють А-шари (рис. 1а – елементарна комірка зі структурою 312), Ti_3AlC_2 [20, 21], Ti_4AlN_3 , який поіменували як 413 [22–24], для цього класу (таких) матеріалів була запропонована загальна формула: $M_{n+1}AX_n$, де $n = 1, 2$ або 3 [18] (на сьогодні вже 4

(рис. 1б [25]) і більше), М – перехідний метал, А – А-група (переважно IIIA та IVA), а Х є С і/або N (рис. 1).

На рис. 1 показані гексагональні елементарні комірки MAX фаз 211, 312 413 і 514 [1, 18, 25]. Елементарні комірки складаються з октаєдрів M_6X , наприклад Ti_6C , які чергуються з шарами елементів А (наприклад, Si або Ge). Відмінність між структурами полягає в кількості М шарів, що розділяють А-шари: у фазі 211 їх два; у фазі 312 три, а в фазі 413 чотири і т.д. Будівельний блок октаєдра M_6X із спільними краями у MAX фазах такий же, як і у бінарних карбідів та нітридів, MX [19]. У MAX структурах 312 і 413 є дві різні позиції, які може займати М елемент. Їх можна назвати як прилеглі або не прилеглі до А. Ці місця позначаються як М(1) і М(2) відповідно (рис. 1б) [19]. У структурі 413 є також два нееквівалентні Х-місця: Х(1) і Х(2) (рис. 1б). Такі зміни кристалічної структури у MAX фазах приводять до поліморфізму, у результаті стехіометрії 312 і 413 мають як α -, так і β -структуру [26, 27].

Таблиця 1. Список МАХ фаз, відомих на сьогодні як у масивній, так і у тонкоплівковій формі [28]

211	Ti ₂ CdC, Sc ₂ InC, Sc ₂ SnC, Ti ₂ AlC, Ti ₂ GaC, Ti ₂ InC, Ti ₂ TlC, V ₂ AlC, V ₂ GaC, Cr ₂ GaC, Ti ₂ AlN, Ti ₂ GaN, Ti ₂ InN, V ₂ GaN, Cr ₂ GaN, Ti ₂ GeC, Ti ₂ SnC, Ti ₂ PbC, V ₂ GeC, Cr ₂ AlC, Cr ₂ GeC, V ₂ PC, V ₂ AsC, Ti ₂ SC, Zr ₂ InC, Zr ₂ TlC, Nb ₂ AlC, Nb ₂ GaC, Nb ₂ InC, Mo ₂ GaC, Zr ₂ InN, Zr ₂ TlN, Zr ₂ SnC, Zr ₂ PbC, Nb ₂ SnC, Nb ₂ PC, Nb ₂ AsC, Zr ₂ SC, Nb ₂ SC, Hf ₂ InC, Hf ₂ TlC, Ta ₂ AlC, Ta ₂ GaC, Hf ₂ SnC, Hf ₂ PbC, Hf ₂ SnN, Hf ₂ SC, Zr ₂ AlC, Ti ₂ ZnC, Ti ₂ ZnN, V ₂ ZnC, Nb ₂ CuC, Mn ₂ GaC, Mo ₂ AuC, Ti ₂ AuN
312	Ti ₃ AlC ₂ , Ti ₃ GaC ₂ , Ti ₃ InC ₂ , V ₃ AlC ₂ , Ti ₃ SiC ₂ , Ti ₃ GeC ₂ , Ti ₃ SnC ₂ , Ta ₃ AlC ₂ , Ti ₃ ZnC ₂ , Zr ₃ AlC ₂
413	Ti ₄ AlN ₃ , V ₄ AlC ₃ , Ti ₄ GaC ₃ , Ti ₄ SiC ₃ , Ti ₄ GeC ₃ , Nb ₄ AlC ₃ , Ta ₄ AlC ₃ , (Mo,V) ₄ AlC ₃
514	Mo ₄ VAIC ₄

Сполуки, що належать до різних МАХ-стехіометрій подані у табл. 1 і на рис. 2: 211 ($n = 1$, позначено жовтим кольором), 312 ($n = 2$, зелений), 413 ($n = 3$, рожевий). М-елементи (червоний, рис. 2) – це перехідні метали з груп 3 (Sc), 4 (Ti, Zr, Hf), 5 (V, Nb, Ta) та 6 (Cr і Mo). Жодних МАХ фаз із елементами Y або Lu, або елементом W не відомо [19]. Елемент А (синій, рис.2) – з груп 12 (Cd), 13 (Al, Ga, In, Tl), 14 (Si, Ge, Sn, Pb), 15 (P, As) або 16 (S) (рис. 2). Елементом Х є С та/або N (чорний, рис. 2). У табл. 1 подані МАХ фази, відомі на сьогодні [28].

МАХ фазам притаманні такі властивості, як повністю оборотна дислокаційна деформація та висока питома жорсткість у поєднанні з легкою механічною обробкою. Вони відносно м'які, стійкі до термічного удару і надзвичайно стійкі до пошкоджень. Вони деформуються зсувом шарів за рахунок розшарування всередині зерен (рис. 3) [29 – 33]. Деякі мають надзвичайно низькі коефіцієнти тертя. Ці властивості

походять від шаруватої структури МАХ фаз і змішаної металево-ковалентної природи зв'язків М–Х, які надзвичайно міцні, разом з відносно слабкими М–А зв'язками, особливо при зсуві. Ця унікальна комбінація властивостей підкреслює потенціал МАХ фаз для високотемпературних структурних застосувань як захисних покриттів, датчиків, поверхонь із низьким коефіцієнтом тертя, електричних контактів, демпфуючих плівок для мікроелектромеханічних систем тощо. Бажання використати таке поєднання металевих і керамічних властивостей МАХ фаз привело до швидкого зростання досліджень із цього напрямку та їх комерціалізації.

Синтез потрібних МАХ фазових сполук і композитів реалізований різними методами, включаючи синтез горінням, хімічне осадження з пари, фізичне осадження з парової фази за різних температур і швидкостей потоку [34], дугове плавлення, гаряче ізостатичне пресування,

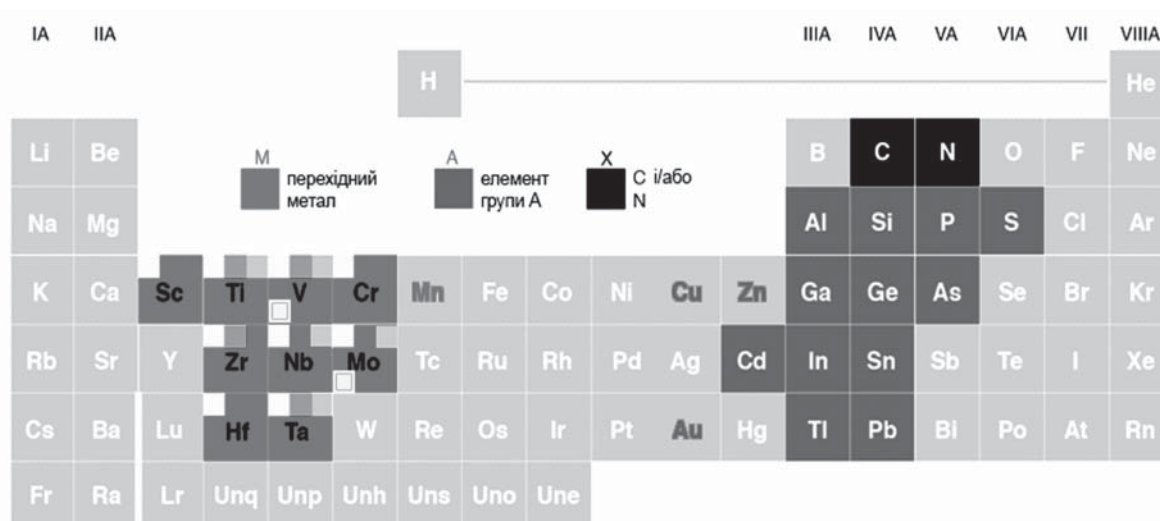


Рис. 2. Позиції елементів, що входять до складу МАХ фаз, у Періодичній системі елементів (адаптовано з [28] і [29])

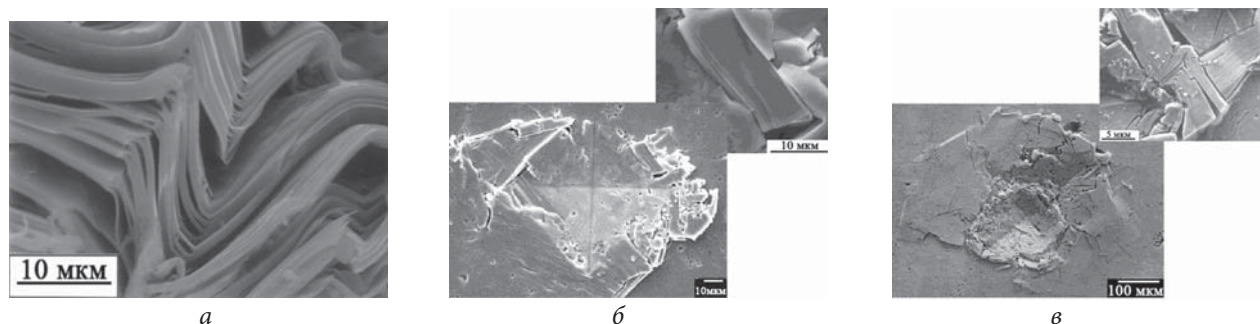


Рис. 3. Пошкодження зразка Ti_3SiC_2 , які спостерігаються при дії на поверхню зразка гострого металевого леза (а) [31], вдавлуванні індентора з навантаженням 10 Н (б) і 100 Н (в) [29, 30]

саморозповсюджувальний високотемпературний синтез (СВС), реактивне спікання, іскрове плазмове спікання, механічне легування та синтез в розплавленій солі [35–40]. Метод заміни елементів у розплавлених солях розроблений для отримання серії МАХ фаз $M_{n+1}ZnX_n$ і $M_{n+1}CuX_n$ [41–44] (рис. 2).

МАХ фази в Україні

Розробка матеріалів, які поєднують високу твердість із пластичністю, завжди привертала увагу дослідників. У середині 70-х років ХХ ст. дослідниками Інституту проблем матеріалознавства АН УРСР і Херсонського педагогічного інституту імені Н. К. Крупської були одержані потрібні сполуки типу $Ti-Al-C$ і $Ti-Al-N$, визначено параметри їх структури, і виміряні деякі властивості, зокрема, мікротвердість, електропровідність, термо-ЕРС, коефіцієнт температурного розширення та теплопровідність, досліджено абразивні властивості [45–48]. Зразки готували методом подвійного гарячого пресування з подальшим гомогенізуючим відпалом. Матеріал за структурою був однофазним. Електрична провідність зразків мала металевий характер. Досліджували абразивні властивості матеріалу з розміром зерна основної фракції 160/125 [48]. Авторами показано, що при шліфуванні скла К8 трикомпонентні сполуки систем $Ti-Al-C$ і $Ti-Al-N$ поступаються за кількістю видаленого матеріалу, лише алмазу, карбиду бору, $\beta-B$ та Elbor ($\beta-BN$) [48]. Суперечливі дані були тільки з величини мікротвердості. Автори [46] наводили мікротвердість у діапазоні 21–24 ГПа, що суперечило опису таких матеріалів як «аномально м'яких

карбідів» [49]. Така м'якість надавала кераміці МАХ фаз явні переваги при промисловому виробництві, тобто, матеріали можна легко обробляти та перетворювати в бажаний продукт без застосування спеціальних інструментів. А матеріал з такою твердістю вже не можна вважати легко оброблюваним, що впливало на комерційне застосування нових матеріалів [50].

В Україні вивченням МАХ фаз з 2009 року займається відділ 7 (Інститут надтвердих матеріалів імені В.М. Бакуля НАН України), яким керує академік НАН України Т.О. Пріхна у співпраці з колегами із Франції, Харкова, Львова [33, 51–72], а також група в Інституті металофізики імені Г.В. Курдюмова НАН України [73].

Були розроблені методи промислового виробництва МАХ-фаз шляхом спікання в атмосфері Ar за високого тиску [51, 52, 55–58], вивчені стійкість до окиснення, мікро- і нанотвердість, модуль Юнга [33, 53, 54, 60, 61, 64, 72], електро- та теплопровідність [63], термічна стійкість і опір руйнуванню [65, 68]. Проведені дослідження матеріалів щодо виготовлення з'єднувальних елементів твердооксидних паливних комірок [58, 59, 62, 71], вивчалися трибологічні властивості композитів на основі МАХ-фаз Ti_3AlC_2 , $(Ti,Nb)_3AlC_2$, Ti_2AlC для використання як електроконтактні вставки трамвайних пантографів у парах з міддю М1 контактних проводів силових електричних кіл [66, 67]. Розглянуто можливість застосування МАХ фази Ti_2AlC як конструкційного матеріалу для лопатей короткочасних газових турбін [69]. Досліджено процес осадження покриття з мішені на основі МАХ фази Ti_2AlC з використанням газового плазмового джерела.

Отримані покриття мають високі твердість і модуль Юнга, які зростають зі зменшенням концентрації алюмінію, в межах 21–30 ГПа і 290–340 ГПа відповідно [70]. У [72] при квазі-статичному наноіндентуванні було визначено твердість та модуль пружності зразків і виявлено значне розсіювання пружної енергії для МАХ фази Ti_3AlC_2 за циклічного навантаження, що характерно і для інших наноламінатних матеріалів – графіту, високотемпературних надпровідників.

Авторами [73] була синтезована МАХ фаза Ti_3AlC_2 спіканням попередньо скомпактованої суміші елементарних порошків Ti , Al і C з додаванням різного вмісту B_2O_3 за тиску 320 і 640 МПа. Встановлено, що 98 %-вий вихід МАХ фази в спечених зразках залежить від двох факторів – відсотка B_2O_3 у вихідній порошкової суміші та тиску ущільнення. Чим вищий тиск ущільнення, тим меншу кількість B_2O_3 потрібно додавати до початкової порошкової суміші, а за ~5 %-вого вмісту B_2O_3 у початковій порошкової суміші, кількість МАХ фази у спеченому зразку досягає максимального виходу навіть без попереднього ущільнення вихідної порошкової суміші.

МХене

У 2011 році було надруковано повідомлення про отримання двомірних наноаркушів Ti_3C_2 ,

багатшарових структур і конічних спіралей шляхом розшарування Ti_3AlC_2 за кімнатної температури в розчині HF [74]. На думку авторів роботи, це відкривало можливість синтезу інших 2D-кристалів із числа МАХ фаз. Нова двовимірна структура, яка була синтезована вилученням Al з МАХ фази Ti_3AlC_2 , отримала назву «МХене», що підкреслює її графеноподібну морфологію. На думку авторів [74] відкриті поверхні Ti містять OH -групи та/або F , що робить наноаркуші Ti_3C_2 привабливими наповнювачами для полімерних композиційних матеріалів. За останні десять років у цьому напрямі було проведено дуже багато досліджень [75–93], оскільки можливі різні поверхневі функціональні групи, точний хімічний склад яких все ще вивчається, то необхідна загальна схема маркування. Було запропоновано позначити ці матеріали загальною формулою: $M_{n+1}X_nT_x$, де T (terminal group) означає функціональні групи, наприклад OH , F , O , H (рис. 4).

Заміна плавикової кислоти на інші травильні речовини та інші умови отримання МХене розширила список функціональних груп. На сьогодні він має такий вигляд: $T = O, OH, F, Cl, I, Br, S, Se, Te, NH_2$ [91].

Упродовж останніх 10-ти років з'явилася велика кількість статей та патентів щодо МХене. Автори [91] пояснюють це унікальними властивостями МХене, їх широким діапазоном застосувань, що зробили їх привабливими для

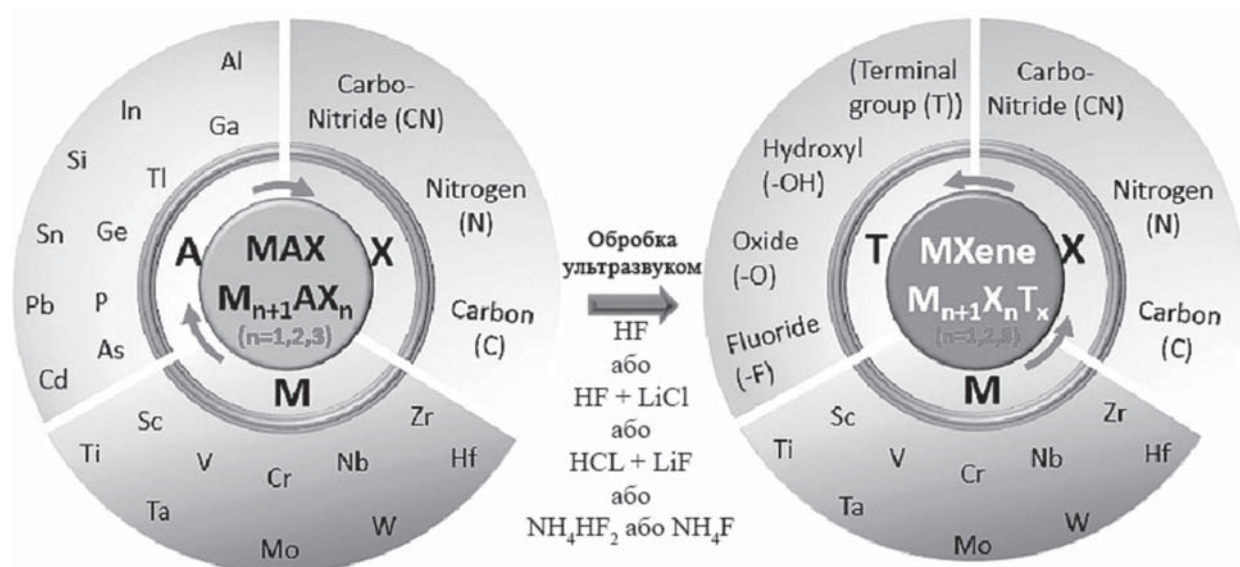


Рис. 4. Схематичні будова МАХ фаз і утворення МХене. Компоненти, які входять до МАХ фаз із загальною хімічною формулою $M_{n+1}AX_n$ (а); МХене із загальною хімічною формулою $M_{n+1}X_nT_x$ (б) [90]

досліджень і технологічних розробок. Склад MXene можна налаштувати шляхом зміни M, X, n, T_x та інтеркалянтів. На сьогодні є 40 зареєстрованих MXene [91] різної стехіометрії з незліченною кількістю можливих складів і з різними функціональними групами на поверхні; кількість цих матеріалів, безсумнівно, зростатиме, і з часом MXene можуть стати найбільшим сімейством 2D матеріалів. Заміна вуглецю азотом змінює електронну структуру MXene і його властивості. Однак більшість MXene, про які повідомляється, це карбіди, за деякими винятками нітриди і карбонітриди. Спроби виготовляти MXene з X = B (MBenes) поки що мають обмежений успіх. Інші 2D карбіди, нітриди та бориди, які були передбачені за допомогою обчислень, все ще не синтезовані. Однією з проблем створення деяких з теоретично передбачених MXene є їх нестабільність у травильних речовинах. Отже, постійний розвиток різних підходів до синтезу важливий для створення нових композицій MXene та отримання контрольованих і однорідних поверхневих груп.

Хоча отримання нових MXene, безумовно, триватиме, на думку авторів [91] важливо зосередитися на відповідях на фундаментальні питання, які ще не були належним чином вирішені спільноту MXene. Тому групою провідних дослідників MXene був сформульований список питань у сфері MXene, які слід розглянути, і які були обговорені та оцінені кількома сотнями учасників третьої Міжнародної конференції з MXene у жовтні 2020 року [93]. Екологічно чисті, безпечні, ефективні та масштабовані методи синтезу, контроль хімії поверхні, покращення хімічної стабільності та розуміння їхніх фізичних властивостей були оцінені як найвищий пріоритет для подальшого розширення галузі та для переходу до практичного застосування MXene. Розуміння безпеки для здоров'я та довкілля MXene з різними перехідними металами та поверхневими функціональними групами також пріоритетне. Більшість фундаментальних досліджень з оптимізації синтезу, впливу параметрів синтезу та обробки на хімію і властивості поверхні MXene було проведено на Ti₃C₂T_x. Тому систематичні дослідження впливу умов синтезу та обробки на структуру, хімію поверхні й властивості MXene з різними M, X і n будуть мати

велике значення для глибшого розуміння цих матеріалів.

MAX фази в полімерах

До 2013 року майже не було досліджень про введення MAX-фаз у полімерні матриці. Роботи в цьому напрямі тільки починалися. При цьому для армування полімерів частина дослідників розширює MAX-фази на M_{n+1}X_n, а частина вважає, що без третьої складової MAX фази втрачають частину своїх унікальних властивостей.

Так X. Zhang із співавторами у роботі [94] зауважує, що MAX фази можна травити HF і розширювати в MXene лише тоді, коли шар A алюмінієвий, а використання токсичного HF у процесі травлення небезпечно, обидві ці умови обмежують застосування цього методу. Крім того, оскільки у MXene відсутні елементи A, вони не мають таких самих властивостей, як MAX фази.

Виходячи з того, що MAX фази хімічно стійкі, проте шари A більш реактивні, ніж шари MX, автори [94] запропонували додатково активувати шари A, замінивши частину атомів A іншими елементами, утворюючи твердий розчин заміщення. MAX фази (рис. 5), які легуються, можуть розширюватися, розриваючи зв'язки між шарами A та MX (рис. 5 б). Для визначення об'єктів дослідники використали правила Юм-Ротері (Hume-Rothery) для утворення стійких твердих розчинів заміщення: хімічна та кристалічна структури розчинених речовин і розчинника повинні співпадати один з одним і мати подібну електронегативність. У MAX фазах є пари матеріалів, які відповідають цим вимогам, наприклад, Ti₂AlC і Ti₂GaC, V₂GaC і V₂GeC, Hf₂InC і Hf₂SnC, Ti₃AlC₂ і Ti₃SiC₂, Ti₄SiC₃ і Ti₄GeC₃ тощо [20].

X. Zhang із співавторами [94] провели дослідження термічних і механічних властивостей зразків тонких плівок із поліметилметакрилату (ПММА) з додаванням порошку MAX фази або її відшарованих наноаркушів. Вони використовували процес відшаровування на основі твердого розчину заміщення для масштабного виготовлення надтонких наноаркушів з активованим шаром A MAX фаз. За основу взяли Ti₃SiC₂ і Ti₃AlC₂ (MAX фази 312) і виготовили ряд легуваних фаз, таких як Ti₃Si_{0.75}Al_{0.25}C₂

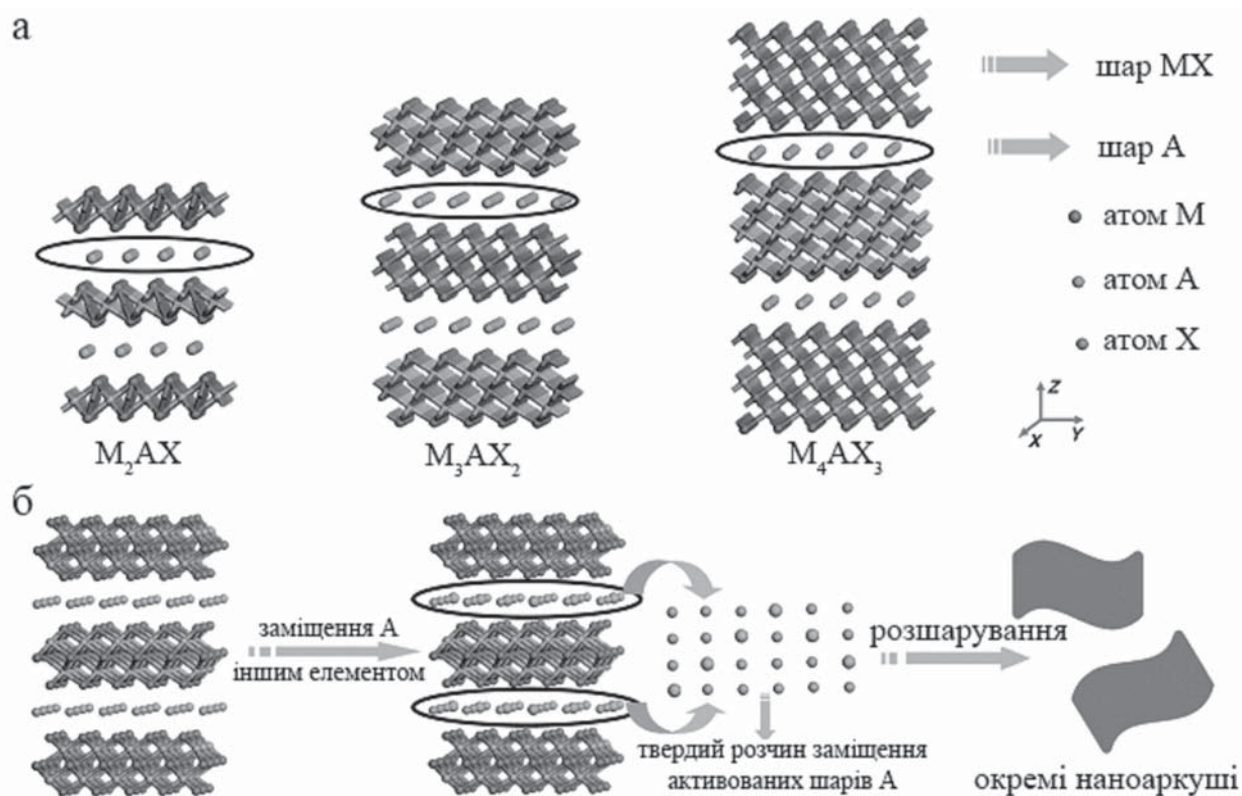


Рис. 5. Кристалічна структура МАХ фаз 211, 312 та 413 (а). Ілюстрація процесу ексfolіації (розширення) на основі твердого розчину заміщення для утворення окремих нанолушечок МАХ фаз шляхом активації шарів А (б) [94]

(TSAC) і $Ti_3Al_{0.9}Si_{0.1}C_2$ (TASC), використовуючи модифікування методом СВС.

Ультратонкі нанолушечки $Ti_3Si_{0.75}Al_{0.25}C_2$ (TSAC) отримували рідким відшаруванням порошку TSAC у різних розчинниках (вода, етанол, метанол, ацетон, формамід, N,N-диметилформамід (ДМФА) та N-метил-2-піролідон (NMP)) під дією ультразвуку. Отримані нанолушечки зберігають однакову кристалічну структуру та хімічне стехіометричне співвідношення відповідних сипучих матеріалів і мають властивості МАХ фаз.

Такі маніпуляції проводили задля введення нанолушечок із вмістом МАХ-фази у полімерну матрицю, щоб покращити її теплові та механічні властивості. Автори створили нові композити, використовуючи як матрицю поліметилметакрилат (ПММА), а як наповнювач порошок TSAC і розширені на нанолушечки TSAC. Для цього брали 3 мг нанолушечок TSAC після розширення та 1 г ПММА послідовно додавали у 20 мл розчину ДМФА, після чого обробляли суміш ультразвуком упродовж

3 год. до утворення стабільної чорної суспензії. Для виготовлення композиції ПММА-TSAC вищевказану суспензію відливали у вигляді тонкої плівки на предметне скло, а потім сушили в вакуумі за $T=60\text{ }^\circ\text{C}$. Після висихання через 12 год. плівку ПММА-TSAC відділяли від скла для подальших досліджень. Отримана плівка мала товщину близько 50 мкм. Індивідуальну плівку ПММА та плівку ПММА-порошок TSAC виготовляли аналогічно. Отримані композити і вихідна плівка ПММА були прозорими та гнучкими. Пропускання світла такими плівками зменшується в послідовності ПММА > ПММА-нанолушечки TSAC > ПММА-порошок TSAC і залишається на рівні – до 80 %. Зразки досліджували методами порошкової рентгенографії (РФА), трансмісійної, сканувальної (ТЕМ) та атомно-силової мікроскопії (АСМ), рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФЕС), Фур'є трансмісійної інфрачервоної спектроскопії (ФТІЧ), диференціальної сканувальної калориметрії (ДСК), були виміряні показники теплопровідності,

Таблиця 2. Механічні властивості плівок, виміряних випробуванням на розтяг [94]

Зразок	Модуль Юнга, ГПа	Межа міцності, МПа	Відносне подовження, %
Індивідуальна плівка ПММА	0,289	20,5	17,5
Плівка ПММА-порошок TSAC	0,859	21,9	7,4
Плівка ПММА-наноаркуші TSAC	1,435	38,6	4,7

термічного розширення та механічних властивостей.

Методом ДСК визначали температуру склування ($T_{\text{ск}}$) виготовлених плівок ПММА та його композитів. $T_{\text{ск}}$ індивідуальної плівки ПММА становить приблизно 62 °С, плівки ПММА-порошок TSAC – близько 69 °С, а плівки ПММА-наноаркуші TSAC – 73 °С. Отже, $T_{\text{ск}}$ плівки ПММА-наноаркуші TSAC була на 11 °С вища, ніж індивідуальної плівки ПММА і на 4 °С вища, ніж плівки ПММА-порошок TSAC, що вказує на те, що рухливість полімерних ланцюгів була обмежена вбудованими наночастинами TSAC. Кількість TSAC у композитах становила приблизно 0,3 мас. %. У відшарованих наноаркушах TSAC площа поверхні більша, ніж у порошку. Крім того, наноаркуші TSAC, на думку авторів [94], мають численні обірвані зв'язки на поверхні, що виникають внаслідок несиметричного розриву зв'язків Ti-Si/Ti-Al. Ці два моменти, на думку авторів [94], сприяють посиленню міжфазної взаємодії між наноаркушами TSAC і ПММА, що уповільнює динаміку релаксації ланцюгів ПММА та призводить до підвищення $T_{\text{ск}}$ й ентропії композиту ПММА-наноаркуші TSAC порівняно з індивідуальним ПММА та композитом ПММА-порошок TSAC. $T_{\text{ск}}$ композиту ПММА-наноаркуші TSAC зростає зі збільшенням кількості наноаркушів TSAC у композиті, так для нанокompозиту з вмістом TSAC 0,1; 0,5 і 1,0 мас. % $T_{\text{ск}}$ становила 69,1; 77,3 і 80,8 °С відповідно [94].

Виміряна теплопровідність плівки ПММА-наноаркуші TSAC становила приблизно 0,188 Вт·м⁻¹·К⁻¹, що на 23 та 10 % більше значення індивідуального ПММА (0,152 Вт·м⁻¹·К⁻¹) та композиту ПММА-порошок TSAC (0,171 Вт·м⁻¹·К⁻¹) відповідно, що вказує на те, що невелика кількість наноаркушів TSAC істотно покращує теплопровідність ПММА.

Плівка ПММА-наноаркуші TSAC також демонструє посилене механічне армування.

В табл. 2 наведені модуль Юнга, відносне подовження і гранична міцність на розрив індивідуальної плівки ПММА та його композитів. З таблиці видно, що модуль Юнга і межа міцності для композиту ПММА-наноаркуші TSAC приблизно в п'ять разів і вдвічі вище, ніж для індивідуальної плівки ПММА відповідно, і обидві величини приблизно вдвічі вищі, ніж для плівки ПММА-порошок TSAC. Але, при цьому відносне подовження зменшується для композиту ПММА-наноаркуші TSAC і композиту ПММА-порошок TSAC у 3,7 і 2,4 раза відповідно порівняно з індивідуальною плівкою ПММА.

Синтезовано і досліджено термічні та механічні властивості нанокompозитів із матрицею з фталонітрилової смоли (Phthalonitrile resin) (ФН) на основі бісфенолу А та наповнювачем із МАХ фази: Ti₃SiC₂ [95], Ti₃AlC₂ [96] і МХене: Ti₃C₂(ОН)₂ [97].

Фталонітрилові (фталонітрильні) (ФН) смоли – це високоефективні полімерні матеріали, що характеризуються унікальним комплексом фізико-хімічних властивостей. ФН смоли добре відомі своєю термостійкістю з температурами деструкції понад 450 °С. Висока термостійкість ФН смол супроводжується високою вогнестійкістю, ультрависокими температурами склування, низьким водопоглинанням, стійкістю до УФ-випромінювання та чудовими захисними властивостями від корозії [98–106]. Така комбінація властивостей надає перевагу ФН смолам в аерокосмічному та військовому застосуванні над традиційними високоефективними терморективними олігомерами, такими як епоксидні смоли [107], полібензоксазини [108] і навіть відомі термопласти, полііміди [109, 110]. ФН смоли ефективно використовувались як матриці для мікро- та нанокompозитів з підвищеними експлуатаційними характеристиками [103, 104, 111–114], у тому числі, на основі кераміки. Наприклад,

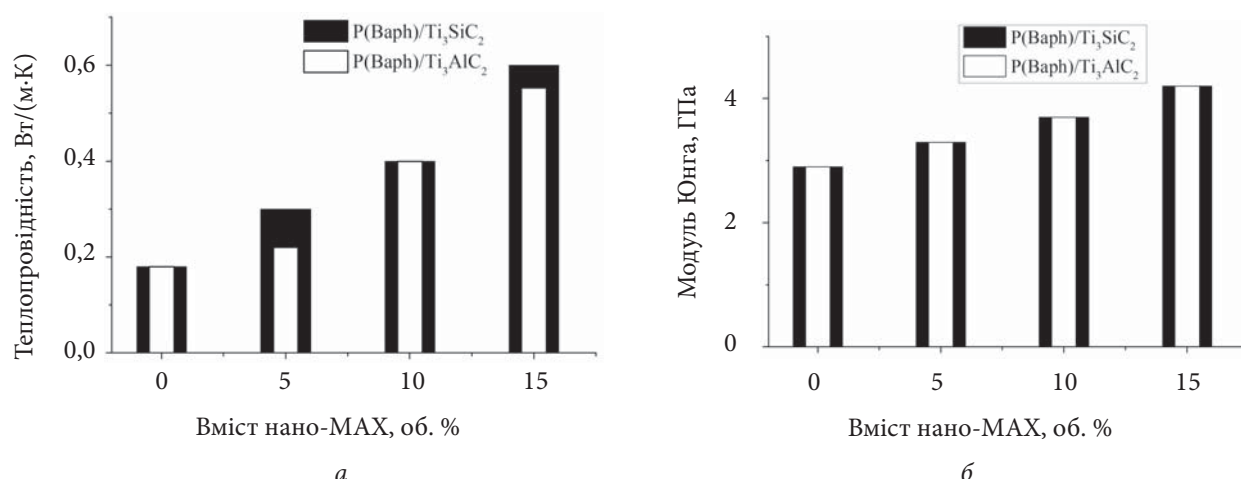


Рис. 6. Залежності теплопровідності (а) та модуля Юнга (б) від вмісту нано-МАХ фаз для композитів P(Baph)/Ti₃SiC₂ та P(Baph)/Ti₃AlC₂ (за даними [95, 96])

карбід кремнію (SiC), нітрид кремнію (Si₃N₄) та оксид алюмінію (Al₂O₃) сприяли значному покращенню термічних і механічних властивостей полімерів на основі ФН смол [115–118]. Тому гібриди з ФН матриць і керамічних частинок – це перспективні матеріали, які потребують подальшого вивчення.

Тривалий час розвиток гібридів з полімерів та кераміки обмежувався змінами молекулярних структур полімерних матриць або пошуком нових шляхів підвищення ефективності дисперсії частинок наповнювача у полімерній матриці та міжфазної адгезії між матрицею і наповнювачем. Так, наприклад, ФН смоли другого покоління, що містять у своїй структурі аліфатичні фрагменти, були ефективно посилені наночастинками оксиду цирконію (ZrO₂) [119]. Взаємодію між керамічними наповнювачами та матрицею також було покращено прищепленням силанових сполук різних типів або іншими методами хімічної модифікації поверхні частинок наповнювача [120].

Наночастинки МАХ фаз Ti₃SiC₂ [95] і Ti₃AlC₂ [96], а також наноаркуші МХене Ti₃C₂(OH)₂ [97] були використані як новий вид армування для ФН смоли. Порошки Ti₃SiC₂ були надані Школою матеріалознавства та інженерії Харбінського технологічного інституту (the School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology), авторами було проведено дослідження їх середнього розміру, що становив 60 нм, встановлення формисферична і вимірювання густини — 4,4 г/см³.

Порошки Ti₃AlC₂ і наноаркуші Ti₃C₂(OH)₂ автори одержували самостійно, що докладно описано в роботах [96, 97]. На думку авторів [95–97] обробка поверхні будь-якого наповнювача є вирішальним кроком у підготовці композитів, що містять ФН смоли. Доведено, що модифікація поверхні силаном покращує стан дисперсії та адгезії частинок всередині ФН матриць [120]. Для обробки поверхні наночастинок Ti₃SiC₂ та Ti₃AlC₂ був використаний силановий зв'язуючий агент GX-540 (амінопропілтриметоксисилан). Для приготування нанокомпозитів застосовували метод змішування розчинів мономеру (бісфталонітрил на основі бісфенолу А, Baph) і отверджувача 3-амінофеноксифталонітрилу (Aphh), до суміші додавали оброблені силаном наночастинки за різних об'ємних співвідношень (від 5 до 15 % об.). Суміші перемішували ультразвуком упродовж 30 хв. і механічно ще 1 год., потім поміщали у сталеві форми і вакуумували за температури 200 °С для видалення слідів розчинників, а потім вони отвердівали за температури від 240 до 320 °С з кроком 20 °С кожні 5 год. Для подальшого розгляду отримані нанокомпозити позначені як P(Baph)/МАХ, або P(Baph)/Ti₃SiC₂ та P(Baph)/Ti₃AlC₂. Приготування нанокомпозитів P(BAPH)/Ti₃C₂(OH)₂ докладно описано в роботі [97]. Суміш мономерів розплавляли, додавали від 1 до 3 мас. % зміцнювальної фази, обробляли ультразвуком упродовж 10 хв і сушили у вакуумній печі за T=120 °С упродовж 5 год. Зразки остаточно

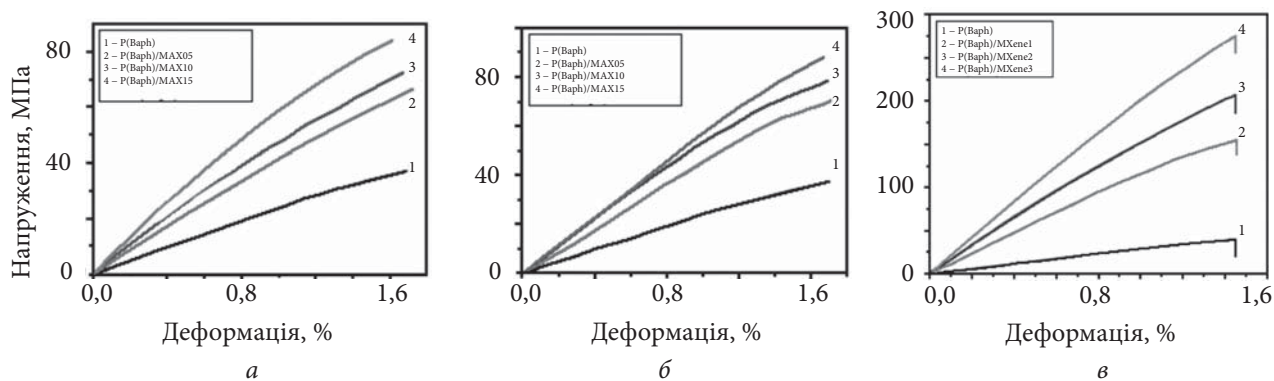


Рис. 7. Криві напруження–деформація для композиційних матеріалів: P(Vaph)/Ti₃SiC₂ (а) [95], P(Vaph)/Ti₃AlC₂ (б) [96] за різного вмісту МАХ фази; P(VAPH)/MXene (в) [97]

отвердівали методом гарячого пресування за схемою: 240 °С – 2 год, 260 °С – 3 год, 280 і 300 °С – по 6 год. Отримані нанокомпозити були позначені як P(VAPH)/MXene. Автори [95–97] досліджували морфологію, термічні та механічні властивості композитів. На рис. 6, 7 і в табл. 3, 4 наведено значення теплопровідності, модуля Юнга, температури втрати маси ($T_{5\%}$, $T_{10\%}$), вмісту коксового залишку за $T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Y_C), жорсткості та $T_{ск}$, а також залежності напруження–подовження для композитів P(Vaph)/Ti₃SiC₂, P(Vaph)/Ti₃AlC₂ та P(VAPH)/Ti₃C₂(OH)₂.

Теплопровідність вимірювали для всіх зразків [95, 96], включаючи отверднену ФН смола та нанокомпозити за різного вмісту нано-МАХ, результати порівнювали з розрахунками за трьома моделями, серійною (Series), Халпін—Цая (Halpin—Tsai) та Кернера (Kerner). На теплопровідність композиту можуть впливати різні параметри, такі як процедури приготування і отверднення, тип взаємодії між

двома фазами, розмір і кількість наповнювачів, а також формування чи не формування провідної сітки. Експериментальні дослідження теплопровідності для вихідної ФН смоли і композитів P(Vaph)/МАХ показані на рис. 6 а. Індивідуальна матриця ФН мала значення теплопровідності 0,18 Вт/(м·К), це значення зростало зі збільшенням вмісту введеної МАХ фази, і досягло близько 0,6 Вт/(м·К) за 15 об. %-ого вмісту нано-МАХ, що становить близько 233 % приросту теплопровідності. Проведене авторами [95, 96] оцінювання теплопровідності композитів за трьома теоретичними моделями показало, що за низького вмісту нанонаповнювачів (< 5 об. %) розбіжність розрахункових величин теплопровідності з експериментальними даними менша, ніж за більшого вмісту. Авторами запропоновано пояснення: за високого вмісту нанонаповнювачів наночастинки починають утворювати провідну сітку, тобто, наночастинки наповнювачів починають

Таблиця 3. Термічні властивості (ТГА) P(Vaph) і нанокомпозитів P(Vaph)/МАХ і P(VAPH)/MXene в атмосфері азоту [95–97]

Зразок	$T_{d5\%}^a, \text{ }^{\circ}\text{C}$		$T_{d10\%}^b, \text{ }^{\circ}\text{C}$		$Y_C^c, \%, 800\text{ }^{\circ}\text{C}$	
	Ti ₃ SiC ₂	Ti ₃ AlC ₂	Ti ₃ SiC ₂	Ti ₃ AlC ₂	Ti ₃ SiC ₂	Ti ₃ AlC ₂
P(Vaph)	464		493		69,8	
P(Vaph)/МАХ 05	480	482	518	517	74,6	74,6
P(Vaph)/МАХ 10	494	497	547	544	80,6	79
P(Vaph)/МАХ 15	504	512	590	577	85,5	84
P(VAPH)/MXene 1	477		530		80,3	
P(VAPH)/MXene 2	491		576		85,4	
P(VAPH)/MXene 3	502		649		87,8	

^aтемпература 5 % втрати маси; ^bтемпература 10 % втрати маси; ^cкоксовий залишок за $T=800\text{ }^{\circ}\text{C}$.

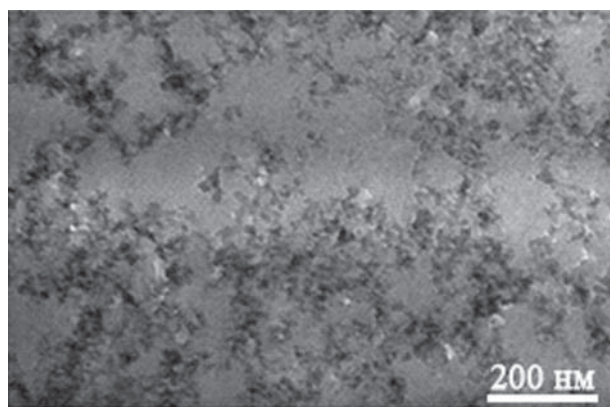
Таблиця 4. В'язкопружні властивості (ДМА) P(Varh) і нанокомпозитів P(Varh)/MAX [95, 96]

Зразок	G' за $T=50$ °C, ГПа		Приріст G' , %		T_{ck} , °C	
	Ti ₃ SiC ₂	Ti ₃ AlC ₂	Ti ₃ SiC ₂	Ti ₃ AlC ₂	Ti ₃ SiC ₂	Ti ₃ AlC ₂
P(Varh)	1,7		—		310	
P(Varh)/MAX 05	2,3	2,9	35,3	67,6	330	330
P(Varh)/MAX 10	3,4	3,7	100,0	117,6	342	350
P(Varh)/MAX 15	4,0	4,2	135,3	147,1	355	359,6

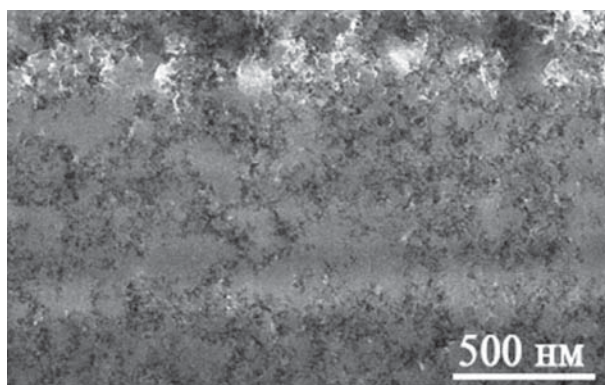
торкатися одна одній, полегшуючи теплопередачу і збільшуючи теплову провідність, чого моделі не передбачають. Припущення щодо формування провідного шляху автори підтверджують знімками ТЕМ високої роздільної здатності (рис. 8) [95, 96].

Derradji та ін. [95–97] також досліджували міцність на розтягування індивідуальної смол

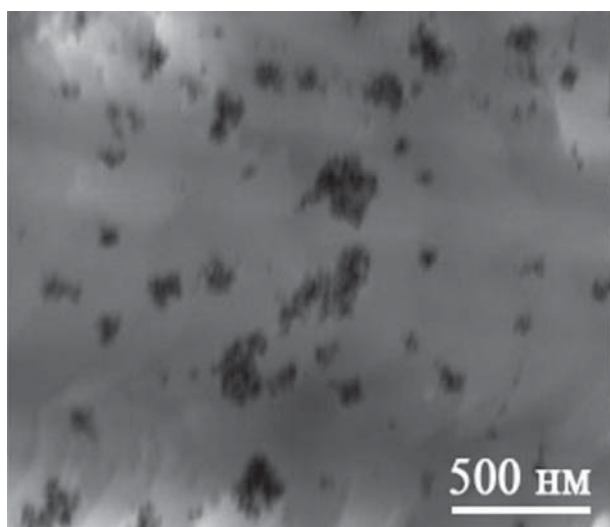
та її нанокомпозитів P(Varh)/MAX і P(Varh)/MXene. Криві залежності деформація–напруження подані на рис. 7. Автори відмічають, що додавання MAX фази впливає на напруження та деформацію по іншому, ніж традиційна кераміка. Зі збільшенням кількості нанонаповнучача міцність на розрив зростає, досягаючи значення близько 84 МПа за 15 об. %-вого



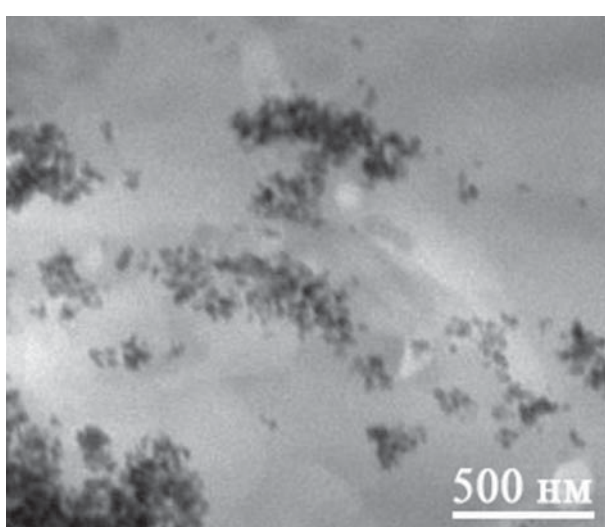
а



б



в



г

Рис. 8. ТЕМ-зображення з високою роздільною здатністю нанокомпозитів P(Varh)/Ti₃SiC₂ (а) [95] і P(Varh)/Ti₃AlC₂ (б) [96] за вмісту 15 об. % нано-MAX, P(Varh)/MXene (3 і 4 мас. % (в, г) відповідно [97]

вмісту нано-МАХ і 276 МПа за 3 мас. %-ого вмісту МХене. Однак, значення деформації при розриві для досліджених нанокомпозитів залишалися близькими до значень індивідуальної матриці, що становило $\sim 1,6$ %. Після завершення випробувань на розтягнення були вивчені морфологічні зміни поверхні зруйнованих зразків методом SEM. Автори [95–97] зауважили, що довгі тріщини, які виникають внаслідок руйнування полімерної матриці, при введенні МАХ фаз/МХене та збільшенні їх кількості, замінюються безліччю дрібних тріщин, що забезпечувало вищу міцність матеріалу. Автори також констатували однорідність поверхні нанокомпозитів і зростання їх шорсткості за рахунок підвищення вмісту нано-МАХ. Спостереження добре узгоджуються з результатами теплопровідності та механічного розтягування і додатково підтверджують покращення механічних властивостей, що не спостерігали при введенні традиційної кераміки, такої як Al_2O_3 або TiO_2 , які негативно впливали на пластичність ФН смоли [104, 117]. Спостерігали також збільшення модуля Юнга з 2,9 ГПа для індивідуальної смоли до 4,4 ГПа для композитів при додаванні 15 об. % МАХ фази (рис. 6 б).

Армування композитів на основі ФН смол повинно або підтримувати, або підвищувати їх термостійкість. У роботах [95–97] методом ТГА досліджували вплив наночастинок МАХ фази та МХене на термічну поведінку композитів, а саме, початкові температури втрати маси ($T_{5\%}$ і $T_{10\%}$), а також вміст коксового залишку за температури 800 °С (Y_c) (табл. 3). Індивідуальна ФН-смола характеризується $T_{5\%}$ і $T_{10\%}$ 464 та 493 °С відповідно, і вмістом коксового залишку 69,8 %. Додавання армувальної фази підвищило термостійкість композиту. При додаванні нано-МАХ фаз Ti_3SiC_2 (Ti_3AlC_2) і МХене помічено значне зростання всіх параметрів термостабільності. За вмісту 15 об. % нанонаповнювачів МАХ $T_{5\%}$ досягали значень 504 (512) °С, $T_{10\%}$ – 590 (577) °С, а вміст коксового залишку збільшувався до 85,5 %, при додаванні 3 мас. % МХене $T_{5\%}$ досягали значень 502 °С, $T_{10\%}$ – 649 °С, а вміст коксового залишку збільшувався до 87,8 %. Частинки нано-МАХ фази і МХене обмежують рух всередині полімерної матриці і утруднюють видалення малих молекул або летких продуктів, і, як результат,

початкові температури деструкції помітно підвищуються [121].

В'язкопружні властивості, а саме модуль пружності (G') і $T_{\text{СК}}$ індивідуальної ФН смоли та нанокомпозитів P(Baph)/МАХ досліджували методом ДМТА. Значення жорсткості, позначені як значення G' за $T=50$ °С, і $T_{\text{СК}}$, визначені за температурним положенням максимуму піка $\tan \delta$, подані в табл. 4. Встановлено, що значення G' і $T_{\text{СК}}$ індивідуальної ФН смоли становлять 1,7 ГПа та 310 °С відповідно. Як видно з табл. 4, додавання нано-МАХ фаз збільшило як G' , так і $T_{\text{СК}}$ ФН матриці. Наприклад, значення G' за $T=50$ °С досягає 4 ГПа, що відображає підвищення жорсткості приблизно на 135 %. Більше того, за максимального вмісту нано-МАХ фаз у матриці $T_{\text{СК}}$ підвищується на 45 (49) °С. Значні покращення жорсткості композитів пояснюються високим модулем пружності нанонаповнювачів МАХ фаз, близько 326 ГПа [122].

Частина робіт з армування полімерів МАХ фазами присвячена ще й вивченню трибологічних характеристик синтезованих композитів [123–128]. У роботі [123] автори ставили перед собою завдання отримати на основі поліарилетеркетону (ПАЕК), армованого Ti_3SiC_2 , термічно стабільні полімерні композити з низьким рівнем тертя та зношування без шкоди для його оброблюваності. Додавання 0,3 об. % Ti_3SiC_2 підвищило температуру термодеструкції ПАЕК на 40 °С, механічну твердість щонайменше на 50 %, міцність на вигин і стискання на 46 і 74 % відповідно, знизило значення коефіцієнта лінійного теплового розширення на ~ 40 %. Композити ПАЕК- Ti_3SiC_2 мають нижчі зносостійкість і коефіцієнт тертя, ніж ненаповнений ПАЕК, що підходить для розробки термо-механічно стійких компонентів техніки. Утворення трибоплівки з твердим мастилом наноламінатами Ti_3SiC_2 на поверхні нанокомпозиту було ймовірним механізмом підвищення трибологічних характеристик.

У роботі [124] Ti_3SiC_2 досліджували як функціональний нанонаповнювач для отримання хімічно однорідних епоксидних нанокомпозитів з низьким коефіцієнтом тертя (μ), які самозмащуються. Для отримання нанокомпозитів використовували смолу (Araldite CY 225, DGEBA) та отверджувач ароматичний ангідрид (Aradur HY 925) і розшаровані наночастинок Ti_3SiC_2 .

Таблиця 5. Термічні та фізико-механічні властивості нанокompозиту епоксидна смола-Ti₃SiC₂ та індивідуальної епоксидної матриці [124]

Властивості	Індивідуальна епоксидна матриця	Нанокompозит	Зміна властивостей, %
Термічна стійкість, °C	335	366	9,25
Температура склування, °C	97	111	14,4
Міцність на вигин, МПа	47	69	25,5
Модуль пружності при згинанні, ГПа	2,3	4,75	106,5
Міцність на стискання, МПа	132	225	70
Мікротвердість за Вікерсом, Hv	13	19	46
Питома швидкість зношування, 10 ⁻⁵ мм ³ Н ⁻¹ м ⁻¹	2,1	6,6	314
Коефіцієнт тертя	0,7	0,4	-43
Діелектрична проникність за 1 МГц	3,4	7,5	120

Метод отримання наночастинок і композитів описано у роботі [124]. У табл. 5 подано порівняння термічних, механічних і трибологічних властивостей композиту епоксидна смола-Ti₃SiC₂ із додаванням 30 мас. % МАХ фаз із індивідуальною матрицею. За максимального вмісту наноаповнювача спостерігали підвищення всіх показників.

R.R. Johnson [125] досліджував трибологічну поведінку трьох типів композитів Епоксид-Ti₃SiC₂ щодо різних контр-тіл (Inconel 718 і Al₂O₃). Автор використовував епоксидну смолу (West System 105 Epoxy Resin, Gougen Brothers, Inc. Bay City, MI) із отверджувачем (West System 206 Slow Hardener, Gougen Brothers, Inc. Bay City, MI). Для створення композицій було взято 20,7; 32,6 і 71,6 об. % епоксидної смоли. Середній коефіцієнт тертя і питома швидкість зношування зменшувалися під час трибологічних випробувань на обох підкладках Inconel 718 і Al₂O₃ зі збільшенням вмісту МАХ фази. Автор зауважує, що додавання Ti₃SiC₂ в епоксидну матрицю робить композит самозмащувальним.

У [126, 127] синтезували та охарактеризували композити ультра-високомолекулярний поліетилен (УВМПЕ)-Ti₃SiC₂. Були проведені дослідження мікроструктури за допомогою СЕМ, які показали відокремлення частинок Ti₃SiC₂ на межах фаз. Показано, що гранична межа текучості поступово зростала з 21 ± 1 МПа для УВМПЕ до 34 ± 1 МПа для композиції УВМПЕ-Ti₃SiC₂ (з додаванням 35 об. % МАХ фази). Твердість за Шором також поступово зростала з 59 ± 1 для УВМПЕ до 71 ± 5

для композиту УВМПЕ-Ti₃SiC₂ (35об. %). Коефіцієнт тертя знизився (рис.9 а). Трибологічні дослідження показали, що додавання Ti₃SiC₂ в матрицю УВМПЕ робить композити самозмащувальними.

S.K. Ghosh [128] вивчав трибологічні характеристики композитів поліетеретеркетон (ПЕЕК)-Ti₃SiC₂, Teflon (тефлон)-Ti₃SiC₂ і Nylon(нейлон)-Ti₃SiC₂ із вмістом МАХ фази Ti₃SiC₂ 5, 10, 20 і 30 об. %. У композитах ПЕЕК-Ti₃SiC₂ зниження коефіцієнта тертя спостерігали при додаванні 10 об. % Ti₃SiC₂ в матрицю ПЕЕК (рис. 9). Швидкість зношування композитів знижується в 27 разів при додаванні 5 об. % Ti₃SiC₂, але за вмісту 30 об. % МАХ фази вона стає такою ж як і для індивідуального ПЕЕК (рис. 9б). Для композитів на основі тефлону спостерігали незначне зниження коефіцієнта тертя (рис. 9 а), а для композитів з нейлоном – зростання коефіцієнта тертя зі збільшенням об'ємного вмісту Ti₃SiC₂. Швидкість зношування знизилася до (5 ± 3)·10⁻⁵ і (1±1,5)·10⁻⁵ мм³·Н⁻¹·м⁻¹ у тефлонових композитах із вмістом 5 і 10 об. % Ti₃SiC₂ відповідно, і до (1,6 ± 1,6) x 10⁻⁵ мм³·Н⁻¹·м⁻¹ для композитів із вмістом 30 об. % (рис. 9б). Для композитів на основі нейлону зниження швидкості зношування було незначним (рис. 9 б).

Автори [129] синтезували та охарактеризували композити полілактид (ПЛ)/МАХ фаза (Ti₃SiC₂, Ti₃AlC₂ і Cr₂AlC) і ПЛ/МоAlВ. Ця робота цікава тим, що спочатку із сумішей порошків був виготовлений філумент (дріт для друку методом FDM (Fused Deposition Modeling)), а далі зразки для досліджень друкували на 3D

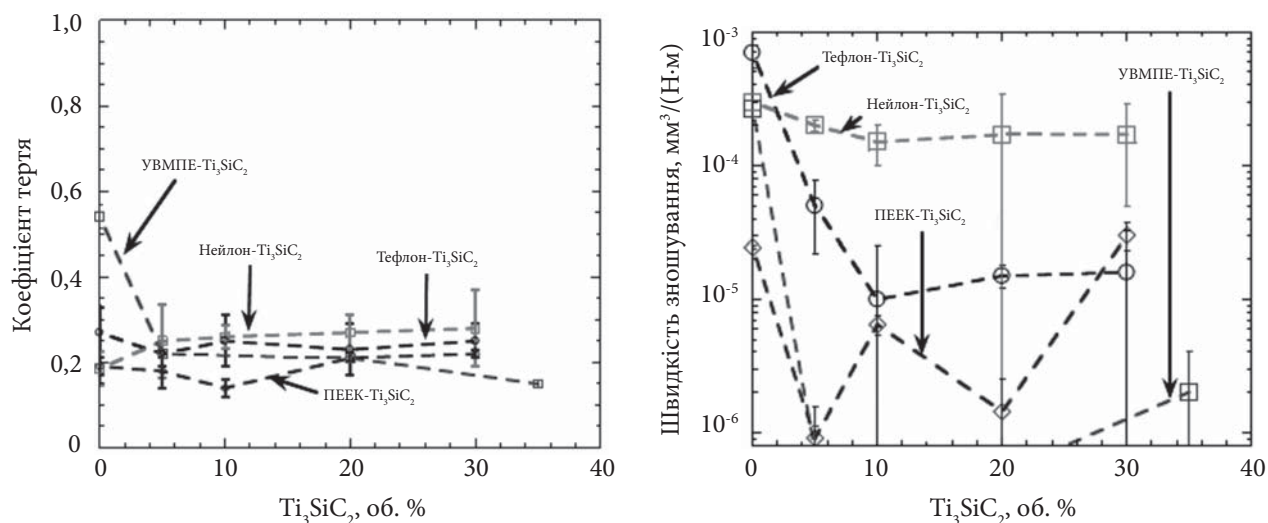


Рис. 9. Залежності коефіцієнта тертя (μ) (а) та швидкості зношування (б) різних полімерних композитів від вмісту Ti_3SiC_2 (дані [126, 127] і [128] для порівняння)

принтері. Дослідження за допомогою СЕМ показали, що наночастинки МАХ фаз рівномірно дисперговані в ПЛ-матриці. За результатами ДСК [129] встановлено, що додавання МАХ фаз підвищує температуру кристалізації композицій до ~ 169 °С порівняно з ПЛ-матрицею та композиціями ПЛ/МоАІВ (150 °С). Результати механічних випробувань показали, що матриця ПЛ має вищу межу міцності при розтягуванні і подовження, ніж її композиції з МАХ фазами. Спостерігали покращення трибологічних характеристик, наприклад після додавання 1 мас. %, у композиції ПЛ/ Cr_2AlC , коефіцієнт тертя зменшився на ~ 76 %, а швидкість зношування на ~ 71 %. СЕМ-дослідження трибоповерхні показали, що трибологія регулюється утворенням трибоплівків. Проведені дослідження змочуваності показали, що всі зразки, надруковані методом 3D-друку, гідрофільні за своєю природою.

МХене в полімерах

У [130] автори вивчали морфологію, структуру та поведінку кристалізації нанокompозитів полі(етиленоксид)(ПЕО)/МХене. МХене $Ti_3C_2T_x$ був синтезований і використаний як нанонаповнювач за вмісту від 0 до 5 мас. % для формування полімерних нанокompозитів з розчину. Кристалічна структура ПЕО не змінювалася при додаванні МХене, про що

свідчать результати широко кутового рентгєнівського дослідження, які також показали, що шари 2D МХене були екслоїювані. Авторами показано, що наявність 2D наповнювача прискорює кристалізацію ПЕО за низького вмісту МХене і пригнічує її у міру збільшення. Найшвидшу кристалізацію спостерігали за вмісту МХене 0,5 мас. %. Huang зі співавторами [130] це пов'язують із конкуренцією ефектів зародження (нуклеація) та утримання (confinement effect) 2D наповнювача: за низького вмісту МХене 2D наповнювач прискорює кристалізацію ПЕО через гетерогенну нуклеацію, а зі збільшенням вмісту МХене до 1–2 мас. % 2D-нанонаповнювач формує жорстку фіксуючу сітку, яка уповільнює кристалізацію. За вмісту МХене ~ 5 мас. % швидкість кристалізації ПЕО знову зростає, оскільки більшість молекул полімеру перебуває поблизу поверхні нанонаповнювача (у міжфазному шарі), тому ефект утримання не значущий. Автори планують продовжити дослідження цих нанокompозитів як твердих полімерних електролітів на основі ПЕО з подальшим застосуванням для зберігання енергії.

У роботі [131] досліджено вплив додавання невеликого вмісту МХене на властивості епоксидного покриття зі світло-індукованим самовідновленням. Таке покриття отримували шляхом формування зворотної полімерної сітки на основі реакції Дільса-Альдера між

малеїмідними групами біс(4-малеїмідофеніл) метану і фурановими циклами в олігомерах, які отримували шляхом поліконденсації дигліцидилового етеру бісфенолу А та фурфуріламіну. Результати показали, що розшаровані пластівці МХене розміром ~ 900 нм добре розподілилися в покриттях. Додавання лише 2,80 мас. % МХене підвищило твердість покриття в ~ 5 разів, а поляризаційний опір у ~ 100 (зі 4,3 до 428,3 МОм·см⁻²). Проте додавання МХене сповільнило процеси самовідновлення у матеріалі. Вирівнюючий агент (leveling agent (XYS-5303)) полегшував закриття тріщини шириною 25–35 мкм, компенсуючи обмеження рухливості макромолекул, що виникає при введенні МХене. Так, самовідновлення покриттів досягали за 30 с при обробці за $T=150$ °С. Автори [131] також спостерігали фототермічні ефекти в покриттях за наявності МХене при опроміненні ближнім інфрачервоним світлом за довжиною хвилі 808 нм і сфокусованим сонячним світлом. Тріщина закривалася за 10 с при опроміненні ближнім інфрачервоним світлом за 808 нм потужністю 6,28 Вт·см⁻² або за 10 хв при опроміненні сфокусованим сонячним світлом потужністю 4,0 Вт·см⁻². Автори планують продовжити роботи з розробки нових полімерних покриттів з покращеними властивостями і здатністю дистанційно загоювати широкі тріщини (250–400 мкм).

У статтях [91, 132–142] авторами розглянуто способи отримання та методи синтезу наноккомпозитів МХене/полімер. Встановлено, що основними методами отримання наноккомпозитів є змішування *ex situ* та полімеризації *in situ*. Відмічено, що не всі МХене стабільні при довгострокових дослідженнях. Для подолання цієї проблеми запропоновано обробляти поверхні лусочок перед змішуванням їх з полімером. Модифікація поверхні МХене сприяє не лише отриманню МХене із бажаними властивостями, а й посилює взаємодію між пластівцями МХене та полімерними ланцюгами і частково запобігає утворенню агломератів. Показано, що МХене можуть ефективно покращувати електричні, механічні та теплові характеристики полімерів. Розглянуто умови, які дадуть можливість задовольнити вимоги промислового застосування. Оскільки багат шарові лусочки МХене потрібно розшаровувати перед введенням у полімери, то

їх розшарування необхідно оптимізувати за допомогою нових інтеркаляційних матеріалів для отримання одно- або багат шарових нанолістів низької вартості. Проте, розшарування лусочок МХене можна досягти під час полімеризації мономерів *in situ*, що полегшує масштабове виробництво композиту МХене/полімер. Із розвитком такого підходу він стане більш популярним при виготовленні композитів МХене/полімер. Також слід систематично досліджувати вплив вмісту МХене на властивості МХене/полімер для оптимізації їх ефективності. Крім того, важливо вивчати зв'язок між мікроструктурою та властивостями композитів МХене/полімер. Для подальшого дослідження властивостей МХене/полімер необхідно об'єднати зусилля як моделювання, так і експериментів. Побудова теоретичної моделі для композицій МХене/полімер потрібна для глибокого розуміння синергічних ефектів, структури і властивостей міжфазного шару. Для тих композитів МХене/полімер, які вже були синтезовані та досліджені, необхідно провести теоретичне моделювання для порівняння з їхніми експериментальними властивостями, щоб надалі за допомогою моделювання керувати виготовленням оптимізованих композицій МХене/полімер з наперед заданими властивостями. Авторами узагальнили інноваційні та репрезентативні результати застосування композитів як компонентів сенсорів [136], в енергетичній галузі [130, 133, 137–139], електромагнітному захисті [133, 140–142], технології зношування (стирання) (wearable technology) [143] та ін. Наприклад, Sun et al. виготовили високопровідні наноккомпозити МХене/полістирол (ПС) шляхом перемішування змішаної суспензії негативно заряджених мікросфер Ti_3C_2 та позитивно заряджених ПС, які показали чудову ефективність екранування електромагнітних перешкод [135].

Висновки

Проведений аналіз літературних джерел показав, що $M_{n+1}AX_n$ фази – це клас термодинамічно стабільних наноламінатів, які піддаються механічній обробці та термодинамічно стійкі до високих температур; деякі досягають 2300 °С. Поєднання змішаної металево-ковалентної природи зв'язків М–Х, які надзвичайно міцні,

разом з відносно слабкими М–А зв'язками, схильності до розшарувань і руху дислокацій наділяє їх унікальним і незвичним поєднанням властивостей, найважливіша з яких стійкість до пошкоджень. Вона проявляється у повзучості, втомі, реакції на розтяг та стиск. Ці фази мають багато переважних властивостей відповідних стехіометричних бінарних карбідів або нітридів металів: вони пружно жорсткі, електро- та теплопровідні, дуже різні механічно: легко піддаються механічній обробці, відносно м'які, стійкі до термічного удару та надзвичайно стійкі до пошкоджень. Їх похідні 2D матеріали, так звані МХене, що підкреслює зв'язок із МАХ фазами та їх розмірність. Розроблені кілька підходів до синтезу МХене, у тому числі селективне травлення в суміші фторидних солей і різних кислот, неводних травильних розчинів, галогенів і розплавлених солей, що дає змогу синтезувати нові матеріали з кращим контролем хімічного складу їх поверхні.

Актуальний напрям – застосування МАХ фаз і МХене для армування полімерів з метою підвищення їхніх термічних, електричних і ме-

ханічних властивостей. Встановлено, що модифікація поверхні МАХ фаз і лусочок МХене перед змішуванням їх з полімером посилює взаємодію між наповнювачами та полімерними ланцюгами і запобігає утворенню агрегатів, а також підвищує стабільність лусочок (flakes) МХене.

Запропоновано використання композитів як елементів сенсорів, електромагнітного захисту, в енергетиці та інших областях.

Практично всі проаналізовані роботи експериментального характеру (особливо в частині синтезу композиційних матеріалів), тому побудова теоретичних моделей для композицій МАХ фаза(МХене)/полімер потрібна для глибокого розуміння синергетичних ефектів інтерфейсу (взаємодії). Для тих композиційних матеріалів, які вже були виготовлені та досліджені, бажано провести теоретичне моделювання для порівняння з їхніми експериментальними властивостями, щоб надалі за допомогою теоретичних розрахунків керувати виготовленням композиційних матеріалів із наперед заданими властивостями.

REFERENCES

1. Nowotny H., Strukturchemie einiger Verbindungen der Übergangsmetalle mit den elementen C, Si, Ge, Sn. Prog. Solid State Chem., 1971, **5**: 27–70. [https://doi.org/10.1016/0079-6786\(71\)90016-1](https://doi.org/10.1016/0079-6786(71)90016-1).
2. Jeitschko W., Nowotny H., Benesovsky F. Kohlenstoffhaltige ternäre Verbindungen (H-Phase). Monatshefte für Chemie, 1963, **94**, no. 4: 672–676. <https://doi.org/10.1007/BF00913068>.
3. Jeitschko W., Nowotny H., Benesovsky F. Kohlenstoffhaltige ternäre Verbindungen (V-Ge-C, Nb-Ga-C, Ta-Ga-C, Ta-Ge-C, Cr-Ga-C und Cr-Ge-C). Monatshefte für Chemie, 1963, **94**, no. 5: 844–850. <https://doi.org/10.1007/BF00902358>.
4. Jeitschko W., Nowotny H., Benesovsky F. Ti₂AlN, eine Stickstoffhaltige H-Phase. Monatshefte für Chemie, 1963, **94**, no.6: 1198–1200. <https://doi.org/10.1007/BF00905710>.
5. Jeitschko W., Nowotny H., Benesovsky F. Die H-Phasen: Ti₂CdC, Ti₂GaC, Ti₂GaN, Ti₂InN, Zr₂InN und Nb₂GaC. Monatshefte für Chemie, 1964, **95**, no.1: 178–179. <https://doi.org/10.1007/BF00909264>.
6. Jeitschko W., Holleck H., Nowotny H., Benesovsky F. Phasen mit aufgefülltem Ti₂Ni-Typ. Monatshefte für Chemie, 1964, **95**, no. 3: 1004–1006. <https://doi.org/10.1007/BF00908814>.
7. Jeitschko W., Nowotny H., Benesovsky F. Die H-phasen Ti₂TiC, Ti₂PbC, Nb₂InC, Nb₂SnC und TajGaC. Monatshefte für Chemie, 1964, **95**, no. 2: 431–435. <https://doi.org/10.1007/BF00901306>.
8. Jeitschko W., Nowotny H., Benesovsky F. Die H-Phasen Ti₂InC, Zr₂InC, Hf₂InC und Ti₂GeC. Monatshefte für Chemie, 1963, **94**, no. 6: 1201–1205. <https://doi.org/10.1007/BF00905711>.
9. Boiler H., Nowotny H. Röntgenographische Untersuchungen im System: Vanadin-Arsen-Kohlenstoff. Monatshefte für Chemie, 1966, **97**, no. 4: 1053–1058. <https://doi.org/10.1007/BF00903553>.
10. Reiffenstein E., Nowotny H., Benesovsky F. Strukturchemische und magnetochemische Untersuchungen an Komplexcarbiden. Monatshefte für Chemie, 1966, **97**, no. 5: 1428–1436. <https://doi.org/10.1007/BF00902593>.
11. Jeitschko W., Nowotny H. Die Kristallstruktur von Ti₃SiC₂ – ein neuer Komplexcarbide-Typ. Monatshefte für Chemie, 1967, **98**, no. 2:329–337. <https://doi.org/10.1007/BF00899949>.
12. Wolfsgruber H., Nowotny H., Benesovsky F. Die Kristallstruktur von Ti₃GeC₂. Monatshefte für Chemie, 1967, **98**, no. ? 2403–2405. <https://doi.org/10.1007/BF00902438>.
13. Beckmann O., Boiler H., Nowotny H. Neue H-Phasen. Monatshefte für Chemie, 1968, **99**, no. 4: 1580–1583. <https://doi.org/10.1007/BF00902709>.

14. Boiler H., Nowotny H. Die Kristallstruktur von V_2PC und V_5P_3N . Monatshefte für Chemie, 1968, **99**, no. 2: 672–675. <https://doi.org/10.1007/BF00901220>.
15. Beckmann O., Boiler H., Nowotny H., Benesovsky F. Einige Komplexcarbide und-nitride in den Systemen Ti-{Zn, Cd, Hg}-{C, N} und Cr-Ga-N. Monatshefte für Chemie, 1969, **100**, no. 6: 1465–1470. (1969). <https://doi.org/10.1007/BF00900159>.
16. Nowotny H., Windisch S. High Temperature Compounds. Annual Review of Materials Science, 1973, **3**: 171–194.
17. Schuster J. C., Nowotny H., Vaccaro C. The Ternary Systems: Cr–Al–C, V–Al–C and Ti–Al–C and the Behavior of the H-phases (M_2AlC). J. of Solid State Chem., 1980, **32**: 213–219. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(80\)90569-1](https://doi.org/10.1016/0022-4596(80)90569-1).
18. Barsoum M.W. The $M_{n+1}AX_n$: a new class of solids; thermodynamically stable nanolaminates. Prog. Solid St. Chem., 2000, **28**: 201–281. [https://doi.org/10.1016/S0079-6786\(00\)00006-6](https://doi.org/10.1016/S0079-6786(00)00006-6).
19. Eklund P., Beckers M., Jansson U., Högberg H., Hultman L. The $M_{n+1}AX_n$ phases: materials science and thin-film processing. Thin Solid Films, 2010, **518**, no. 8: 1851–1878. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.07.184>.
20. Pietzka M.A., Schuster J.C. Summary of Constitution Data of the System Al–C–Ti. J. Phase Equilibria, 1994, **15**, no. 4: 392–400. <https://doi.org/10.1007/BF02647559>
21. Pietzka M. A., Schuster J. C. The Ternary Boundary Phases of the Quaternary System Ti–Al–C–N. In Book: Concerted Action on Materials Science, Leuven Proceedings, Part A, Commission of the European Communities, Brussels, Belgium, 1992.
22. Barsoum M. W., Farber L., Levin I., Procopio A., El-Raghy T., Berner A. HRTEM of Ti_4AlN_3 ; or $Ti_3Al_2N_2$ Revisited. J. Amer. Cer. Soc., 1999, **82**: 2545–2547. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb02117.x>.
23. Procopio A. T., El-Raghy T., Barsoum M. W. Synthesis of Ti_4AlN_3 and Phase Equilibria in the Ti–Al–N System. Met. Mater. Trans. A, 2000, **31**, no. 2: 373–378. <https://doi.org/10.1007/s11661-000-0273-1>.
24. Procopio A. T., Barsoum M. W., El-Raghy T. Characterization of Ti_4AlN_3 . Met. Mater. Trans. A, 2000, **31**, no. 2: 333–337. <https://doi.org/10.1007/s11661-000-0268-y>.
25. Aryal S., Sakidja R., Barsoum M.W., Ching W.-Y. A genomic approach to the stability, elastic, and electronic properties of the MAX phases, Phys. Status Solidi B, 2014, **251**, no. 8: 1480–1497. <https://doi.org/10.1002/pssb.201451226>.
26. Farber L., Levin I., Barsoum M. W., El-Raghy T., Tzenov T. High-resolution transmission electron microscopy of some $Ti_{n+1}AX_n$ compounds (N=1, 2; A=Al or Si; X=C or N). Journal of Applied Physics, 1999, **86**, no.5: 2540–2543. <https://doi.org/10.1063/1.371089>.
27. Rawn C.J., Barsoum M.W., El-Raghy T., Procopio A., Hoffmann C.M., Hubbard C.R. Structure of Ti_4AlN_3 – a layered $M_{n+1}AX_n$ nitride. Materials Research Bulletin, 2000, **35**: 1785– 1796. [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(00\)00383-4](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(00)00383-4).
28. https://en.wikipedia.org/wiki/MAX_phases.
29. Barsoum M. W., El-Raghy T. The MAX Phases: Unique New Carbide and Nitride Materials. American Scientist, 2001, **89**, no. 4: 334–343. <https://doi.org/10.1511/2001.28.736>.
30. El-Raghy T., Zavaliangos A., Barsoum M.W., Kalidindi S.R. Damage Mechanisms around Hardness Indentations in Ti_3SiC_2 . J. Am. Ceram. Soc., 1997, **80**, no. 2: 513–516. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb02861.x>.
31. Barsoum M. W., Farber L., El-Raghy T. Dislocations, Kink Bands, and Room-Temperature Plasticity of Ti_3SiC_2 . Metallurgical and materials transactions A. 1999, **30**: 1727–1738. <https://doi.org/10.1007/s11661-999-0172-z>.
32. Kooi B.J., Poppen R.J., Carvalho N.J.M., De Hosson J.Th.M., Barsoum M.W. Ti_3SiC_2 : A damage tolerant ceramic studied with nanoindentations and transmission electron microscopy. Acta Materialia, 2003, **51**: 2859–2872. doi:10.1016/S1359-6454(03)00091-0.
33. Prikhna T.A., Dub S.N., Starostina A.V., Karpets M.V., Cabiosh T., Chartier P. Mechanical properties of materials based on MAX phases of the Ti–Al–C system. Journal of Superhard Materials, 2012, **34**, no. 2: 102–109. <https://doi.org/10.3103/S1063457612020049>.
34. Magnuson M., Tengdelius L., Greczynski G., Eriksson F., Jensen J., Lu J., Samuelsson M., Eklund P., Hultman L., Hogberg H. Compositional dependence of epitaxial $Ti_{n+1}SiC_n$ MAX-phase thin films grown from a Ti_3SiC_2 compound target. J. Vac. Sci. Technol. A. 2019, **37**, no. 2: 021506. doi:10.1116/1.5065468. ISSN 0734-2101.
35. Yin X., Chen K., Zhou H., Ning X. Combustion Synthesis of Ti_3SiC_2/TiC Composites from Elemental Powders under High-Gravity Conditions. Journal of the American Ceramic Society, 2010, **93**, no. 8: 2182–2187. doi:10.1111/j.1551-2916.2010.03714.x.
36. Hanaor D.A.H., Hu L., Kan W.H., Proust G., Foley M., Karaman I., Radovic M. Compressive performance and crack propagation in Al alloy/ Ti_2AlC composites. Materials Science and Engineering: A, 2016, **672**: 247–256. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.06.073>.
37. Arunajatesan S., Carim A.H. Synthesis of Titanium Silicon Carbide. Journal of the American Ceramic Society, 1995, **78**, no. 3: 667–672. doi:10.1111/j.1151-2916.1995.tb08230.x.
38. Gao N. F., Miyamoto Y., Zhang D. Dense Ti_3SiC_2 prepared by reactive HIP. Journal of Materials Science, 1999, **34**, no.

- 18: 4385–4392. doi:10.1023/A:1004664500254.
39. Li S.-B., Zhai H.-X. Synthesis and Reaction Mechanism of Ti_3SiC_2 by Mechanical Alloying of Elemental Ti, Si, and C Powders. *Journal of the American Ceramic Society*, 2005, **88**, no. 8: 2092–2098. doi:10.1111/j.1551-2916.2005.00417.x.
 40. Dash A., Vaßen R., Guillon O., Gonzalez-Julian J. Molten salt shielded synthesis of oxidation prone materials in air. *Nature Materials*. 2019, **18**, no. 5: 465–470. doi:10.1038/s41563-019-0328-1.
 41. Li M., Li Y.-B., Luo K., Lu J., Eklund P., Persson P., Rosen J., Hultman L., Du S.-Y. Synthesis of Novel MAX Phase Ti_3ZnC_2 via A-site-element-substitution Approach. *Journal of Inorganic Materials*, 2019, **34**, no. 1: 60–64. doi:10.15541/jim20180377.
 42. Li M. Element Replacement Approach by Reaction with Lewis Acidic Molten Salts to Synthesize Nanolaminated MAX Phases and MXenes. *Journal of the American Chemical Society*. 2019, **141**, no. 11: 4730–4737. doi:10.1021/jacs.9b00574.
 43. Li Y., Li M., Lu J., Ma B., Wang Z., Cheong L.-Z., Luo K., Zha X., Chen K., Persson P.O.Å., Hultman L., Eklund P., Shen C., Wang Q., Xue J., Du S., Huang Z., Chai Z., Huang Q. Single-Atom-Thick Active Layers Realized in Nanolaminated $Ti_3(Al_xCu_{1-x})C_2$ and Its Artificial Enzyme Behavior. *ACS Nano*, 2019, **13**, no. 8: 9198–9205. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b03530>.
 44. Ding H., Li Y., Lu J., Luo K., Chen K., Li M., Persson P. O.Å., Hultman L., Eklund P., Du S., Huang Z., Chai Z., Wang H., Huang P., Huang Q. Synthesis of MAX phases Nb_2CuC and $Ti_2(Al_{0.1}Cu_{0.9})N$ by A-site replacement reaction in molten salts. *Materials Research Letters*, 2019, **7**, no. 12: 510–516. DOI: 10.1080/21663831.2019.1672822.
 45. Ivchenko V.I., Kosolapova T.Y. Conditions of Preparation of Ternary Ti-C-Al alloy Powders. *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 1975, **14**, no. 6: 431–433. <https://doi.org/10.1007/BF00823497>.
 46. Ivchenko V. I., Lesnaya M. I., Nemchenko V. F., Kosolapova T. Y. Preparartion and Some Properties of the Ternary Compound Ti_2AlN . *Soviet Powder Metall Met Ceram*, 1976, **15**, no. 4: 293–295. <https://doi.org/10.1007/BF01178200>.
 47. Ivchenko V. I., Lesnaya M. I., Nemchenko V. F., Kosolapova T. Y. Some Physical Properties of Ternary Compounds in the System Ti-Al-C. *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 1976, **15**, no. 5: 367–369. doi: 10.1007/bf00806472.
 48. Ivchenko V. I., Kosolapova T. Y. Abrasive Properties of the Ternary Compounds in the System Ti-Al-C and Ti-Al-N. *Soviet Powder Metall Met Ceram*, 1976, **15**, no. 8: 626–628. <https://doi.org/10.1007/BF01159451>.
 49. Nickl J. J., Schweitzer K. K., Luxenburg P. Gasphasenabscheidung im Systeme Ti-C-Si. *Journal of Less Common Metals*, 1972, **26**, no. 3: 335–353. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(72\)90083-5](https://doi.org/10.1016/0022-5088(72)90083-5).
 50. Gray V. Ti_3SiC_2 and Ti_3AlC_2 Single Crystal Elastic Shear Modulus: Investigation via Inelastic Neutron Scattering and Computer Simulation. Dissertation in fulfilment of the academic degree Doctor of Philosophy. Faculty of Engineering and Built Environment, University of Newcastle. 2013.
 51. Prikhna T.A., Dub S.N., Savchuk Ya.M., Petrusha I.A., Starostina A.V., Melnikov V.S., Kozyrev A.V., Nagorny P.A., Katrusha A.N., Firstov S.A., Ivanova I.I., Karpets M.V., Joulain A., Rabier J., Cabiocch T., Tolmacheva G.N., Schmidt Ch. Sintering of MAX materials. Abstracts for International Conference on Sintering, IX ISC-2009, September 7–11, 2009, Kiev, Ukraine.
 52. Starostina A.V., Prikhna T.A., Karpets M.V., Dub S.N., Chartier P., Cabiocch T., Sverdun V.B., Moshchil' V.E., Kozyrev A.V. Synthesis of ternary compounds of the Ti-Al-C system at high pressures and temperatures. *J. Superhard Mater*, 2011, **33**, no. 5: 307. <https://doi.org/10.3103/S1063457611050042>.
 53. Prikhna T. A., Starostina A. V., Petrusha I. A., Ivakhnenko S. A., Borimskii A. I., Filatov Yu. D., Loshak M. G., Serga M. A., Tkach V. N., Turkevich V. Z., Sverdun V. B., Klimenko S. A., Turkevich D. V., Dub S. N., Basyuk T. V., Karpets M. V., Moshchil' V. E., Kozyrev A. V., Il'nitskaya G. D., Kovylyayev V. V., Lizkendorf D., Cabiocch T., Chartier P. Studies of the oxidation stability, mechanical characteristics of materials based on MAX phases of the Ti–Al–(C, N) systems, and of the possibility of their use as tool bonds and materials for polishing. *Journal of Superhard Materials*, 2014, **36**, no. 1: 9–17. <https://doi.org/10.3103/S106345761401002X>.
 54. Prikhna T., Cabiocch T., Gawalek W., Ostash O., Lizkendorf D., Dub S., Loshak M., Sverdun V., Chartier P., Basyuk T., Moshchil V., Kozyrev A., Karpets M., Kovylyayev V., Starostina A., Turkevich D. Study of the thermal stability and mechanical characteristics of MAX phases of Ti-Al-C(N) system and their solid solutions. *Advances in Science and Technology*, 2014, **89**: 123–128. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AST.89.123>.
 55. Novikov M.V., Prikhna T.O., Kozyriev A.V., Starostina O.V., Sverdun V.B., Basiuk T.V., Moschil V.Ye., Serhiienko N.V., Cabiocch T., Chartier P. Process for the production of MAX-material. Ukrainian Patent 87477, February 10, 2014.
 56. Prikhna T.O., Novikov M.V., Kozyriev A.V., Moschil V.Ye., Basiuk T.V., Starostina O.V., Sverdun V.B., Serhiienko N.V., Cabiocch T., Chartier P. Process for compaction of ceramic materials based on MAX-phases under high pressure. Ukrainian Patent 91034, June 25, 2014.
 57. Novikov M.V., Prikhna T.O., Kozyrev A.V., Starostina O.V., Sverdun V.B., Basiuk T.V., Moschil V.Ye., Serhiienko N.V., Cabiocch' T., Chartier P. Process for the production of MAX-material based on tertiary titanium and aluminium car-

- bides. Ukrainian Patent 109174, July 27, 2015.
58. Ostash O.P., Prikhna T.O., Ivasyshyn A.D., Podhurska V.Ya., Basuk T.V., Vasyliiev O.D., Brodnikovskyy E.M. Material for manufacturing connection elements of the solid oxide fuel cells. Ukrainian Patent 111082, March 25, 2016.
 59. Ivasyshyn A., Ostash O., Prikhna T., Podhurska V., Basyuk T. Influence of Technological Media on the Mechanical and Physical Properties of Materials for Fuel Cells. *Materials Science*, 2015, **51**: 149–157. <https://doi.org/10.1007/s11003-015-9822-z>.
 60. Ivasyshyn A., Ostash O., Prikhna T., Podhurska V., Basyuk T. Oxidation Resistance of Materials Based on Ti_3AlC_2 Nanolaminate at 600 °C in Air. *Nanoscale Research Letters*, 2016, **11**: 358. <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1571-x>.
 61. Ivasyshyn A.D., Ostash O.P., Prikhna T.O., Podhurska V.Y., Basyuk T.V. () Oxidation Resistance of Materials Based on Ti_3AlC_2 Nanolaminate at 6°C in Air. *Springer Proceedings in Physics*, 2016, **183**: 551–557. https://doi.org/10.1007/978-3-319-30737-4_45.
 62. Podhurska V., Vasylyiv B., Ivasyshyn A., Ostash O., Vasylyev O., Prikhna T., Sverdun V., Brodnikovskyy Y. Behaviour of Solid Oxide Fuel Cell Materials in Technological Environments. *French-Ukrainian Journal of Chemistry*, 2018, **6**: 115. <https://doi.org/10.17721/fujcV6I1P115-127>.
 63. Vovk R.V., Khadzhai G.Ya., Prikhna T.A., Gevorkyan E.S., Kislitsa M.V., Soloviev A.L., Goulatis I.L., Chroneos A. Charge and heat transfer of the Ti_3AlC_2 MAX phase. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2018, no. 29: 11478–11481. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9242-6>.
 64. Prikhna T., Ostash O., Sverdun V., Karpets M., Zimych T., Ivasyshin A., Cabioch T., Chartier P., Dub S., Javorska L., Podgurska V., Figel P., Cyboron J., Moshchil V., Kovylaev V., Ponomaryov S., Romaka V., Serbenyuk T., Starostina A. Presence of oxygen in Ti-Al-C MAX phases-based materials and their stability in oxidizing environment at elevated temperatures. *Acta Physica Polonica A*. 2018, **133**, no. 4: 789–793. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.133.789>.
 65. Boyko Yu.I., Bogdanov V.V., Vovk R.V., Gevorkyan E.S., Kolesnichenko V.A., Korshak V.F., Prikhna T.A. Thermal and crack resistance of ceramics based on the MAX phase Ti_3AlC_2 . *Funct. Mater.* 2018, 25, (4): 708–712. <https://doi.org/10.15407/fm25.04.708>.
 66. Prikhna T.O., Podhurska V.Ya., Ostash O.P., Vasylyiv B.D., Sverdun V.B., Karpets M.V., Serbenyuk T.B. Influence of the technology of production of composites based on the max phases of titanium on the process of wear in contact with copper. Part 1. Two-stage technology. *Materials Science*, 2019, **54**, no. 4: 589–595. <https://doi.org/10.1007/s11003-019-00222-1>.
 67. Prikhna T.O., Podhurska V.Ya., Ostash O.P., Vasylyiv B.D., Sverdun V.B., Karpets M.V., Serbenyuk T.B. Influence of the Technology of Production of Composites Based on the MAX Phases of Titanium on the Process of Wear in Contact with Copper. Part 2. Single-Stage Technology. *Materials Science*, Vol. 55, No. 1, July 2019. P. 1–8. <https://doi.org/10.1007/s11003-019-00222-1>.
 68. Gogotsi G.A., Galenko V.I., Prikhna T.A. Local fracture of nanolaminates: edge chipping test. *Strength of Materials*, 2020, **52**, no. 3: 381–385. <https://doi.org/10.1007/s11223-020-00188-5>.
 69. Karpinos B. S., Kulish V. M., Prikhna T. O. Thermostressed state of a nozzle vane from max phase ceramics. *Strength of Materials*, 2020, **52**, no. 5: 738–745. <https://doi.org/10.1007/s11223-020-00227-1>.
 70. Kuprin A.S., Prikhna T.A., Reshetnyak E.N., Bortnitskaya M.A., Kolodiy I.V., Belous V.A., Dub S.N., Ilchenko A.V., Sverdun V.B. Coating Deposition by Ion-plasma Sputtering of MAX Phase Ti_2AlC Target. *Journal of nano- and electronic physics*, 2020, **12**, no 5: 05011(6pp). DOI: 10.21272/jnep.12(5).05011.
 71. Ostash O.P., Prikhna T.O., Kuprin O.S., Podhurska V.Ya., Sverdun V.B., Vasylyiv B.D. Method of making thin-walled connecting cells of solid oxide fuel cells. Ukrainian Patent 121831, July 27, 2020.
 72. Dub S. N., Tyurin A. I., Prikhna T. A. Creep and viscoelasticity of Ti_3AlC_2 MAX-phase at room temperature. *Journal of Superhard Materials*, 2020, **42**, no. 5: 12–22. <https://doi.org/10.3103/S1063457620050147>.
 73. Kirian I.M., Voynash V.Z., Lakhnik A.M., Marunyak A.V., Kochelab Ye.V., Rud A.D. Synthesis of Ti_3AlC_2 MAX-Phase with Different Content of B_2O_3 Additives, *Metallophysics and Advanced Technologies*, 2019, **41**, no. 10: 1273–1281. <https://doi.org/10.15407/mfint.41.10.1273>.
 74. Naguib M., Kurtoglu M., Presser V., Lu J., Niu J., Heon M., Hultman L., Gogotsi Y., Barsoum M.W. Two-Dimensional Nanocrystals Produced by Exfoliation of Ti_3AlC_2 . *Advanced Materials*, 2011, **23**, no. 37: 4248–4253. <https://doi.org/10.1002/adma.201102306>.
 75. Naguib M., Mashtalir O., Carle J., Presser V., Lu J., Hultman L., Gogotsi Y., Barsoum M.W. Two-dimensional transition metal carbides. *ACS Nano*. 2012, **6**, no. 2: 1322–1331. DOI: 10.1021/nn204153h.
 76. Naguib M., Halim J., Lu J., Cook K.M., Hultman L., Gogotsi Yu., Barsoum M.W. New Two-Dimensional Niobium and Vanadium Carbides as Promising Materials for Li-Ion Batteries. *J. Am. Chem. Soc.* 2013, **135**: 15966–15969. doi.org/10.1021/ja405735d.
 77. Naguib M., Mochalin V.N., Barsoum M.W., Gogotsi Yu. 25th Anniversary Article: MXenes: A New Family of Two-

- Dimensional Materials. *Adv. Mater.* 2014, **26**: 992–1005. DOI: 10.1002/adma.201304138.
78. Li Z., Wang L., Sun D., Zhang Y., Liu B., Hu Q., Zhou A. Synthesis and thermal stability of two-dimensional carbide MXene Ti_3C_2 . *Materials Science and Engineering: B*, 2015, **191**: 33–40. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2014.10.009>.
 79. Sun D., Wang M., Li Z., Fan G., Fan L.-Z., Zhou A. Two-dimensional Ti_3C_2 as anode material for Li-ion batteries. *Electrochemistry Communications*, 2014, **47**: 80–83. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2014.07.026>.
 80. Ghidui M., Lukatskaya M., Zhao M.-Q., Gogotsi Yu., Barsoum M.W. Conductive two-dimensional titanium carbide ‘clay’ with high volumetric capacitance. *Nature*, 2014, **516**: 78–81. <https://doi.org/10.1038/nature13970>.
 81. Halim J., Lukatskaya M.R., Cook K.M., Lu J., Smith C.R., Näslund L.-Å., May S.J., Hultman L., Gogotsi Yu., Eklund P., Barsoum M.W. Transparent Conductive Two-Dimensional Titanium Carbide Epitaxial Thin Films. *Chem. Mater.* 2014, **26**, no. 7: 2374–2381. <https://doi.org/10.1021/cm500641a>.
 82. Ghidui M., Naguib M., Shi C., Mashtalir O., Pan L.M., Zhang B., Yang J., Gogotsi Y., Billinge S.J.L., Barsoum M.W. Synthesis and characterization of two-dimensional Nb_4C_3 (MXene). *Chem. Commun.* 2014, **50**: 9517–9520. <https://doi.org/10.1039/C4CC03366C>.
 83. Karlsson L.H., Birch J., Halim J., Barsoum M.W., P. Persson O.Å. Atomically Resolved Structural and Chemical Investigation of Single MXene Sheets. *Nano Lett.* 2015, **15**, no. 8: 4955–4960. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b00737>.
 84. Naguib M., Unocic R.R., Armstrong B.L., Nanda J. Large-scale delamination of multi-layers transition metal carbides and carbonitrides “MXenes”. *Dalton Trans.* 2015, **44**: 9353–9358. <https://doi.org/10.1039/C5DT01247C>.
 85. Wang L., Zhang H., Wang B., Shen C., Zhang C., Hu Q., Zhou A., Liu B. Synthesis and electrochemical performance of $Ti_3C_2T_x$ with hydrothermal process. *Electron. Mater. Lett.* 2016, **12**: 702–710. <https://doi.org/10.1007/s13391-016-6088-z>.
 86. Sun W., Shah S.A., Chen Y., Tan Z., Gao H., Habib T., Radovic M., Green M.J. Electrochemical etching of Ti_2AlC to Ti_2CT_x (MXene) in low-concentration hydrochloric acid solution. *J. Mater. Chem. A*, 2017, **5**: 21663–21668. <https://doi.org/10.1039/C7TA05574A>.
 87. Anasori B., Gogotsi Y. 2D Metal Carbides and Nitrides (MXenes). Springer, Cham, Switzerland 2019. ISBN: 978-3-030-19025-5. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-19026-2>.
 88. Chen X., Zhao Y., Li L., Wang Y., Wang J., Xiong J., Du S., Zhang P., Shi X., Yu J. MXene/Polymer Nanocomposites: Preparation, Properties, and Applications. *Polymer Reviews*, 2021, **61**, no. 1: 80–115. DOI: 10.1080/15583724.2020.1729179.
 89. Kausar A. Polymer/MXene nanocomposite—a new age for advanced materials. *Polymer-Plastics Technology and Materials*, 2021, **60**, no. 13: 1377–1392. DOI: 10.1080/25740881.2021.1906901.
 90. Sreenilayam S.P., Ahad I.U.I., Nicolosi V., Brabazon D. MXene materials based printed flexible devices for healthcare, biomedical and energy storage applications. *Materials Today*, 2021, **43**: 99–131. <https://doi.org/10.1016/j.mat-tod.2020.10.025>.
 91. Naguib M., Barsoum M.W., Gogotsi Yu. Ten Years of Progress in the Synthesis and Development of MXenes. *Adv. Mater.* 2021, **33**, no. 39: 2103393. DOI: 10.1002/adma.202103393.
 92. Abdolhosseinzadeh S., Jiang X., Zhang H., Qiu J., Zhang C. (John). Perspectives on solution processing of two-dimensional MXenes. *Materials Today*, 2021, **48**: 214–240. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2021.02.010>.
 93. Gogotsi Y., Huang Q. MXenes: Two-Dimensional Building Blocks for Future Materials and Devices. *ACS Nano*, 2021, **15**, no. 4: 5775–5780. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.1c03161>.
 94. Zhang X., Xu J., Wang H., Zhang J., Yan H., Pan B., Zhou J., Xie Y. Ultrathin Nanosheets of MAX Phases with Enhanced Thermal and Mechanical Properties in Polymeric Compositions: $Ti_3Si_{0.75}Al_{0.25}C_2$. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, **52**: 4361–4365. DOI: 10.1002/anie.201300285.
 95. Derradji M., Henniche A., Wang J., Dayo A.Q., Ouyang J.-hu, Liu W.-bin, Medjahed A. High Performance Nanocomposites from Ti_3SiC_2 MAX Phase and Phthalonitrile Resin. *Polymer Composites*, 2018, **39**, no. 10: 3705–3711. <https://doi.org/10.1002/pc.24401>.
 96. Henniche A., Derradji M., Wang J., Liu W.-bin, Ouyang J.-hu, Medjahed A. High-performance polymeric nanocomposites from phthalonitrile resin and silane surface-modified Ti_3AlC_2 MAX phase. *High Performance Polymers*, 2018, **30**, no. 4: 427–436. <https://doi.org/10.1177/0954008317699678>.
 97. Derradji M., Trache D., Henniche A., Zegaoui A., Medjahed A., Tarchoun A.F., Belgacemi R. On the preparation and properties investigations of highly performant MXene ($Ti_3C_2(OH)_2$) nanosheets-reinforced phthalonitrile nanocomposites. *Advanced Composites Letters*, 2019, **28**: 1–6. DOI: 10.1177/2633366X19890621.
 98. Ting R.Y., Keller T.M., Price T.R., Poranski C.F. Characterization of the Cure of Diether-Linked Phthalonitrile Resins, Chapter 26. In book: *Cyclopolymerization and Polymers with Chain-Ring Structures*. Eds.: G.B. Butler, J.E. Kresta. Am. Chem. Soc. Symp. Ser., 1982, **195**: 337–350. ISBN: 9780841207318. DOI: 10.1021/bk-1982-0195.ch026.
 99. Keller T.M. Phthalonitrile-based high temperature resin. *J. Polym. Sci.: Part A Polym. Chem.*, 1988, **26**, no.12: 3199–3212. <https://doi.org/10.1002/pola.1988.080261207>.

100. Sastri S.B., Keller T.M. Phthalonitrile polymers: Cure behavior and properties. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 2000, **37**, no. 13: 2105–2111. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0518\(19990701\)37:13<2105::AID-POLA25>3.0.CO;2-A](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0518(19990701)37:13<2105::AID-POLA25>3.0.CO;2-A).
101. Derradji M., Ramdani N., Gong L.D., Wang J., Xu X.D., Lin Z.W., Henniche A., Liu W.B. Mechanical, thermal, and UV-shielding behavior of silane surface modified ZnO-reinforced phthalonitrile nanocomposites. *Polym. Adv. Technol.*, 2016, **27**, no. 7: 882–888. <https://doi.org/10.1002/pat.3744>.
102. Derradji M., Ramdani N., Zhang T., Wang J., Gong L.D., Xu X.D., Lin Z.W., Henniche A., Rahoma H.K.S., Liu W.B. Effect of silane surface modified titania nanoparticles on the thermal, mechanical, and corrosion protective properties of a bisphenol-A based phthalonitrile resin. *Prog. Org. Coat.*, 2016, **90**: 34–43. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.09.021>.
103. Sastri S.B., Armistead J.P., Keller T.M. Phthalonitrile-carbon fiber composites. *Polym. Compos.*, 1996, **17**, no. 6: 816–822. <https://doi.org/10.1002/pc.10674>.
104. Sastri S.B., Armistead J.P., Keller T.M. Phthalonitrile-glass fabric composites. *Polym. Compos.*, 1997, **18**, no. 1: 48–54. <https://doi.org/10.1002/pc.10260>.
105. Keller T.M., Dominguez D.D. High temperature resorcinol-based phthalonitrile polymer. *Polymer*, 2005, **46**, no. 13: 4614–4618. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.03.068>.
106. Zhang T., Wang J., Derradji M., Ramdani N., Wang H., Lin Z.W., Liu W.B., Synthesis, curing kinetics and thermal properties of a novel self-promoted fluorene-based bisphthalonitrile monomer. *Thermochim. Acta.*, 2015, **602**: 22–29. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2015.01.005>.
107. Lee H., Neville K. Handbook of Epoxy Resins. New York: McGraw-Hill, 1967: 960. ISBN 978-0070369979.
108. Handbook of Benzoxazine Resins / Eds Hatsuo Ishida and Tarek Agag. Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 2011: 661. ISBN 9780444537904.
109. Laskoski M., Neal A., Schear M.B., Keller T.M., Ricks-Laskoski H.L., Saab A.P. Oligomeric aliphatic–aromatic ether containing phthalonitrile resins. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2015, **53**, no. 18: 2186–2191. <https://doi.org/10.1002/pola.27659>.
110. Laskoski M., Schear M.B., Neal A., Dominguez D.D., Ricks-Laskoski H.L., Hervey J. Improved synthesis and properties of aryl ether-based oligomeric phthalonitrile resins and polymers. *Polymer*, 2015, **67**: 185–191. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.04.071>.
111. Bershtein V., Fainleib A., Yakushev P., Kirilenko D., Gusakova K., Markina D., Melnychuk O., Ryzhov V. High temperature phthalonitrile nanocomposites with silicon-based nanoparticles of different nature and surface modification: structure, dynamics, properties. *Polymer*, 2019, **165**: 39–54. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.01.020>.
112. Bershtein V., Fainleib A., Yakushev P., Kirilenko D., Gusakova K., Markina D., Melnychuk O., Ryzhov V. High-temperature hybrid phthalonitrile / amino-MMT nanocomposites: synthesis, structure, properties. *eXPRESS Polym. Lett.*, 2019, **13**, no. 7: 656–672. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2019.55>.
113. Bershtein V.A., Fainleib A.M., Yakushev P.N., Kirilenko D.A., Melnychuk O.G. Super-heat-resistant polymer nanocomposites on the base of heterocyclic networks: structure and properties. *Physics of the Solid State*, 2019, **61**, no. 8: 1494–1501. <https://doi.org/10.1134/S1063783419080080>.
114. Fainleib A. Heat-resistant polymer composite materials on a base of heterocyclic matrices. *Polymer Journal (Ukraine)*, 2020, **42**, no. 2: 71–84. <https://doi.org/10.15407/polymerj.42.02.071>.
115. Derradji M., Ramdani N., Zhang T., Wang J., Feng T.T., Wang H., Liu W.B. Mechanical and thermal properties of phthalonitrile resin reinforced with silicon carbide particles. *Mater. Des.*, 2015, **71**: 48–55. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.02.001>.
116. Derradji M., Ramdani N., Zhang T., Wang J., Lin Z.W., Yang M., Xu X.D., Liu W.B. High thermal and thermomechanical properties obtained by reinforcing a bisphenol-A based phthalonitrile resin with silicon nitride nanoparticles. *Mater. Lett.*, 2015, **149**: 81–84. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.02.122>.
117. Derradji M., Ramdani N., Zhang T., Wang J., Gong L.D., Xu X.D., Lin Z.W., Henniche A., Rahoma H.K.S., Liu W.B. Thermal and mechanical properties enhancements obtained by reinforcing a bisphenol-a based phthalonitrile resin with silane surface-modified alumina nanoparticles/ *Polym. Compos.*, 2015, **38**, no. 8: 1549–1558. <https://doi.org/10.1002/pc.23722>.
118. Shan S., Chen X., Xi Z., Yu X., Qu X., Zhang Q. The effect of nitrile-functionalized nano-aluminum oxide on the thermomechanical properties and toughness of phthalonitrile resin. *High Perform. Polym.*, 2017, **29**: 113–123. <https://doi.org/10.1177/0954008316631593>.
119. Derradji M., Feng T., Wang H., Ramdani N., Zhang T., Wang J., Henniche A., Liu W.B. New oligomeric containing aliphatic moiety phthalonitrile resins: their mechanical and thermal properties in presence of silane surface-modified zirconia nanoparticles. *Iran. Polym. J.*, 2016, **25**, no. 6: 503–514. <https://doi.org/10.1007/s13726-016-0442-8>.
120. Derradji M., Wang J., Liu W.B. High performance ceramic-based phthalonitrile micro and nanocomposites. *Mater.*

- Lett., 2016, **182**: 380–385. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.06.110>.
121. *Kajohnchaiyagual J., Jubsilp C., Dueramae I., Rimdusit S.* Thermal and mechanical properties enhancement obtained in highly filled alumina-polybenzoxazine composites. *Polym. Compos.*, 2014, **35**, no. 11: 2269–2279. <https://doi.org/10.1002/pc.22892>.
 122. *Barsoum M.W., El-Raghy T.J.* Synthesis and Characterization of a Remarkable Ceramic: Ti_3SiC_2 . *Americ. Ceram. Soc.*, 1996, **79**, no. 7: 1953–1956. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1996.tb08018.x>.
 123. *Mahesh K.V., Balanand S., Raimond R., Mohamed A.P., Ananthakumar S.* Polyaryletherketone polymer nanocomposite engineered with nanolaminated Ti_3SiC_2 ceramic fillers. *Mater. Des.*, 2014, **63**: 360–367. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.06.034>.
 124. *Vaisakh S.S., Mahesh K.V., Balanand S., Metz R., Hassanzadeh M., Ananthakumar S.* MAX phase ternary carbide derived 2-D ceramic nanostructures [CDCN] as chemically interactive functional fillers for damage tolerant epoxy polymer nanocomposites. *RSC Adv.*, 2015, **5**, 16521–16531. <https://doi.org/10.1039/C4RA16518G>.
 125. *Johnson R.R.*, «Tribology Of Novel Multifunctional MAX Phase Composites» (2014). Theses and Dissertations. 1668. <https://commons.und.edu/theses/1668>.
 126. *Gupta S., Riyad M. F., Ghosh S., Dunnigan R.* Novel solid-lubricant materials for multifunctional applications. *SPE Plastics Research Online's*, 2016. DOI: 10.2417/spepro.006444.
 127. *Gupta S., Riyad M.F.* Synthesis and tribological behavior of novel UHMWPE- Ti_3SiC_2 composites. *Polym Compos.*, 2018, **39**, no.1: 254–262. <https://doi.org/10.1002/pc.23925>.
 128. *Ghosh S. K.*. On The Of Novel Multifunctional Max Reinforced Polymers (MRPS) Matrix Composites (2016) .Theses and Dissertations. 2019. <https://commons.und.edu/theses/2019>.
 129. *Hall K., Dey M., Matzke C., Gupta S.* Synthesis and characterization of novel polymer matrix composites reinforced with max phases (Ti_3SiC_2 , Ti_3AlC_2 , and Cr_2AlC) or MoAlB by fused deposition modeling. *International Journal of Ceramic Engineering & Science*. 2019, **1**, no. 3: 144–154. <https://doi.org/10.1002/ces2.10020>.
 130. *Huang Z., Wang S., Kota S., Pan Q., Barsoum M.W., Li C.Y.* Structure and crystallization behavior of poly(ethylene oxide)/ $Ti_3C_2T_x$ MXene nanocomposites. *Polymer*, 2016, **102**: 119–126 <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.09.011>.
 131. *Zou Y., Fang L., Chen T., Sun M., Lu C., Xu Z.* Near-Infrared Light and Solar Light Activated Self-Healing Epoxy Coating having Enhanced Properties Using MXene Flakes as Multifunctional Fillers. *Polymers*, 2018, **10**, no. 5: 474. DOI: 10.3390/polym10050474.
 132. *Chen X., Zhao Y., Li L., Wang Y., Wang J., Xiong J., Du S., Zhang P., Shi X., Yu J.* MXene/Polymer Nanocomposites: Preparation, Properties, and Applications. *Polymer Reviews*, 2021, **61**, no. 1: 80–115. DOI: 10.1080/15583724.2020.1729179.
 133. *Gao L., Li C., Huang W., Mei S., Lin H., Ou Q., Zhang Y., Guo J., Zhang F., Xu S., Zhang H.* MXene/Polymer Membranes: Synthesis, Properties, and Emerging Applications. *Chem. Mater.* 2020, **32**: 1703–1747. <https://dx.doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b04408>.
 134. *Khan R., Andreescu S.* MXenes-Based Bioanalytical Sensors: Design, Characterization, and Applications. *Sensors*, 2020, **20**, no. 18: 5434; doi:10.3390/s20185434.
 135. *Sun R., Zhang H.-B., Liu J., Xie X., Yang R., Li, Y., Hong S., Yu Z.-Z.* Highly Conductive Transition Metal Carbide/Carbonitride (MXene)@polystyrene Nanocomposites Fabricated by Electrostatic Assembly for Highly Efficient Electromagnetic Interference Shielding. *Adv. Funct. Mater.* 2017, **27**: 1702807. <https://doi.org/10.1002/adfm.201702807>.
 136. *Zhang Y.Z., Lee K.H., Anjum D.H., Sougrat R., Jiang Q., Kim H., Alshareef H.N.* MXenes stretch hydrogel sensor performance to new limits. *Sci. Adv.* 2018, **4**, No. eaat0098. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aat0098>.
 137. *Boota M., Anasori B., Voigt C., Zhao M.Q., Barsoum M.W., Gogotsi Y.* Pseudocapacitive Electrodes Produced by Oxidant-Free Polymerization of Pyrrole between the Layers of 2D Titanium Carbide (MXene). *Adv. Mater.* 2016, **28**: 1517–1522. <https://doi.org/10.1002/adma.201504705>.
 138. *Qin L., Tao Q., Liu X., Fahlman M., Halim J., Persson P.O.Å., Rosen J., Zhang F.* Polymer-MXene composite films formed by MXene-facilitated electrochemical polymerization for flexible solid-state microsupercapacitors. *Nano Energy* 2019, **60**: 734–742. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.04.002>.
 139. *Qin L., Tao Q., El Ghazaly A., Fernandez-Rodriguez J., Persson P.O.Å., Rosen J., Zhang F.* High-Performance Ultrathin Flexible Solid-State Supercapacitors Based on Solution Processable $Mo_{1.33}C$ MXene and PEDOT:PSS. *Adv. Funct. Mater.* 2018, **28**: 1703808. <https://doi.org/10.1002/adfm.201703808>.
 140. *Zhou Z., Liu J., Zhang X., Tian D., Zhan Z., Lu C.* Ultrathin MXene/Calcium Alginate Aerogel Film for High-Performance Electromagnetic Interference Shielding. *Adv. Mater. Interfaces* 2019, **6**: 1802040. <https://doi.org/10.1002/admi.201802040>.
 141. *Wang Q.-W., Zhang H.-B., Liu J., Zhao S., Xie X., Liu L., Yang R., Koratkar N., Yu Z.-Z.* Multifunctional and Water-Resistant MXene-Decorated Polyester Textiles with Outstanding Electromagnetic Interference Shielding and Joule

- Heating Performances. *Adv. Funct. Mater.* 2019, **29**: 1806819. <https://doi.org/10.1002/adfm.201806819>.
142. Cao W.T., Chen F.F., Zhu Y.J., Zhang Y.G., Jiang Y.Y., Ma M.G., Chen F. Binary Strengthening and Toughening of MXene/Cellulose Nanofiber Composite Paper with Nacre-Inspired Structure and Superior Electromagnetic Interference Shielding Properties. *ACS Nano* 2018, **12**: 4583–4593. <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b00997>.
143. Jiang C., Wu C., Li X., Yao Y., Lan L., Zhao F., Ye Z., Ying Y., Ping J. All-electrospun flexible triboelectric nanogenerator based on metallic MXene nanosheets. *Nano Energy* 2019, **59**: 268–276. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.02.052>.

Received 12.04.2022

K.O. Ivanenko,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02155, Ukraine,
e-mail: k_ivanenko@i.ua

O.M. Fainleib,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02155, Ukraine,
e-mail: fainleib@i.ua

MAX PHASE (MXENE) IN POLYMER MATERIALS

This article is a review of the $M_{n+1}AX_n$ phases (“MAX phases”, where $n = 1, 2$ or 3), their MXene derivatives and the reinforcement of polymers with these materials. The MAX phases are a class of hexagonal-structure ternary carbides and nitrides (“X”) of the transition metal (“M”) and the A-group element. The unique combination of chemical, physical, electrical and mechanical properties that combine the characteristics of metals and ceramics is of interest to researchers in the MAX phases. For example, MAX phases are typically resistant to oxidation and corrosion, elastic, but at the same time, they have high thermal and electrical conductivity and are machinable. These properties stem from an inherently nanolaminated crystal structure, with $M_{n+1}X_n$ slabs intercalated with pure A-element layers. To date, more than 150 MAX phases have been synthesized. In 2011, a new family of 2D materials, called MXene, was synthesized, emphasizing the connection with the MAX phases and their dimension. Several approaches to the synthesis of MXene have been developed, including selective etching in a mixture of fluoride salts and various acids, non-aqueous etching solutions, halogens and molten salts, which allows the synthesis of new materials with better control over the chemical composition of their surface. The use of MAX phases and MXene for polymer reinforcement increases their thermal, electrical and mechanical properties. Thus, the addition of fillers increases the glass transition temperature by an average of 10%, bending strength by 30%, compressive strength by 70%, tensile strength up to 200%, microhardness by 40%, reduces friction coefficient and makes the composite material self-lubricating, and 1 % wt. MAX phases increases thermal conductivity by 23%, Young’s modulus increases. The use of composites as components of sensors, electromagnetic protection, wearable technologies, in current sources, in aerospace and military applications, etc. are proposed.

Key words: MAX phase, MXene, nanolaminate, oxygen-free ceramics, polymer, composite material, nanocomposite.