

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«КАБАРДИНО-БАЛКАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
АГРАРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. В.М. КОКОВА»

На правах рукописи

Жирикова Заира Муссавна

**ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА
СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ**

02.00.06 – высокомолекулярные соединения

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата

физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук,
профессор В.З. Алоев

Нальчик – 2018 г.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИМЕР/УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ (НАНОВОЛОКНА) (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)	9
1.1. Особенности структуры полимерных нанокomпозитов, наполненных углеродными нанотрубками/нановолокнами.....	9
1.2. Взаимосвязь механических свойств и молекулярных характеристик в наполненных полимерных композитах.....	20
Выводы к главе 1.....	39
ГЛАВА 2. МЕТОДЫ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	41
2.1.Объекты исследования.....	41
2.1.1. Методы приготовления образцов.....	43
2.2. Методы исследования.....	44
2.2.1. Растровая электронная микроскопия.....	44
2.2.2. Испытания на одноосное растяжение.....	45
2.2.3. Ударные испытания по методу Шарпи.....	45
2.2.4. Испытания на микротвердость.....	47
2.2. 5. Измерения линейного коэффициента теплового расширения.....	47
2.2.6. Измерения дифференциальной сканирующей калориметрии..	48
2.2.7. Измерения показателя текучести расплава.....	49
2.3. Статистическая обработка экспериментальных данных.....	50
Выводы к главе 2.....	51
ГЛАВА 3. СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ, НАПОЛНЕННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ (НАНОВОЛОКНАМИ)	53
Выводы к главе 3.....	77
ГЛАВА 4. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ	

ПОЛИМЕР / УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ	79
4.1. Степень усиления.....	79
4.2. Процесс текучести.....	94
4.3. Поведение нанокомпозитов при ударном нагружении	101
4.4. Исследования микротвердости	104
4.5. Структурная релаксация.....	109
Выводы к главе 4.....	114
ГЛАВА 5. ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНО- КОМПОЗИТОВ ПОЛИМЕР/УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ	116
5.1. Тепловое расширение.....	116
5.2. Кристаллизация полимерной матрицы нанокомпозитов ПП/УНТ.....	120
5.3. Вязкость расплава.....	125
5.4. Возможности реализации потенциала нанонаполнителей раз- ных типов в полимерных нанокомпозитах.....	131
Выводы к главе 5.....	135
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	137
ЛИТЕРАТУРА	139

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Полимерные нанокомпозиты, наполненные анизотропными нанонаполнителями (углеродными нанотрубками, графеном и т.д, другими словами, 1D- и 2D- нанонаполнителями) считаются наиболее перспективными наноматериалами в разных областях практического применения. В настоящее время изготовлено очень большое количество указанных нанокомпозитов на основе полимеров самых разных видов. Однако, теоретические разработки заметно отстают от экспериментальных. Для описания и прогнозирования различных свойств полимерных нанокомпозитов в настоящее время используется правило смесей и микромеханические модели, разработанный на базе этого правила. Практически полностью отсутствуют структурные трактовки свойства нанокомпозитов, хотя известно, что, структура нанонаполнителя в полимерной матрице является параметром, контролирующим свойства нанокомпозита в целом. Всё сказанное выше указывает на необходимость подробных и физически строгих методов структурного анализа нанокомпозитов и получения соотношений структура-свойства, особенно для рассматриваемого класса нанокомпозитов.

Цель работы состоит в применении современных физических концепций (скейлинга, фрактального анализа, теории перколяции) и методик эксперимента для комплексного изучения структуры (особенно наполнителя), определяемых этой структурой свойств и перспектив использования нанокомпозитов полимер/1D- нанонаполнитель в различных практических приложениях. Для реализации указанной цели следует решить комплекс задач, основными из которых являются:

- моделирование процессов агрегации 1D- нанонаполнителя с учетом его специфических свойств, а именно, низкого поперечного модуля упругости и больших значений анизотропии;
- теоретическая трактовка уровня межфазных взаимодействий на границе раздела полимерная матрица- нанонаполнитель с учетом эффекта наноадгезии;
- описание механических свойств (в частности, степень усиления) исследуемых нанокомпозитов в рамках фрактальной и перколяционной моделей;

- моделирование теплофизических характеристик нанокомпозитов полимер/1D-нано наполнитель с использованием современных физических представлений;
- предсказанием предельных показателей используемых наноматериалов.

Научная новизна настоящей диссертации заключается в следующих постулатах. Впервые рассмотрена специфическая количественная модель процесса агрегации углеродных нанотрубок, а именно, формирование кольцеобразных структур 1D- нано наполнителя в полимерной матрице, исследован их эффект для свойств нанокомпозитов. Предложена количественная трактовка межфазных взаимодействий и определено их влияние на механические свойства (например, степени усиления). Также впервые продемонстрировано влияние видоизменения структуры полимерной матрицы на свойства рассматриваемых наноматериалов. Предложена принципиально новая двухэтапный модель процесса агрегации 1D-нано наполнителя. Процессы кристаллизации полимерной матрицей исследуемых нанокомпозитов описаны в рамках структурной (фрактальной) модели. Также фрактальная модель использована для описания эффекта уменьшения вязкости расплава при повышении концентрации углеродных нанотрубок для рассматриваемых наноматериалов.

Практическая ценность работы. Подтверждена возможность предсказаний жесткости рассматриваемых нанокомпозитов с использованием скейлингового подхода, которая также допускает прогнозирование текущих упругих свойств этих нанокомпозитов. В рамках теории перколяции предложена методика оценки максимальных (предельных) показателей нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки. Показано, что процесс диспергирования углеродных нанотрубок обработкой ультразвуком может быть эффективным только в конечном интервале содержания нано наполнителя. Предложен способ контроля вязкости расплава нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки вариацией структуры нано наполнителя, что позволяет применение для их получения стандартного оборудования, предназначенного для переработки полимеров.

Методы диссертационного исследования. С целью получения количественных соотношениях между молекулярными показателями, надмолекулярными

ми характеристиками и свойствами нанокompозитов полимер углеродные нанотрубки применялись высокоточные методики эксперимента и современные теории физики полимеров (кластерная модель структуры аморфного состояния полимеров, теория фракталов, скейлинговый подход, перколяционная концепция).

Основные положения, выносимые на защиту:

- модель агрегации углеродных нанотрубок (образования кольцеобразных формирований) в полимерной матрице ее воздействия на характеристики нанокompозитов;
- потенциал нанонаполнителя в увеличении упругости нанокompозитов;
- двухуровневая модель агрегации углеродных нанотрубок (нановолокон) в полимерных нанокompозитах;
- скейлинговая и перколяционные модели усиления полимерных нанокompозитов, наполненных углеродными нанотрубками;
- фрактальная модель микротвердости наноматериалов, наполненных углеродными нанотрубками (нановолокнами);
- структурная (фрактальная) концепция для описания реологии расплавов рассматриваемых нанокompозитов.

Обоснованность и достоверность полученных в работе данных подтверждается применением высокоточных приборов для эксперимента и хорошо апробированных математических методик; соответствием экспериментальных данных и модельных (теоретических) расчетов.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были доложены на следующих конференциях:

- VII Международной научно – практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы» (Нальчик, 2011);
- Международной заочной научно – практической конференции «Наука сегодня: теоретические аспекты и практика применения» (Тамбов, 2011);
- XI Международной научно – технической конференции «Эффективные строительные конструкции. Теория и практика» (Пенза, 2011);

- XV Международной научно – технической конференции «Современные технологии в машиностроении» (Пенза, 2011);
- 6-ая международная конференция по полимерам и композитам (Искья, Италия, 2012);
- 32 – й Международной конференции «Композиционные материалы в промышленности» (Ялта, 2012);
- первом Международном междисциплинарном симпозиуме «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы» (Нальчик – Лоо, 2012);
- пятой Всероссийской конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективные инновационные проекты молодых ученых» (Нальчик, 2015);
- IX Всероссийской научно - практической конференции молодых ученых «Наука и устойчивое развитие» (Нальчик. 2015);
- международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспектива-2016» (Нальчик. 2016);
- XII Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы» (Нальчик, 2016).

Личный вклад автора. Диссертация представляет собой итог самостоятельной работы автора. Автору принадлежит выбор направления работ, постановка задачи, методов и объектов исследования, трактовка и обобщение полученных результатов. Соавторы работ участвовали в обсуждении полученных результатов.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 26 печатных работ, из которых 11 статей, в рецензируемых научных изданиях (из перечня ВАК).

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из обзора литературы, экспериментальной части, четырех глав собственных исследований, выводов и списка цитируемой литературы из 165 наименований отечественных и зарубежных авторов. Работа изложена на 156 страницах машинописного текста, содержит 60 рисунков и 9 таблиц.

Глава 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИМЕР/УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)

1.1. Особенности структуры полимерных нанокомпозигов, наполненных углеродными нанотрубками

Многокомпонентные (и в частности, двухкомпонентные) структуры, состоящие из полимерной основы и усиливающего нанонаполнителя, обладающего очень большой удельной поверхностью, называют полимерными нанокомпозитами [1,2]. Как отмечалось выше, такие наноструктурированные материалы имеют большие перспективы в ряде практических приложений.

Такие предсказания дает большое число теорий и эта проблема будет исследована далее [3]. В этом аспекте большое внимание уделяется нанокомпозитам, имеющим полимерную матрицу и наполненными углеродными нанотрубками (УНТ) и нановолокнами (УНВ) [4,5], что вызвало прогрессирующий рост публикаций на эту тему. Применяемые в настоящее время теоретические концепции предполагают увеличение жесткости нанокомпозита относительно такого же свойства для исходного полимера более чем на порядок величины в предположении содержания углеродных нанотрубок всего на 1 масс. %, модуля упругости УНТ (УНВ) ~ 1 ТПа и их длине примерно 10 мкм [2].

Как отметили авторы [2], аналогичные введения написаны к тысячам работ по этой тематике. Однако, за исключением эластомерных нанокомпозитов (и тех только до определенной степени) подобные оптимистические ожидания на практике не оправдываются и степень усиления нанокомпозитов (отношение модулей упругости нанокомпозита и матричного полимера E_n/E_m) существенно ниже теоретической. Как хорошо известно, повышение модуля упругости нанокомпозита определяется истинными свойствами компонент нанокомпозита и степенью их взаимодействия. Однако, в конкретном понимании этих свойств, могут быть существенные расхождения [6].

Упомянутое ранее несоответствие теорий, предсказывающих повышение

модуля упругости нанокомпозита, и эксперимента объясняется, как правило, наличием ряда причин, например, высокой степенью агрегации наполнителя, недостаточным уровнем переноса механического напряжения на границе полимер-нанонаполнитель (фактически невысокой степенью адгезии на этой границе), нерегулярным построением агрегатов нанонаполнителя, недостаточным переносом механического напряжения в самих агрегатах и их структурными дефектами, образованными при получении этих наноматериалов [2]. Конечно, эти причины имеют определенное влияние на свойства нанокомпозитов, базовая проблема кроется не в них. Как правило, теоретические оценки модуля упругости нанокомпозита E_n (или его степени усиления E_n/E_m) рассматриваемых наноматериалов делаются с использованием микромеханических моделей, так или иначе пользующихся модулем упругости нанонаполнителя $E_{нап}$ [3]. С учетом высокой степени анизотропии УНТ (УНВ) именно этот фактор дает слишком высокие значения указанных упругих свойств для исследуемых нанокомпозитов. Тем не менее, позже было обнаружено, что оба эти фактора не являются определяющими для упругих свойств. Это можно очень легко продемонстрировать на примере двух простейших микромеханических моделей: параллельного и последовательного построения (рис.1.1 а и б, соответственно), которые дают верхнюю и нижнюю границы E_n , соответственно [3].

В первом случае предполагается, что деформация одинакова в обеих фазах и величина E_n дается следующим образом[3]:

$$E_n = E_{нап}\varphi_n + E_m\varphi_m, \quad (1.1)$$

где φ_n и φ_m - относительные объемные доли нанонаполнителя и полимерной матрицы, соответственно.

Для последовательного построения (рис. 1.1 б) предполагается постоянное напряжение в обеих фазах и тогда величина E_n определяется согласно уравнению [3]:

$$E_n = \frac{E_{нап}E_m}{E_{нап}\varphi_m + E_m\varphi_n}. \quad (1.2)$$

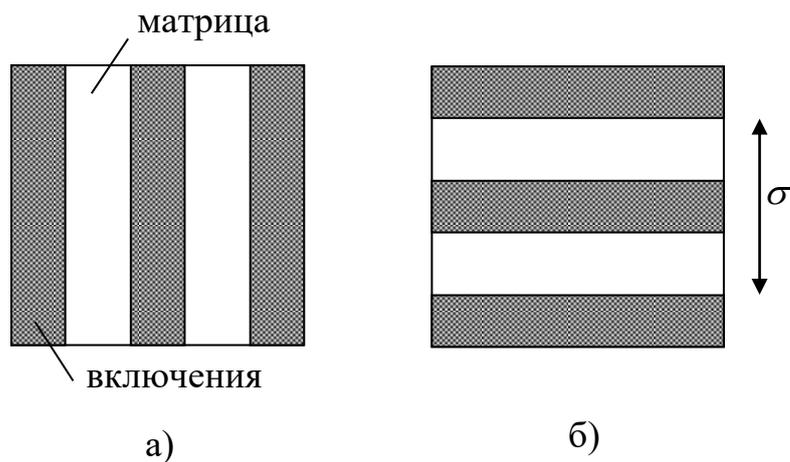


Рис.1.1. Модели для расчета модуля упругости композитов:
 а) – параллельная модель (постоянная деформация),
 б) – последовательная модель (постоянное напряжение)

Очевидно, что не следует ожидать одинаковой деформации в фазах нанокompозита, чей модуль упругости различается на три порядка (примерно так же будет различаться и деформация) и, как следствие, экспериментальные данные будут близки к оценкам согласно уравнению (1.2), в случае которого величина $E_{\text{нап}}$ не играет сколько-нибудь важной роли. Поясним этот постулат на примере простой оценки. Так, изменение модуля упругости нанонаполнителя $E_{\text{нап}}$ от 10 до 1000 ГПа при постоянных $E_{\text{м}} = 1$ ГПа и $\varphi_{\text{н}} = \varphi_{\text{м}} = 0,50$ изменяет величину $E_{\text{н}}$ от 500,5 до 5,5 ГПа согласно уравнению (1.1), т.е., примерно на два порядка, и от 1,998 до 1,818 ГПа согласно уравнению (1.2), т.е., только на 9%. Отметим, что для дискретного нанонаполнителя, независимо от его размерности и модуля упругости, передача напряжения реализуется через полимерную матрицу и это обстоятельство ограничивает величину $E_{\text{н}}$ сверху [7]. Такой же результат, т.е., незначительное влияние $E_{\text{нап}}$ на величину $E_{\text{н}}$, дают и другие микромеханические модели, адаптированные к анизотропному наполнителю (например, модель Коунто) [8].

Еще одним сильнодействующим фактором для сильно анизотропных и обладающих низкой поперечной жесткостью УНТ является специфика их агрегации, а именно, сворачивание УНТ в кольцеобразные структуры. На рис. 1.2 приведены микрофотографии полимерных композитов, наполненных тонкой металлической

проволокой (рис.1.2 а) [9] и однослойными УНТ (рис.1.2 б) [2], из которых следует полная идентичность структуры указанных наполнителей.

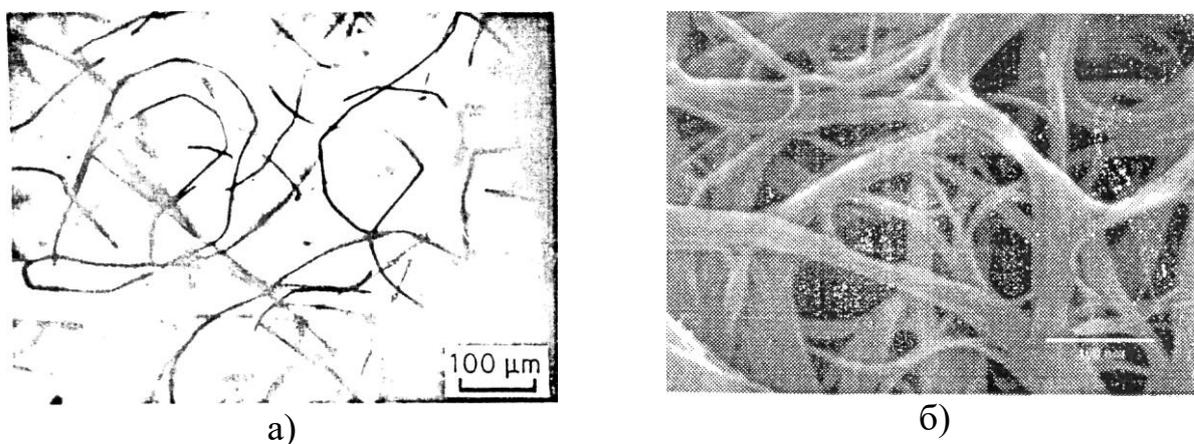


Рис. 1.2. Кольцеобразные структуры анизотропного наполнителя:
а) – композит полипропилен/малоуглеродистая стальная проволока [9];
б) – однослойные УНТ

Поэтому реальная степень анизотропии УНТ существенно ниже теоретической. Более того, УНТ могут формировать достаточно плотные изотропные структуры микронных размеров (рис. 1.3) [10]. Такие же результаты дает рентгеноструктурный анализ [2].



Рис. 1.3. Микрофотография агрегата однослойных УНТ.
Увеличение $\times 40\ 000$

Эти выводы послужили основой для получения перколяционной [11] и

фрактальной [12] концепций усиления полимерных композитов. Основные уравнения указанных концепций имеют следующий вид, соответственно:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(\varphi_n)^{1.7} \quad (1.3)$$

и

$$\frac{E_n}{E_m} = C(D_f - 3), \quad (1.4)$$

где C – константа, D_f – размерность областей локализации избыточной энергии, «закачиваемой» в полимерную матрицу.

Различие микромеханических моделей, с одной стороны, и перколяционной (фрактальной) концепций является принципиальным. Две последние трактовки предсказывают, что величина E_n определяется структурой полимерной матрицы, видоизмененной введением наполнителя (нанонаполнителя) [13]. Это видоизменение может быть реализовано двумя путями: либо изменением («возмущением») структуры объемной полимерной матрицы, что выражается увеличением ее фрактальной размерности d_f (этот эффект типичен для полимерных микрокомпозитов, т.е., полимерных композитов с наполнителем микронных размеров) [13] или формированием плотноупакованных межфазных областей на границе полимерная матрица – наполнитель (что типично для полимерных нанокомпозитов) [6]. Роль наполнителя (нанонаполнителя) сводится к инициированию и фиксации указанных изменений матричного полимера. Еще одним принципиально важным аспектом проблемы является предельно достижимая величина E_n/E_m , которая согласно уравнению (1.3) равна 12 при $\varphi_n = 1,0$. Это значение E_n/E_m уже получено экспериментально по крайней мере в двух случаях. Авторы [14] получили гибридные нанокомпозиты, в которых полимерной матрицей является нанокомпозит полиамид-6/органоглина, а наполнителем – короткие стеклянные и углеродные волокна. Для указанных гибридных нанокомпозитов предельная величина E_n/E_m близка к 12. При этом деформация до разрушения составляет 1 %, т.е., такие нанокомпозиты являются предельно хрупкими. Это означает предельную степень модификации структуры матричного полимера [6]. Другим примером являются наноком-

позиты полиуретан/УНТ, для которых предельная величина E_H/E_M так же близка к 12 [15].

Еще одним принципиально важным аспектом перколяционной и фрактальной концепции является признание того факта, что межфазные области с относительной долей $\varphi_{мф}$ являются таким же армирующим элементом структуры нанокompозита, как и собственно нанонаполнитель [6]. Собственно говоря, на качественном уровне этот факт признан давно. Авторы [16] указали, что сильные взаимодействия полимер – наполнитель в эластомерных нанокompозитах замораживают молекулярную подвижность в межфазных областях, резко увеличивая их модуль упругости. В этом случае величина $\varphi_{мф}$ выражается следующим простым соотношением [16]:

$$\varphi_{мф} = c\varphi_H \quad (1.5)$$

где c – некоторая константа.

В работе [17] было показано, что межфазные области не разрушаются в процессе макроскопического разрушения нанокompозитов полиметилакрилат/углеродные нанотрубки (ПММА/УНТ), что говорит об их более высоких механических характеристиках по сравнению с объемной полимерной матрицей. Кроме того, в этой же работе использована формула расчета напряжения разрушения σ_p , в которой величина σ_p растет по мере увеличения толщины межфазного слоя. Авторы [18] предположили, что в случае нанокompозитов эпоксиполимер/углеродные нанотрубки (ЭП/УНТ) модуль упругости межфазных областей в 3÷4 раза выше модуля упругости объемной полимерной матрицы. Укажем, что в работе [18] использован стеклообразный эпоксиполимер с достаточно высоким модулем упругости $E_M \approx 1,5$ ГПа.

Авторы [19] с помощью экспериментальных наноскопических методик на примере нанокompозита бутадиен-стирольный каучук/наношунгит продемонстрировали, что модуль упругости межфазных областей составляет ~ 67 % от модуля упругости нанонаполнителя и более чем в 7 раз превышает соответствующий показатель матричного каучука. Теоретические оценки [20, 21] показали, что темпе-

ратура стеклования межфазных областей для указанных нанокомпозитов составляет 369 К, т.е., является типичной для стеклообразных полимеров и превышает соответствующий параметр для матричного каучука примерно на 150 К.

Приведенные выше данные позволяют модифицировать уравнение (1.3) следующим образом [6]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(\varphi_n + \varphi_{mf})^{1.7}. \quad (1.6)$$

Определить коэффициент c в уравнении (1.5) можно в рамках фрактальной модели формирования межфазного слоя [22]. В настоящее время доказана фрактальная природа как поверхности нанонаполнителей, так и структуры полимеров и это обстоятельство дает возможность трактовки межфазных областей нанокомпозитов как следствие взаимодействия двух фрактальных объектов, характеризуемого их единственным масштабом взаимопроникновения l [23]. Учитывая тот факт, что жесткость полимерной матрицы намного ниже этого показателя для неорганических нанонаполнителей, это означает внедрение поверхности нанонаполнителя в полимер, что дает критерий $l = l_{mf}$ где l_{mf} – размер межфазного слоя [24]. Такая модель позволяет получить следующее уравнение [22]:

$$l_{mf} = a \left(\frac{D_q}{2a} \right)^{2(d-d_n)/d}, \quad (1.7)$$

где a является нижним масштабом фрактальности объекта и в случае полимерных материалов таким масштабом считается длина статистического сегмента полимерной цепи $l_{ст}$ [7], D_q – размер частицы (агрегата наночастиц) нанонаполнителя, d_n – фрактальная размерность ее поверхности, d – размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в нашем случае $d = 3$).

Далее, представляя межфазный слой как цилиндрический с наружным радиусом $D_q + l_{mf}$ и внутренним D_q , можно оценить величину φ_{mf} [22]:

$$\varphi_{mf} \approx \varphi_n \left[\left(\frac{D_q + 2l_{mf}}{D_q} \right)^3 - 1 \right]. \quad (1.8)$$

Из сравнения соотношений (1.5) и (1.8) нетрудно видеть, что коэффициент c

равен выражению в квадратных скобках уравнения (18).

Следующим этапом модификации уравнения (1.3) является учет реального уровня межфазной адгезии. Как правило, микромеханические модели предполагают совершенную (по Кернеру) адгезию полимер-наполнитель, что далеко не всегда соответствует действительности. Как отмечают многие авторы [25-29], роль межфазной адгезии в процессе усиления нанокомпозитов является решающей. Однако, в обзоре [30] было указано, что при упомянутой важной роли межфазной адгезии в настоящее время отсутствуют методы количественной оценки ее уровня. Тем не менее, такие методы разработаны и являются независимыми [6]. Как давно и хорошо известно [31], уровень межфазной адгезии количественно оценивается безразмерным параметром b_α , который определяется с помощью следующей формулы:

$$\alpha_n = \alpha_n^{\text{CM}} - b_\alpha (\alpha_n^{\text{CM}} - \alpha_n^{\text{T}}). \quad (1.9)$$

где α_n , α_n^{CM} , и α_n^{T} - коэффициенты теплового расширения нанокомпозита, определенный экспериментально и рассчитанные согласно простому правилу смесей и уравнению Тернера, соответственно.

Параметр b_α дает четкую качественную градацию уровня межфазной адгезии. Так, величина $b_\alpha = 0$ означает отсутствие адгезии полимерная матрица – нанонаполнитель ($\alpha_n = \alpha_n^{\text{CM}}$, т.е., каждая фаза нанокомпозита расширяется независимо друг от друга [31]), а критерий $b_\alpha = 1,0$ (т.е., $\alpha_n = \alpha_n^{\text{T}}$) определяет совершенную (по Кернеру) межфазную адгезию. Отметим, что для большого числа полимерных микрокомпозитов величина b_α варьируется в пределах от -0,19 до 1,39 [31]. Оценки для случая нанокомпозитов показали, что для них величина b_α может достигать 12 и более [6]. Этот эффект, т.е., $b_\alpha > 1$ или $\alpha_n > \alpha_n^{\text{T}}$ (напомним, что расчет согласно уравнению Тернера дает нижнее предельное теоретическое значение α_n [31]), был назван эффектом наноадгезии [32]. Аналогичный эффект наблюдается авторами работы [33] в случае образцов из двух пленок полистирола на нано-и микроуровнях. Было обнаружено, что адгезионная прочность гораздо выше на

наноуровне по сравнению с микроуровнем. В работе [33] наблюдаемый эффект наноадгезии был объяснен более высокой завершенностью образования межфазного слоя двух пленок полистирола на наноуровне.

В случае нанокомпозитов причиной наноадгезии является небольшая площадь контакта полимерная матрица – поверхность нанонаполнителя и, следовательно, отсутствие существенных (макроскопических) дефектов. Как показано в работе [35], величина параметра b_α снижается по мере роста размера наночастиц (агрегата наночастиц) D_q от 12 до 1, причем величина $b_\alpha = 1$ (отсутствие эффекта наноадгезии или совершенная адгезия) достигается при $D_q \approx 100$ нм, который является (хотя и достаточно условно) верхней размерной границей интервала наночастиц [36]. Эти результаты демонстрируют, что эффект наноадгезии является истинным (размерным) наноэффектом.

Изложенные выше данные позволяют количественно и точно учесть роль межфазной адгезии в процессе усиления нанокомпозитов. Как показано в работе [32], величину $\varphi_{\text{мф}}$ можно выразить следующим образом:

$$\varphi_{\text{мф}} = cb_\alpha \varphi_n, \quad (1.10)$$

и тогда уравнение (1.3) приобретает окончательную форму [6]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11[\varphi_n(1 + cb_\alpha)]^{1,7}. \quad (1.11)$$

Для нанокомпозитов полимер/УНТ величина b_α может варьироваться в широких пределах: от -0,19 до 10,5 [6].

Важность процесса агрегации УНТ и его влияние на структуру и свойства нанокомпозитов полимер/УНТ подчеркивается практически всеми авторами работ по этой тематике. В связи с этим следует указать, что процесс агрегации, который всегда выражается в увеличении размеров исходных частиц нанонаполнителя, приводит к снижению уровня межфазной адгезии. В настоящее время существует большое число методов снижения степени агрегации УНТ [18, 37, 38], которые, тем не менее, дают ощутимый эффект только при малых содержаниях углеродных нанотрубок (нановолокон), т.е., при $\varphi_n < 1$ масс. %. Следует отметить, что процессы агрегации являются отличительной чертой всех типов нанонаполнителей, что

объясняется малыми (нанометровыми) размерами их частиц и, как следствие, высокой удельной поверхностью S_u . Авторы [39] получили следующую зависимость параметра агрегации $k(\rho)$ в рамках дисперсионной теории прочности [40] от величины S_u :

$$k(\rho) = 7,5 \times 10^{-3} S_u, \quad (1.12)$$

где S_u дается в $\text{м}^2/\text{г}$.

Еще одним фактором, влияющим на уровень межфазной адгезии, является тип взаимодействий полимерная матрица – нанонаполнитель. Предполагается [41], что ван-дер-ваальсовы взаимодействия дают очень низкий уровень межфазной адгезии (вплоть до нулевого) по сравнению с сильными ковалентными связями. Тем не менее, учитывая большое число факторов, влияющих на уровень межфазной адгезии, это утверждение требует дополнительной проверки.

Еще большее сомнение вызывает постулат, выдвинутый в работе [41] относительно применения одно- и многослойных УНТ для усиления полимерных нанокомпозитов. Предполагается, что реальное усиление полимера достигается только за счет внешнего слоя многослойной нанотрубки, если его поверхность хорошо взаимодействует с полимерной матрицей. Тем самым эффект усиления за счет введения в полимер многослойных УНТ предполагается в N раз ниже, чем в случае однослойных УНТ, где N – число слоев в многослойной нанотрубке [41]. Однако, как показано экспериментально [42], сколько-нибудь существенного различия (тем более в N раз) в усилении полимеров одно- и многослойными УНТ не наблюдается. Отметим, что сделанное в работе [41] предположение может быть корректным в случае применения микромеханических моделей, но не имеет смысла в рамках перколяционной или фрактальной концепций, где усиление определяется видоизменением структуры полимерной матрицы, которое реализуется за счет взаимодействия матричного полимера с поверхностью УНТ.

Еще одним дополнительным постулатом работы [41] является предположение, что ван-дер-ваальсовы взаимодействия между полимерной матрицей и УНТ позволяют практически свободно перемещаться нанотрубкам в полимерной матрице и не могут передавать нагрузку по межфазной границе полимерная матрица

– нанонаполнитель. Авторы [6] получили величину $b_a = 12$ для дисперсно-наполненных нанокомпозитов фенилон/аэросил без реализации ковалентных связей полимер – нанонаполнитель. В то же время было показано [43], что ковалентная функционализация УНТ с использованием силана дает их хорошую дисперсию в полимерной матрице, но не оказывает значительного влияния на механические свойства. Здесь мы вновь сталкиваемся с разной трактовкой роли межфазной адгезии в полимерных нанокомпозитах – если в микрокомпозитных моделях роль межфазной адгезии заключается в передаче напряжения на межфазной границе полимерная матрица – нанонаполнитель, то перколяционная концепция предполагает увеличение относительной доли межфазных областей, т.е. армирующего элемента, по мере роста уровня межфазной адгезии (см. уравнение (1.11)).

Несмотря на признанную ограниченность микромеханических моделей [3], разработка их различных модификаций продолжается и в настоящее время [44, 45]. Авторы [45] использовали метод гомогенизации для описания модуля упругости нанокомпозитов полимер/дискретные УНТ. Исходная геометрическая схема этой модели приведена на рис. 1.4. Сравнение этой схемы с микрофотографиями реальных нанокомпозитов полимер/УНТ (рис. 1.2 б) демонстрирует их довольно существенное качественное несоответствие, что вообще типично для подобных моделей.

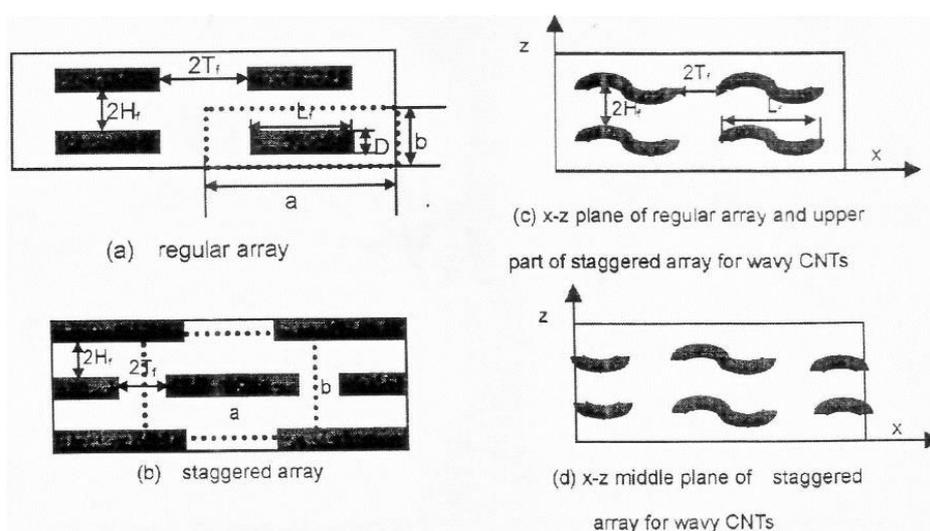


Рис. 1.4. Геометрические параметры для модели, использующей метод гомогенизации

Результаты работы [46] позволяют сделать ряд интересных выводов. Во-первых, очередной раз показано, что микрокомпозитные модели (например, правило смесей или теория Хальпина – Цая) не описывают корректно степень усиления нанокompозитов полимер/УНТ. Во-вторых, из сравнения графиков рис. 1 и 4 указанной работы однозначно следует, что степень усиления тем выше, чем больше приращение степени кристалличности, вызванное введением УНТ. Указанное приращение обусловлено кристаллизацией матричного полимера на поверхности УНТ. Эти кристаллизованные области являются межфазными слоями по определению, поскольку они формируются на межфазной границе и структурно отличаются от объемной полимерной матрицы нанокompозита. Иначе говоря, степень усиления тем выше, чем больше относительная доля межфазных областей, что и предсказывает перколяционная модель (см. уравнение (1.6)). В-третьих, зависимость степени усиления от общей площади поверхности УНТ представляет собой одну линейную корреляцию для двух- и многослойных УНТ, а степень усиления однослойными УНТ даже ниже, чем для двух указанных выше типов нанотрубок, что определяется не специфическими свойствами однослойных УНТ, а их степенью агрегации. Следовательно, предполагаемая в работе [41] зависимость степени усиления от числа слоев УНТ не имеет места. В-четвертых, данные для нефункционализированных УНТ вновь описываются одной линейной корреляцией степень усиления – «общая площадь поверхности УНТ». Иначе говоря, роль ковалентных связей на межфазной границе полимерная матрица – УНТ сильно преувеличена.

1.2. Взаимосвязь механических свойств и молекулярных характеристик в наполненных полимерных композитах

Несмотря на большую практическую значимость углеродных нанотрубок (УНТ), механические свойства нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки изучены не полностью. Рассмотрим важный фактор, влияющий на механические свойства полимерных нанокompозитов, о котором либо не упоминается вообще,

либо упоминается вскользь. Этим фактором являются молекулярные характеристики матричного полимера и в первую очередь основное свойство полимерной цепи – ее жесткость [6]. Для нанокомпозитов полимер/органоглина было показано, что тип полимера, на основе которого получен нанокомпозит, сильно влияет на его степень усиления. Наиболее высокие величины E_H/E_M дают такие матричные полимеры, цепи которых могут растягиваться на поверхности частицы органоглины (термотропного жидкокристаллического полиэфира, способного кристаллизоваться полипропилена и жесткоцепных полимеров, например, полиимидов); промежуточные значения получены для таких полимеров, цепи которых только частично растягиваются на поверхности нанонаполнителя (аморфного полиамида-6, поликарбоната, полибутилентерефталата); наименьшие – для полимерных матриц на основе эпоксидов, растяжение цепей которых сильно ограничено каркасом поперечных ковалентных соединений [6]. Приведенные результаты демонстрируют, что возможность усиления нанокомпозитов контролируется не самой анизотропией формы частиц (агрегатов частиц) нанонаполнителя, а способностью цепей матричного полимера воспроизвести (отразить) указанную анизотропию [47]. Эту способность полимерных цепей матрицы (или, более точно, ее межфазных слоев) воспроизводить анизотропию формы нанонаполнителя количественно выражается длиной статистического сегмента («участка жесткости» полимерной цепи) $l_{ст}$ согласно следующей тенденции: чем выше $l_{ст}$, тем больше E_H/E_M . Значение $l_{ст}$ рассчитывается согласно формуле [48]:

$$l_{ст} = C_{\infty} l_0. \quad (1.13)$$

В этом уравнении C_{∞} является характеристическим отношением, которое характеризует статистическую гибкость цепи, а l_0 – длина скелетной связи основной цепи [49].

Напомним, что C_{∞} и, следовательно, $l_{ст}$ являются показателем статистической гибкости полимерной цепи [49]. В работе [47] получена следующая зависимость степени усиления E_H/E_M от длины статистического сегмента $l_{ст}$ для нанокомпозитов полимер/органоглина:

$$\frac{E_{\text{н}}}{E_{\text{м}}} = 1 + 0,32W_{\text{н}}^{1/2}l_{\text{ст}}, \quad (1.14)$$

где $W_{\text{н}}$ – массовое содержание органоглины. Величина $W_{\text{н}}$ дается в масс. %, $l_{\text{ст}}$ – в нм.

Очевидно, для дисперсного нанонаполнителя уравнение (1.14) должно быть модифицировано включением в него диаметра наночастиц $D_{\text{ч}}$ (для органоглины размеры ее пластин фиксированы). Указанная модификация дает следующее уравнение, позволяющее определить степень усиления полимерных нанокомпозитов, наполненных дисперсными наночастицами [50]:

$$\frac{E_{\text{н}}}{E_{\text{м}}} = 1 + \frac{0,19W_{\text{н}}l_{\text{ст}}}{D_{\text{ч}}^{1/2}}, \quad (1.15)$$

в котором $D_{\text{ч}}$ дается в нм.

Очевидно, аналогичное соотношение следует ожидать и в случае нанокомпозитов полимер/УНТ.

Указанная зависимость степени усиления полимерных нанокомпозитов от молекулярных характеристик полимерной матрицы позволяет дать количественное объяснение экспериментально полученного эффекта: степень усиления нанокомпозитов с каучукоподобной матрицей существенно выше этого параметра для нанокомпозитов со стеклообразной матрицей при прочих равных условиях [51]. В работе [52] получено следующее эмпирическое соотношение:

$$T_{\text{с}} = 129 \left(\frac{S}{C_{\infty}} \right)^{1/2}, \quad (1.16)$$

где $T_{\text{с}}$ – температура стеклования, S – площадь поперечного сечения макромолекулы. Величина $T_{\text{с}}$ дается в К, S – в Å^2 .

При типичных для каучука и стеклообразного полимера значениях $T_{\text{с}} = 215$ и 393 К, соответственно [53] и $S = 30 \text{ Å}^2$ [54] получим $C_{\infty} = 10,84$ и 3,25, соответственно. Далее расчет по уравнению (1.13) дает значения $l_{\text{ст}} = 1,67$ нм для каучука и 0,50 нм – для стеклообразного полимера (при $l_0 = 0,154$ нм [55]). И наконец, оценки степени усиления $E_{\text{н}}/E_{\text{м}}$ согласно уравнению (1.15) при $W_{\text{н}} = \text{const} = 15$ масс. % и $D_{\text{ч}} = \text{const} = 30$ нм дает значения 1,87 для нанокомпозита с каучукооб-

разной матрицей и 1,26 – со стеклообразной. Таким образом, предложенная модель адекватно объясняет различие степени усиления для нанокомпозитов с каучукоподобной и стеклообразной матрицами (или, согласно определению [2], мягкой и жесткой матрицами). Отметим, что для нанокомпозитов полимер/органоглина с анизотропным нанонаполнителем различие E_n/E_m будет еще больше – 3,07 и 1,62, соответственно.

Авторы [56-59] выполнили анализ сшивания эпоксиполимеров в присутствии УНТ. Выяснено, что УНТ могут как ускорять реакцию сшивания (т.е., давать каталитический эффект), так и замедлять ее. Характерно, что в первом случае эффективность УНТ как катализатора снижается по мере роста их содержания аналогично степени усиления нанокомпозитов эпоксиполимер/УНТ вследствие агрегации нанотрубок. Такая аналогия подтверждает зависимость механических свойств нанокомпозитов полимер/УНТ не от собственно нанонаполнителя, а от состояния модифицированной им структуры полимерной матрицы. Авторы [58] назвали этот эффект «псевдоусилением», хотя именно он и является истинным эффектом усиления в рамках перколяционной и фрактальной концепций. Укажем, что методы получения УНТ и их свойства подробно описаны в работе [60].

В настоящее время взгляды на структуру полимеров подвергаются кардинальному пересмотру благодаря бурному развитию синергетики и фрактального анализа. Как отрасль науки, синергетика изучает законы организации структур в пространстве в различной природы динамических системах [61]. Применение законов синергетики для описания поведения реальных твердых тел требует уточнения трех важных аспектов. Во-первых, только в термодинамически неравновесных телах реализуется процесс их адаптации к внешним воздействиям за счет структурной самоорганизации. Как известно, твердофазные полимерные материалы – это неравновесные структуры. Во-вторых, указанные диссипативные или самоорганизующие структуры реагируют на любые вариации внешней среды, т.е. являются динамическими. В-третьих, специфическим признаком образующихся в полимерных материалах диссипативных структур является наличие структурных уровней или универсальной иерархии пространственных масштабов. В реальных

твердофазных полимерах это выражается как иерархия структурных линейных размеров [62].

Известно [6], что полимерные нанокомпозиты являются гетерогенными структурно сложными твердыми телами, основными структурными компонентами которых являются полимерная матрица, нанонаполнитель и межфазные области. Синергетическое поведение подразумевает взаимосвязь (взаимодействие) указанных структурных компонент и наличие обратной связи между ними [63, 64]. Предварительная обработка смеси компонент нанокомпозита во вращающемся электромагнитном поле позволяет частично или полностью подавить процесс агрегации наполнителя [65]. Поэтому представляет интерес выяснение чисто структурных аспектов этой проблемы, т.е., какие структуры формируются при использовании метода предварительного смешивания. Этот интерес усиливает то обстоятельство, что свойства нанокомпозитов достаточно сложным образом зависят от сочетания характеристик их структурных составляющих. Поэтому в работе [66] выполнено исследование формирования структуры нанокомпозитов на основе фенилона, наполненных УНТ, с использованием методов синергетики [61] и фрактального анализа [67].

Детальное изучение зависимостей нескольких характеристик нанокомпозитов на примере наноматериалов фенилон/углеродные нанотрубки от содержания последних W_n продемонстрировало существование общей тенденции, имеющей статистический характер: периодическое (упорядоченное) поведение вначале, приближающееся к синусоидальному с двойным периодом, и затем достижение хаотического поведения. Указанное изменение поведения обычно демонстрируют синергетические системы [61]. Для получения количественной модели трактовки описанного эффекта была определена фрактальная размерность структуры нанокомпозитов d_f , которая является универсальным информатором структурного состояния вещества [68].

Зависимость $d_f(W_n)$ для нанокомпозитов фенилон/УНТ приведена на рис. 1.5 [66]. Видно, что в интервале $W_n = 0 \div 7$ масс. % получена примерно синусоидальная зависимость $d_f(W_n)$, которая при $W_n \geq 7$ масс. % достигает гладкого плато

с примерно постоянной величиной d_f , равной $\sim 2,28$. Выше было указано, что такой вид зависимостей является типичным для периодических (квазипериодических) структур и завершается это переходом системы к хаотическому поведению.

Такое поведение указывает, что постулируемое равномерное (хаотическое) распределение УНТ при используемой продолжительности обработки во вращающемся электромагнитном поле реализуется не в начале процесса, а при содержании УНТ $W_n = 7$ масс. %. Если содержание УНТ меньше указанного значения W_n , то периодические (квазипериодические или упорядоченные) структуры определяют тип поведения наноматериалов [61].

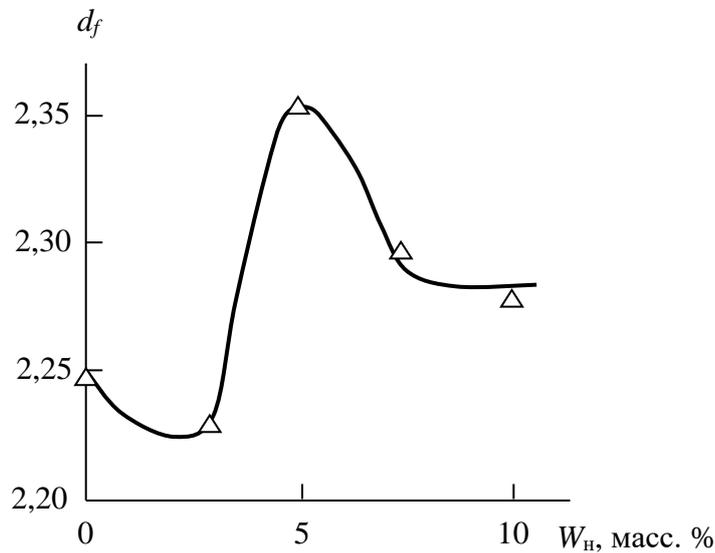


Рис. 1.5. Зависимость фрактальной размерности структуры d_f от массового содержания УНТ W_n для нанокompозитов фенилон/УНТ

Рассмотрим физическую основу изменения синергетического поведения нанокompозитов фенилон/УНТ по мере вариации W_n . Рассчитанные согласно уравнению (1.6) значения относительной доли межфазных областей φ_{mf} приведены в табл. 1.1. Как можно видеть, если для периодического поведения наблюдается формирование межфазных областей, то в случае хаотического поведения они отсутствуют. Фактор ориентации нанотрубок η определяется следующим образом [69]:

$$\varphi_{\text{мф}} = 1,09\eta, \quad (1.17)$$

Как следует из данных табл. 1.1, для периодического поведения наблюдается определенная, отличная от нуля, ориентация нанотрубок [66]. При хаотическом поведении какая-либо преимущественная ориентация отсутствует, т.е., достигается хаотическое распределение нанотрубок (или их пучков) в полимерной матрице.

Отметим важный технологический аспект проблемы. Очевидно, что структура полимерной матрицы нанокompозитов может формироваться только в расплаве. Поэтому ее немонотонное изменение при вариации W_n (см. рис. 1.5) означает, что указанное формирование структуры контролируется характеристиками системы нанотрубок (их распределением, ориентацией, дроблением, агрегацией и т.д.), которые определяются предварительной обработкой смеси компонентов в электромагнитном поле.

Таблица 1.1

**Структурные и механические характеристики нанокompозитов
фенилон/УНТ**

W_n , масс. %	E_n , ГПа	$\varphi_{\text{мф}}$	η
3	2,14	0,028	0,026
5	2,79	0,096	0,088
7	2,23	0	0
10	2,31	0	0

Авторы работы [70] выполнили структурный анализ механизма усиления нанокompозитов фенилон/УНТ, используя рассмотренные выше модели. Для нанокompозитов полимер/органоглина степень усиления E_n/E_m дается уравнением (1.14). Зависимость E_n/E_m от W_n , рассчитанная согласно уравнению (1.14) (сплошная линия), и экспериментальные данные (точки) для нанокompозитов фенилон/УНТ представлены на рис.1.6. Отметим, что наблюдается достаточно хорошее соответствие теории и эксперимента. С учетом того, что уравнение (1.14) получено для нанокompозитов, наполненных органоглиной, на основании данных рис. 1.6 можно утверждать, что УНТ обладают такой же способностью усиливать (повышать модуль упругости) полимеры, как и эсфолиированные (неагрегирован-

ного) слоистые силикаты. Напомним, что в настоящее время эта способность считается наибольшей именно для органоглин в ряду других нанонаполнителей [71].

Из данных рис. 1.6 следует, что при $W_n = 10$ масс. % экспериментальные значения E_n/E_m существенно ниже теоретических. Причину этого снижения можно выяснить с помощью уравнения (1.6). Рассчитанные согласно этому уравнению величину φ_{mf} приведены в табл. 1.1. Как показано выше, значение $\varphi_{mf} = 0$ для нанокompозитов фенилон/УНТ с $W_n = 10$ масс. % обусловлено синергетическим поведением структуры при используемом методе их получения: при указанном содержании УНТ поведение структуры становится хаотическим [66].

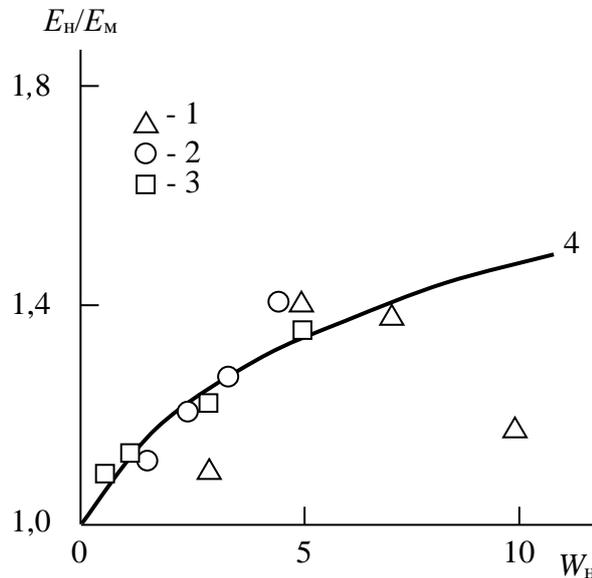


Рис. 1.6. Зависимость уровня повышения модуля упругости E_n/E_m от массовой концентрации углеродных нанотрубок W_n для наноматериалов: фенилон /УНТ (1), ПК/ММТ (2), ПА-6/ММТ (3); 4 – оценка согласно формуле (1.6)

На рис. 1.6 также приведены экспериментальные зависимости E_n/E_m от W_n для двух нанокompозитов, наполненных органоглиной: поликарбанат/ Na^+ -монтмориллонит (ПК/ММТ) [72] и полиамид-6/ Na^+ -монтмориллонит (ПА-6/ММТ) [71]. Указанные нанокompозиты были отобраны по причине близости молекулярных параметров упомянутых матричных полимеров [48]. Как продемонстрировали графики рис. 1.6, полученные экспериментально зависимости E_n/E_m от W_n для нанокompозитов, наполненных Na^+ -монтмориллонитом, соответ-

ствуют как результатам для нанокompозитов фенилон/УНТ, так и теоретическому расчету по уравнению (1.6).

Выше отмечалось, что одним из недостатков УНТ является их высокая степень агрегации (по существу получают не нанотрубки, а их сильно перепутанные пучки) [60]. Последнее обстоятельство привело к разработке ряда методов, позволяющих диспергировать пучки нанотрубок [18, 73, 74].

Авторы работы [75] рассмотрели влияние разных факторов на уровень межфазной адгезии, характеризуемый параметром b_α (см. уравнение (1.9)) для ряда нанокompозитов, наполненных УНТ. Значения E_m и E_n для четырех нанокompозитов эпоксиполимер/УНТ приведены в табл. 1.2. Три из указанных нанокompозитов содержали 1 масс. % необработанных УНТ, а также функционализированных поверхностными группами фтора и фтора с COOH. В случае обработки поверхности УНТ указанными группами между поверхностью нанотрубок и полимерной матрицей формируются ковалентные связи, повышающие уровень межфазной адгезии [74]. Действительно, расчет b_α согласно уравнениям (1.10) и (1.6) подтверждает это предложение. Отметим, что уровень межфазной адгезии достаточно высок уже для исходных необработанных УНТ ($b_\alpha = 6,4$, эффект наноадгезии), прививка групп фтора повышает его незначительно (примерно на 12 %), а групп фтора и COOH – достаточно сильно (на 64%). Следует обратить внимание на резкое снижение b_α в случае увеличения УНТ, функционализированных группами фтора и COOH, от 1 до 4 масс. %, которое означает, что методика диспергирования пучков УНТ за счет образования ковалентных связей УНТ – полимерная матрица эффективна только при малых (порядка 1÷3 масс. %) содержаниях УНТ. Введение 5 масс. % фторированных УНТ в полиэтилен дает $b_\alpha = 1,08$, т.е., отсутствие эффекта наноадгезии. И, наконец, диспергирование УНТ обработкой порошкообразных смесей во вращающемся электромагнитном поле позволяет увеличить b_α от 0,39 до 1,05 при повышении W_n от 3 до 5 масс. %, но при $W_n = 10$ масс. % межфазная адгезия отсутствует [73]. Иначе говоря, существующие методы диспергирования пучков УНТ недостаточно эффективны при $W_n > 5$ масс. %, хотя, как следует из данных табл. 1.2, этот фактор наиболее сильно влияет на уро-

вень межфазной адгезии. Кроме того, сравнение нанокомпозитов с различными полимерными матрицами показало, что ван-дер-ваальсово взаимодействие полимер – УНТ также существенно влияет на величину b_α . Указанные факторы должны быть учтены при разработке нанокомпозитов, наполненных углеродными нанотрубками (нановолокнами) [75].

Очень часто введение наполнителей в полимеры преследует цель повышения модуля упругости матричного полимера E или увеличение его жесткости. Эффективность наполнения полимеров в этом аспекте можно оценить с помощью коэффициента эффективности модуля k_σ , который оценивается согласно следующей формуле [77]:

$$k_\sigma = \frac{E_k - E_m(1 - \varphi_n)}{E_{\text{нап}}\varphi_n}. \quad (1.18)$$

В уравнении (1.18) параметры E_k , E_m и $E_{\text{нап}}$ представляют собой модули Юнга для композита, исходного полимера и наполнителя, соответственно, а φ_n является концентрацией наполнителя по объему.

Таблица 1.2

**Механические и адгезионные характеристики нанокомпозитов,
наполненных углеродными нанотрубками**

Матричный полимер	Тип УНТ	Содержание УНТ, масс. %	E_n , МПа	b_α
Эпоксиполимер	-	-	1511	-
Эпоксиполимер	УНТ	1	2026	6,4
Эпоксиполимер	F – УНТ	1	2123	7,2
Эпоксиполимер	F – УНТ – СООН	1	2632	10,5
Эпоксиполимер	F – УНТ – СООН	4	3422	2,5
Полиэтилен	F – УНТ	5	-	1,1
Фенилон С - 2	-	-	1970	-
Фенилон С – 2	УНТ	3	2143	0,39
Фенилон С – 2	УНТ	5	2787	1,05
Фенилон С - 2	УНТ	10	2304	-0,19

Авторы работы [78] выполнили сравнительный анализ эффективности наполнителя для нанокомпозитов, наполненных, соответственно, углеродными

нанотрубками и короткими волокнами. Зависимость коэффициента эффективности модуля k_3 от объемного содержания УНТ φ_n для нанокомпозитов фенилон/УНТ имеет экстремальный характер при монотонном увеличении φ_n (рис. 1.7) [6, 78]. Причиной экстремума указанной зависимости является соответствующее изменение E_n (см. табл. 1.1). В свою очередь, экстремальное изменение E_n определяется соответствующей вариацией относительной доли межфазных областей φ_{mf} (см. табл. 1.1).

Следовательно, эффективность наполнения композитов определяется уровнем межфазных взаимодействий полимерная матрица – наполнитель, который может быть количественно охарактеризован величиной φ_{mf} (уравнение (1.10)). Поэтому для оценки предельных значений k_3 в случае нано- и микрокомпозитов авторы [78] определили соотношение между φ_{mf} и φ_n для каждого из двух указанных случаев согласно уравнениям (1.7) и (1.8). Для нанокомпозитов фенилон/УНТ это соотношение имеет вид [78]:

$$\varphi_{mf} = 1,86\varphi_n, \quad (1.20)$$

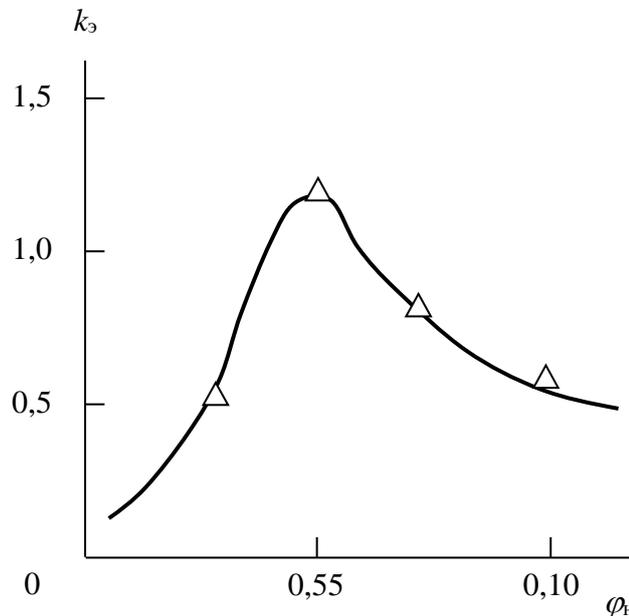


Рис.1.7. Зависимость коэффициента эффективности модуля k_3 от содержания нанонаполнителя φ_n для нанокомпозитов фенилон/УНТ

Зависимость $k_3(\varphi_{\text{мф}})$ оказалось приблизительно линейной и аналитически описывается уравнением [78]:

$$k_3 = 0,35 + 6,65\varphi_{\text{мф}}, \quad (1.19)$$

Для коротких волокон в случае микрокомпозитов при среднем радиусе волокна 4 мкм расчет согласно уравнениям (1.7) и (1.8) для углепластиков на основе фенилона при прочих равных условиях дает [78]:

$$\varphi_{\text{мф}} = 0,225\varphi_{\text{н}}, \quad (1.21)$$

что определяет значительно более низкую степень усиления микрокомпозитов по сравнению с нанокомпозитами при прочих равных условиях [30].

Следовательно, согласно уравнениям (1.20) и (1.21) для нано- и микрокомпозитов получим соответственно следующие соотношения [78]:

$$\varphi_{\text{мф}} + \varphi_{\text{н}} = 2,860\varphi_{\text{н}}, \quad (1.22)$$

и

$$\varphi_{\text{мф}} + \varphi_{\text{н}} = 1,225\varphi_{\text{н}}. \quad (1.23)$$

Далее при максимальной степени усиления $E_{\text{н}}/E_{\text{м}} = 12$ согласно уравнению (1.6), можно получить для нанокомпозитов предельные значения $\varphi_{\text{н}}$, равные 0,348 и 0,820 – для микрокомпозитов, что дает предельные значения $\varphi_{\text{н}} = 0,652$ и 0,180, соответственно. Из уравнения (1.18) при максимальном значении $E_{\text{к}}(E_{\text{н}})$ для композитов (нанокомпозитов) на основе фенилона, равном $12/E_{\text{м}} = 23,64$ ГПа (в испытаниях на сжатие), можно получить предельные значения k_3 : 4,25 для нано- и 1,89 – для микрокомпозитов. Используя полученные выше предельные значения $\varphi_{\text{мф}}$ и уравнение (1.19), можно получить альтернативные предельные значения k_3 : 4,69 для нано- и 1,55 – для микрокомпозитов, что хорошо согласуется с оценкой согласно уравнению (1.18).

Таким образом, на основе изложенных выше результатов можно предположить, что эффективность наполнителя для нанокомпозитов значительно выше, чем для микрокомпозитов. Этот эффект определяется более высокой долей межфазных областей в нанокомпозитах при одинаковом содержании нанонаполнителя в силу гораздо большей площади контакта полимерная матрица – нанонапол-

нитель. В этом заключается основное отличие многофазных наносистем от аналогичных микросистем [1]. Еще одним важным выводом является то, что эффективность наполнения и для нано-, и для микрокомпозитов описывается в рамках одной и той же модели, т.е., предполагается отсутствие качественных различий для этих классов полимерных композитов [78].

Для нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки ранее уже было получено повышение предельной деформируемости относительно базового полимера, т.е. рост пластичности этих наноматериалов. Упомянутое явление наблюдалось для следующих нанокомпозитов: ЭП/УНТ [74], фенилон/УНТ [70], ПММА/УНТ [17] и др. Другими словами, явление повышения пластичности для рассматриваемого вида наноматериалов носит достаточно широкое распространение. Отметим важность этого эффекта с точки зрения технологии, так как в настоящее время основным дефектом композитов (нанокомпозитов) на основе полимеров считается их охрупчивание, т.е. уменьшение предельной деформируемости при повышении концентрации наполнителя (наноапполнителя) [14]. Отсюда следует теоретическая и практическая ценность модели, способной описать повышение деформируемости нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки, так как такая модель позволяет разработку наноматериалов, обладающих крайне перспективным комплексом эксплуатационных параметров одновременно, а именно, повышением пластичности, прочности и жесткости этих материалов. Исходя из этих соображений, авторы работ [80-82] выполнили описание роста деформируемости нанокомпозитов фенилон/углеродные нанотрубки как функции их структуры, используя две концепции: фрактальный анализ [62, 84] и кластерную модель структуры [52, 83].

Недавно было обнаружено [85], что наличие слоевого и дисперсного наноапполнителей в полимерной матрице не изменяет ее структуры, что предполагает постоянство основной структурной характеристики нанокомпозитов, а именно их фрактальной размерности структуры d_f . Приведенные в табл. 1.3 результаты показали, что эта закономерность не выполняется для нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки, что подтверждается экстремальным повышением

размерности d_f в случае нанокомпозитов на основе фенилона. Необходимо также отметить симбатное изменение экспериментально полученной предельной деформируемости в точке разрушения (табл. 1.3) и фрактальной размерности структуры d_f . Критическую кратность вытяжки λ_p полимерных материалов позволяет оценить фрактальное уравнение [86]:

$$\lambda_p = C_\infty^{D_{ц}-1}, \quad (1.24)$$

где $D_{ц}$ – размерность фрагмента макромолекулы между точками его фиксации (в рассматриваемом случае – областями локального порядка (кластерами)), характеризующая уровень молекулярной подвижности полимерного материала [52].

Уравнение (1.24) позволяет расчет теоретической величины ε_p (ε_p^T) с учетом двух факторов. Во-первых, величины λ_p и ε_p связаны между собой соотношением [85]:

$$\varepsilon_p = \lambda_p - 1, \quad (1.25)$$

Кроме того, известно, что отношение деформируемости в испытаниях на растяжение и сжатие приблизительно равно 0,667. Оцененные согласно предложенной модели значения ε_p для нанокомпозитов на основе фенилона показаны в табл. 1.3 совместно с параметрами C_∞ , $D_{ц}$ и относительной долей кластеров $\varphi_{кл}$ [80]. Результаты этой таблицы продемонстрировали хорошее соответствие критической деформируемости нанокомпозитов на основе фенилона, рассчитанной теоретически и полученной в эксперименте – их среднее расхождение равно 8,5%, что сравнимо с экспериментальной погрешностью оценки этой характеристики.

Таблица 1.3

**Молекулярные, структурные и механические характеристики
нанокомпозитов фенилон/УНТ**

W_n , масс. %	d_f	C_∞	$\varphi_{кл}$	$D_{ц}$	ε_p , %	ε_p^T , %	d_f^T
0	2,247	2,33	0,646	1,336	21,8	21,9	2,247
3	2,230	2,30	0,667	1,318	22,0	20,2	2,265
5	2,354	2,55	0,520	1,439	26,3	33,8	2,316
10	2,280	2,38	0,605	1,376	25,0	25,8	2,247

Далее исследуем физическую базу наблюдаемого эффекта повышения деформируемости нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки. Углеродные нанотрубки обладают поверхностью, гладкой в атомном масштабе, что определяет вытяжку макромолекул полимерной матрицы на поверхности УНТ и формированию межфазного слоя на границе нанонаполнитель – полимерная матрица, имеющего плотную упаковку [87]. Плотная упаковка этих областей предлагает, что величина $d_f(d_f^{\text{мф}})$ для них достигает максимально возможного значения для реальных твердых тел, а именно, $d_f^{\text{мф}}=2,95$ [88]. Далее можно рассчитать теоретическую размерность $d_f(d_f^T)$ согласно правилу смесей [80]:

$$d_f^T = d_f^n(1 - \varphi_n) + d_f^{\text{мф}}\varphi_{\text{мф}}, \quad (1.26)$$

где d_f^n – фрактальная размерность структуры фенилона, равная 2,247 (табл. 1.3).

Рассчитанные согласно уравнению (1.26) значения d_f^T также приведены в табл. 1.3, и они хорошо согласуются со значениями d_f (среднее расхождение теории и эксперимента равно 1,5 %). Если учесть, что предложенная выше теоретическая оценка основана только на величине d_f [6], то из этого следует, что обнаруженный выше для исследуемых нанокомпозитов эффект повышения деформируемости определяется образованием плотноупакованных межфазных доменов на поверхности УНТ, что вызывает вариацию структурных и молекулярных параметров матричного исходного полимера (d_f , $\varphi_{\text{кл}}$ и $D_{\text{ц}}$) и эта вариация показана в табл. 1.3. Необходимо указать, что повышение ε_p определяется увеличением размерности $D_{\text{ц}}$ (см. табл. 1.3), другими словами, повышением уровня молекулярной подвижности. Согласно Каушу [89], указанная корреляция – общая для полимерных материалов. Но наиболее важным выводом из приведенных выше результатов является возможность одновременного повышения жесткости и пластичности (E_m и ε_p) матричного полимера при введении УНТ [82].

Далее рассмотрим прогноз свойств нанокомпозита фенилон/УНТ, содержащего 30 масс. % неагрегированных УНТ. Величину $\varphi_{\text{мф}}$ в этом случае можно рассчитать согласно уравнению (1.20), а модуль упругости нанокомпозита E_n оце-

нить согласно формуле (1.6). Тогда величина E_n для указанного выше гипотетического нанокompозита фенилон/УНТ, содержащего 30 масс. % нанонаполнителя, составит 11,85 ГПа. Расчет d_f^T по уравнению (1.26) дает величину 2,64, что соответствует значению коэффициента Пуассона $\nu = 0,32$ [88]. Величину предела текучести σ_T можно оценить с помощью уравнения [90]:

$$\frac{\sigma_T}{E_n} = \frac{1 - 2\nu}{6(1 + \nu)}, \quad (1.27)$$

что дает $\sigma_T = 820$ МПа. И наконец, расчет по уравнениям (1.24) и (1.25) дает предельную деформацию $\varepsilon_p^T = 1,2$ или 120% [6]. Получению такого уникального по совокупности механических свойств нанокompозита препятствуют две указанные выше трудности: очень высокая стоимость нанотрубок, составляющая несколько десятков и даже сотен долларов США за 1 грамм однослойных УНТ, и технология синтеза последних: нанотрубки можно получить только в виде перепутанных пучков, а имеющиеся в настоящее время методики диспергирования эффективно работают только при содержании УНТ менее нескольких процентов [75].

Роль межфазных областей не ограничивается их влиянием на механические свойства нанокompозитов полимер/УНТ. Авторы [91] получили нанокompозиты полианилин/многослойные углеродные нанотрубки полимеризацией *insitu* в присутствии УНТ как без модификатора, так и с двумя типами модификатора. Было обнаружено, что нанокompозит с наиболее совершенной структурой межфазных областей обладает и наилучшими показателями электрохимического поведения.

Как отметили авторы [92], фрактальная размерность является показателем, который характеризует степень уплотнения единичного объема материала (хотя это и не совсем полная трактовка [67, 68]). Насыщение кластера наночастицами увеличивает его плотность. Однако, «мономер», с меньшей величиной кинетической энергии, осаждаются на дендрит подобных ветвях кластера, что способствует усилению адгезионного взаимодействия с подложкой. Частицы нанонаполнителей заполняют неровности поверхностного слоя, тем самым способствуя лучшему сцеплению. Фрактальностью обладает также рельеф поверхности. По

данным работы [93], структура поверхности и поверхностного слоя наночастиц, наряду с возможностью их регулирования, имеют существенно большее значение для наноматериалов, чем собственно размер наночастиц. Авторы [92] предположили, что это имеет особое значение при использовании нанодисперсных материалов в качестве наполнителей, как одного из факторов управления адгезионной прочностью в сложносоставленных смесях.

В работе [94] исследованы нанокомпозиты поливинилхлорид/УНТ (ПВХ/УНТ), содержащие очень малые добавки нанонаполнителя (0,1 ÷ 0,2 масс. %). Был сделан вывод, что введение УНТ при указанных концентрациях в ПВХ приводит к резкому увеличению прочности (в среднем на 20%), повышению термостабильности (примерно на 40%) и уменьшению водопоглощения (на 27%). Показатель текучести расплава имеет тенденцию роста до 0,10 масс. % УНТ в нанокомпозите. Одним из наиболее часто встречающихся возражений против введения в полимеры жестких наночастиц является ожидаемое повышение вязкости расплава и вызванные этим фактором затруднения при переработке. Однако экспериментальные данные не только опровергают это опасение, но и свидетельствуют о снижении вязкости расплава полимерных систем с нанонаполнителями.

Как отметили авторы [95], одной из наиболее важных задач в технологии нанокомпозитов, появляющихся на стадии начальных исследований, является определение оптимального интервала размеров и концентрации частиц нанонаполнителя. Ограничительной причиной для нанонаполнителей является их высокая стоимость, что затрудняет экспериментальные исследования. Поэтому математическое моделирование и теоретические работы выходят на первый план. Для выполнения предварительных расчетов разработан ряд моделей. Авторы [95] проанализировали модели, связанные с размерными и топологическими особенностями системы дисперсного нанонаполнителя.

Размеры нанонаполнителя сильно влияют на реологию и поверхностную энергию системы нанонаполнителя. Как известно, законы вариации макроскопических свойств далеко не всегда справедливы для систем, сформированных наночастицами, к каковым следует отнести системы с сопоставимым числом атомов на

их поверхности и в объеме, что и предопределяет важность исследования размерных эффектов. На практике это является основной причиной аномальной вариации физических, химических и других свойств низкоразмерных частиц.

Для исследования склонности к агрегации дисперсных частиц может быть использовано уравнение [95]:

$$\sigma_{\tau} = \gamma \frac{kT}{a^2}, \quad (1.28)$$

где γ - коэффициент, не имеющий размерности, примерно равен 10, k – постоянная Больцмана, T – температура испытаний, a – размер дисперсной частицы.

Величина в уравнении (1.28) выражена в единицах поверхностного натяжения и по существу является специфической энергией тепловой подвижности на единицу поверхности структурного элемента. Показано [95], что спонтанное диспергирование достигается при термодинамической стабильности микрогетерогенной системы в случае, когда значение σ_{τ} становится больше энергии поверхности σ_{12} , которая равна примерно 0,01-0,10 Дж/м²) в системе (выигрыш энергии, когда частица принимает участие в тепловой подвижности, становится больше энергетических затрат при повышении межфазной площади).

Авторы [95] выполнили моделирование вязкости системы от размера частиц дисперсной фазы и обнаружили ее снижение по мере увеличения этого размера. Кроме того, это моделирование дает следующий размерный интервал истинных наночастиц: $a = 1 \div 45$ нм. И, наконец, было показано, что порог протекания для УНТ гораздо ниже, чем порог протекания по решетке из сфер.

Довольно интересные результаты получены авторами [96]. При использовании в качестве матричного полимера, сшитого полиуретанмочевинного эластомера и содержания УНТ всего 0,002 масс. % удалось получить степень усиления $\sim 2,20$. Отметим, что при сравнимых содержаниях УНТ нанокompозиты со стеклообразной полимерной матрицей дают максимальную степень усиления $\sim 1,20$. Причина такого расхождения уже отмечалась выше: существенное различие молекулярных характеристик полимеров, используемых в качестве матрицы [6].

Как предложили авторы [96], заметное упрочнение нанокompозита при со-

держании углеродных нанотрубок 0,002 масс. % и уменьшение его напряжения разрушения при последующем повышении их содержания нельзя учесть использованием армирующей способностью нанотрубок, так как большая часть интервала задействованных концентраций находится ниже классического порога перколяции, вследствие чего углеродные нанотрубки в этом интервале не могут образовывать непрерывный каркас. По-видимому, указанная вариация характеристик нанокompозитов определяется существенной вариацией структуры исходного маточного полимера. Полученное более чем двукратное повышение жесткости нанокompозита обусловлено тем фактом, что какая-то часть полимерной матрицы изменяет свою структуру по сравнению с исходным полимером, что выражается в подавлении молекулярной подвижности, ориентации и т.п. [96]. Другими словами, в рамках изложенной выше перколяционной модели [6] этот эффект объясняется формированием межфазных областей.

Для определения размера области полимера из видоизмененной структурой было использовано сравнение уровня молекулярной подвижности, выраженного тангенсом угла потерь в механических испытаниях, для нанокompозита, армированного многослойными углеродными нанотрубками, и матричного полимера. Эта область идентифицируется как межфазный слой. Указанный размер повышается в пределах $\sim 125 \div 225$ нм при уменьшении содержания углеродных нанотрубок, имеющих ковалентные связи с сетчатой полимерной матрицей (полициклопентадиеном), в диапазоне $0,40 \div 0,05$ масс. %

В том случае, когда размер переходных или межфазных областей в нанокompозитах полиуретанмочевинный эластомер/УНТ соответствует приведенным выше оценкам, то объемная доля измененной матрицы (межфазных областей, которые являются армирующим элементом [6]) может составлять от нескольких до нескольких десятков процентов. В рамках перколяционной модели это количество объясняет полученные для указанных нанокompозитов высокие значения степени усиления при малых (или, точнее, ультрамалых [96]) содержаниях УНТ.

Авторы [96] отметили, что образование прочного соединения (высокой степени межфазных взаимодействий) между полимерной матрицей и углеродными

нанотрубками приводит к существенному росту усиления исходного полимера. Указанное прочное соединение может быть сформировано как не ковалентными, так и ковалентными связями. Для исследуемых наноматериалов такие связи могут формироваться в случае функционализации углеродных нанотрубок реакционно-способными группами в процессе сшивания матричного полиуретана. Это предположение основано на известной способности аминов реагировать с углеродными нанотрубками, а сшивающим веществом в рассматриваемой реакции сшивания полиуретана служит диамин.

Ухудшение свойств нанокompозита с увеличением концентрации УНТ выше оптимальной (0,002 масс. %) представляет собой нестандартное наблюдение [96]. Как правило, показатели нанокompозитов монотонно изменяются при вариации содержания углеродных нанотрубок, и указанная корреляция признается ожидаемой (хотя и ранее были получены примеры экстремальных корреляций). Авторы работы [96] предположили следующую трактовку этого наблюдения. Как хорошо известно [2], углеродные нанотрубки, как нанонаполнители других классов, легко формируют агрегаты достаточно больших размеров. Также известно [96], что процесс агрегации нанонаполнителя является ключевым в снижение показателей (в том числе и механических) нанокompозитов, если содержание углеродных нанотрубок становится выше 0,002 масс. %. Вероятно, что при повышении содержания выше оптимального значения углеродные нанотрубки образует агломераты неправильной формы, что определяет существенное снижение их исходной удельной поверхности. При этом армирующая способность нанотрубок существенно уменьшается и параллельно реализуется процесс формирования дефектных мест полимерной матрице.

Следует отметить важный аспект, связанный с разработкой гибридных полимерных нанокompозитов, наполненных наночастицами разной размерностью. Авторы [97] использовали эпоксиполимер в качестве полимерной матрицы, нульмерные (нано-SiO₂) и двухмерные (органоглина) наночастицы в соотношении 1:1 как нанонаполнитель. При общей концентрации нанонаполнителя 3 масс. % они получили степень усиления ~3,5 при одновременном почти двукратном росте

ударной вязкости. Поэтому был сделан общий вывод о перспективности гибридных нанокompозитов с наночастицами разных размерностей.

Выводы к главе 1

На основании вышеизложенного можно сделать заключение о том, что приведенные в литературном обзоре результаты демонстрируют существенные расхождения взглядов на причины тех или иных эффектов, наблюдаемых в процессе исследования нанокompозитов полимер/УНТ. Очень часто эти расхождения обусловлены их чисто качественной (и, следовательно, поверхностной) трактовкой. Стало очевидным, что решение этого вопроса делает необходимым создание принципиально новой (и обязательно количественной) трактовки структуры нанокompозитов с привлечением современных представлений физики с целью вывода соотношений между структурными характеристиками и свойствами нанокompозитов. Также очевидно, что упомянутая трактовка должна принимать во внимание специфику как наночастиц вообще, которые являются представителями наномира, так и специфику нанотрубок в частности. Следовательно, цель настоящей диссертации состоит во всестороннем теоретическом изучении структурных особенностей, свойств и перспектив использования нанокompозитов исследуемого класса, т.е., нанокompозитов полимер/УНТ и полимер/УНВ, с применением как современных представлений физики, так и методов эксперимента, принимая во внимание все особенности наноматериалов этого типа.

Сформулированная таким образом цель требует решения ряда задач, из которых основными являются следующие:

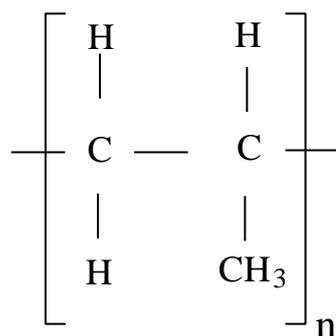
- описание структуризации углеродных нанотрубок в полимерной матрице нанокompозита с учетом их специфических особенностей;
- модельная трактовка взаимодействия полимерная матрица- наноапполнитель (межфазной адгезии);
- моделирование свойств, рассматриваемых нанокompозитов с привлечением теории перколяции и фрактального анализа;

- использование современных физических моделей для описания теплофизических свойств нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки;
- применение разработанных методов для прогнозирования свойств исследуемых нанокompозитов.

Глава 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Объекты исследования

В настоящей работе в качестве матричного полимера использован полипропилен (ПП) «Каплен» марки 01030. Это одна из наиболее распространенных отечественных марок ПП. Изначально она предназначалась для производства изделий методом экструзии, поэтому данная марка ПП обладает высокой стойкостью к термоокислительному старению и улучшенными технологическими свойствами. Благодаря своей доступности, цене и технологическим свойствам эта марка ПП достаточно часто используется и при производстве изделий методом литья под давлением. Молекулярная масса для ПП марки 01030 составляет $(2\div 3)\times 10^5$, индекс полидисперсности равен 4,5. Структурная формула полипропилена имеет вид:



Физические свойства этой марки ПП приведены в табл. 2.1 согласно данным завода-производителя.

В качестве нанонаполнителя использованы углеродные однослойные нанотрубки марки «Таунит», представляющие собой протяженные структуры, состоящие из свернутых гексагональных сеток с атомами углерода в узлах. Углеродные нанотрубки (УНТ) марки «Таунит» получены газофазным химическим осаждением (каталитическим пиролизом – CVD) углеводородов (C_xH_y) на катализаторах (Ni/Mg) при атмосферном давлении и температуре $853\div 923$ К. Продолжительность процесса составляла $10\div 80$ мин. Свойства УНТ марки «Таунит» приведены в табл. 2.2.

Таблица 2.1

Физические свойства полипропилена «Каплен» марки 01030

Наименование показателя	Норма для марки	
	Первый сорт	Второй сорт
Показатель текучести расплава, г/10мин	2,3÷3,6	2,3÷3,6
Разброс значений показателя текучести расплава в пределах партии, %, не более	± 15	± 20
Насыпная плотность, кг/м ³	Не нормируют	
Количество включений, шт., не более	3	10
Массовая доля золы, %, не более	0,045	0,060
Массовая доля летучих веществ, %, не более	0,12	0,15
Массовая доля атактической фракции, %, не более	Не нормируют	
Массовая доля изотактической фракции, %, не более	Не нормируют	
Отклонение массовой доли стабилизаторов, %, от указанной в рецептурах 10, 11 и 16	± 20	± 20
Предел текучести при растяжении, МПа, не менее	31	30
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	600	300

Таблица 2.2

Характеристики «Углеродных нанотрубок марки «Таунит»

Наружный диаметр, нм	20÷70
Внутренний диаметр, нм	5÷10
Длина, мкм	2 и более
Общий объем примесей, %	до 5
Общий объем примесей после очистки, %	до 1
Насыпная плотность, кг/м ³	400÷600
Удельная геометрическая поверхность, м ² /г	120÷130
Термостабильность, К	до 900

Кроме того, в качестве наноуплотнителя использованы многослойные углеродные нановолокна (УНВ) с числом слоев 20÷30 нм и диаметром 20÷30 нм. Длина УНВ составляла 2 мкм и более.

Содержание УНТ в нанокompозитах ПП/УНТ варьировалось в пределах 0,25÷3,0 масс. %, а содержание УНВ в нанокompозитах ПП/УНВ – в пределах 0,15÷3,0 масс. %.

2.1.1. Методы приготовления образцов

Наноккомпозиты ПП/УНТ и ПП/УНВ получены смешиванием компонентов в расплаве на двухшнековом экструдере Thermo Haake, модель Reomex RTW 25/42, производство Федеративной Республики Германия (рис. 2.1). Смешивание выполнено при температурном режиме, приведенном в табл. 2.3. Смешивание проводилось при скорости вращения шнека 50 об/мин в течение 5 мин. Диаметр шнека 25 мм, вращение шнеков сонаправленное.



Рис. 2.1. Двухшнековый экструдер Thermo Haake, модель Reomex RTW 25/42

Таблица 2.3

Температурный режим материального цилиндра экструдера по зонам

Порядковый номер зоны	Температура, К
1	463
2	473
3	473
4	503
5	503
6	503
7	503
8	493
Головка цилиндра	463

Образцы для испытаний получены методом литья под давлением на литьевой машине Test Sample Molding Apparate RR/TSMР фирмы Ray-Ran (Тайвань) (рис. 2.2) при температуре 483 К и давлении 43 МПа.

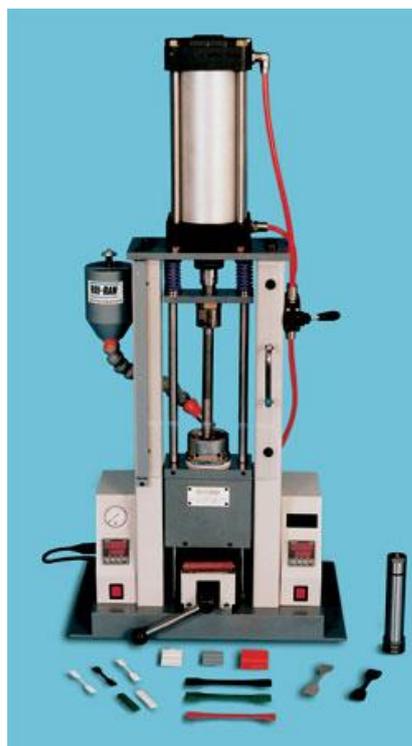


Рис. 2.2. Плунжерно-поршневая литьевая машина марки RR/TSMP/105

2.2. Методы исследования

2.2.1. Растровая электронная микроскопия

Для исследования образцов нанокompозитов ПП/УНТ и ПП/УНВ использовали метод растровой электронной микроскопии (РЭМ). Объекты исследования препарировали в жидком азоте с целью получения сколов. Для получения изображений поверхности скола применяли сканирующий электронный микроскоп высокого разрешения с автоэмиссионным катодом JSM-7500 F фирмы JEOL (Япония). Изображения получали в режиме низкоэнергетических вторичных электронов, поскольку этот режим обеспечивал наиболее высокое разрешение (при энергии первичного пучка 1 кэВ разрешение составляло 1,5 нм, при 5 кэВ – 1 нм). С целью исключения эффектов зарядки, а также разрушения объектов под воздействием электронного зонда (температура перегрева, оцененная по известной формуле Кастена, составляла 10 К) применяли следующие методические подходы:

1) исследования проводили при низком токе электронного зонда (3×10^{-11} А), что обеспечивалось наличием автоэмиссионного катода с холодной полевой эмиссией;

2) применяли специальный режим Gentle Beam, при котором электроны зонда замедлялись непосредственно у поверхности образца, в результате чего энергия первичных электронов уменьшалась до ультранизких значений, что приводило к снижению зарядовых эффектов и исключению разрушения образца с одной стороны и, с другой стороны, диаметр электронного зонда оставался небольшим, что способствовало сохранению высокого разрешения;

3) на поверхность скола наносили методом магнетронного распыления металлическую пленку платины толщиной порядка 5 нм.

2.2.2. Испытания на одноосное растяжение

Механические испытания на одноосное растяжение выполнены на образцах в форме двухсторонней лопатки с размерами согласно ГОСТ 112 62–80. Испытания проводили на универсальной испытательной машине Gotech Testing Machine СТ-TCS-2000, производства Федеративной Республики Германия (рис. 2.3) при температуре 293 К и скорости деформации $\sim 2 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. За результат испытания принимали среднее арифметическое не менее пяти измерений.



Рис.2.3. Универсальная разрывная машина Gotech Testing Machine
СТ-TCS 2000

2.2.3 Ударные испытания по методу Шарпи

Ударные испытания нанокompозитов ПП/УНТ и ПП/УНВ по методу Шарпи

(схема трехточечного изгиба) выполнены на инструментированном маятниковом копре модели GT-7045-MD, производство Тайвань (рис. 2.4). Выбрана шкала энергии 1 Дж таким образом, чтобы при разрушении образца было израсходовано не менее 10 % и не более 80 % запаса энергии ударника. Измерение энергии удара, затраченной на разрушение образца, выполнено как определение разности между первоначальным запасом энергии маятника и энергией, сохранившейся у маятника после разрушения испытуемого образца. Для испытаний использовались образцы размерами 80×10×4 мм с V-образным надрезом 0,8 мм. Расстояние между опорами прибора (пролет) составляло 60 мм. В расчет принимались результаты, полученные на образцах, разрушившихся полностью или с разделением на части, удерживаемые тонкой пленкой (ниткой).



Рис. 2.4. Прибор марки GT-7045-MD

Ударную вязкость образцов с надрезом A_p (в кДж/м²) рассчитывали по формуле:

$$A_p = \frac{U}{B(D - a)} \quad (2.1)$$

где U – энергия, затраченная на разрушение образца, B и D – ширина и толщина образца соответственно, a – глубина надреза.

2.2.4. Испытания на микротвёрдость

Измерения микротвердости по Шору, шкала D , проводили согласно ГОСТ 24621-91 на твердомере модели «Hildebrand» производства Федеративной Республики Германия (рис. 2.5). Выполнены измерения значения наибольших значений микротвердости и ее величин после прохождения релаксационных процессов, что соответствовало 1 и 15 с нахождения образца под нагруженным индентором. Для получения величин микротвердости использованы цилиндрические образцы диаметром 40 мм и толщиной 5 мм.



Рис.2.5. Прибор для измерения микротвердости по Шору модели «Hildebrand»

Проводились не менее пяти измерений микротвердости в разных местах поверхности образца, но на расстоянии не менее 6 мм от точки предыдущего измерения. За результат испытания принимали среднее арифметическое не менее пяти измерений.

2.2.5. Измерения линейного коэффициента теплового расширения

Линейный коэффициент теплового расширения (ЛКТР) определяли на dilatометре ДКВ-5АМ, предназначенном для автоматической регистрации dilatометрических кривых различных твердых тел в интервале температур $293 \div 1173$ К

согласно ГОСТ 15173-80. Действие прибора основано на измерении разности изменения длины испытуемого и стандартного кварцевого образцов.

Для испытаний использовали призматические (6×4 мм) образцы длиной 50 ± 3 мм, непараллельность шлифованных торцов которых составляла не более $\pm 0,02$ мм. Поверхность образцов была ровной, гладкой, не имела раковин, трещин и других дефектов; торцы были перпендикулярны продольной оси образца. Количество образцов для испытаний от каждой партии материала составляло не менее пяти. Перед испытаниями измеряли длину образца с точностью $\pm 0,01$ мм. Устанавливали скорость подъема температуры (не более 10 К/мин) и выбирали масштаб измерения удлинения образца при нагревании, после чего образец устанавливался в кварцевый блок. Далее записывали его дилатометрическую кривую относительно плавленого кварца.

Средний ЛКТР α (K^{-1}) испытуемого образца рассчитывали по уравнению:

$$\alpha = \frac{\Delta l_n + \Delta l_n}{l_0} + \frac{1}{T_{i+1} - T_i} + \alpha_k \quad (2.2)$$

где Δl_n – разность показаний электропотенциометра по шкале «У» в диапазоне температур $T_{i+1} \div T_i$, дается в мм; Δl_n – достижение нулевого деления прибора в диапазоне температур $T_{i+1} \div T_i$, мм; l_0 – размер испытываемого образца при $T=293K$, мм; α_k – линейный коэффициент теплового расширения эталонного кварцевого стекла в диапазоне температур $T_{i+1} \div T_i$, K^{-1} (как дано ВНИИФТРИ Государственного комитета стандартов РФ).

В качестве результата испытаний для каждой серии наноматериалов принимали среднее арифметическое 10 измерений, округленное до $1 \times 10^{-6} K^{-1}$.

2.2.6. Измерения дифференциальной сканирующей калориметрии

Кинетика кристаллизации нанокомпозитов ПП/УНТ исследована методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе фирмы Perkin Elmer, модель DSC 4000, производство Великобритания (рис. 2.6), со скоростью изменения температуры 10 К/мин. На всем протяжении сканирования образцы, имеющие массу 0,20 г, располагались в атмосфере гелия, который продувался при

скорости 25 мл/мин. Температура плавления определена по положению максимальной интенсивности пиков ДСК, а степень кристалличности – по площади под этими пиками. В полученных результатах учтено влияние массовой доли нанонаполнителя на интенсивность пиков ДСК. Все данные приведены для образцов с одинаковой термической предысторией. В качестве эталонного вещества использован сапфир.



Рис. 2.6. Дифференциальный сканирующий калориметр Perkin Elmer, модель DSC 4000

2.2.7. Измерения показателя текучести расплава

Вязкость расплава нанокompозитов ПП/УНТ характеризовалась показателем текучести расплава (ПТР). Измерения ПТР выполнены на экструзионном пластометре ИИРТ-5 (рис. 2.7) с диаметром капилляра $2,095 \pm 0,005$ мм при температуре 513 К и нагрузке 2,16 кг. Образец выдерживался при указанной температуре в течение $5,0 \pm 0,5$ мин.

Для измерения ПТР отбирались отрезки экструдированного материала, последовательно отсекаемые каждые 30 с. Отрезки, включающие пузырьки воздуха, не использовались. После охлаждения полученные отрезки взвешивались каждый в отдельности с точностью 10^{-4} г числом не менее трех раз. Масса отрезка определялась как среднее арифметическое результата взвешивания всех отрезков.

Величина ПТР определялась по уравнению:

$$\text{ПТР} = \frac{600m}{t}, \text{ г/(10 мин)}, \quad (2.3)$$

где m – средняя масса экструдированных отрезков, г; t – интервал времени между двумя последовательными отсечениями, с.



Рис. 2.7. Экструзионный пластометр ИИРТ-5

За результат испытаний принимали среднее арифметическое двух измерений на трех отрезках материала, расхождение по массе между которыми не превышало 5%.

2.3. Статистическая обработка экспериментальных данных

Основная задача эксперимента в конечном счете сводится к оценке генеральной средней по выборочным данным. Точность такой оценки называется ошибкой репрезентативности [98]:

$$\Delta x = \bar{x} - \bar{X} \quad (2.4)$$

где \bar{x} и \bar{X} - соответственно выборочное и генеральное среднее.

Учитывая случайный характер величины Δx , истинное значение признака \bar{x} можно оценить только с определенной (доверительной) вероятностью P_α , характеризующей вероятность попадания в симметричный доверительный интервал

$$(\bar{x} - \Delta x < \bar{x} < \bar{x} + \Delta x).$$

В условиях измерения экспериментальных данных удобнее не считать погрешность эксперимента, а определить необходимое число измерений того или иного параметра в серии N (объем выборки), которое даст требуемую точность. Для этого задаемся величиной доверительной вероятности P_α , которая здесь принята равной 0,95. Кроме того, необходимо определить размах вариации R в имеющихся экспериментальных данных, величина которого дается следующим образом [98]:

$$R = x_{\max} - x_{\min} \quad (2.5)$$

где x_{\max} и x_{\min} соответственно максимальная и минимальная выборочная величина определяется в эксперименте.

Чтобы оценить объем выборки N , нужно предварительно определить величину критерия точности (критерия Стьюдента) t_R из уравнения [98]:

$$\Delta x = t_R R \quad (2.6)$$

Затем, определив величину t_R согласно уравнению (2.6), можно найти величину N (при условии $N < 10$) из приведенной на с. 94 работы [98] таблицы.

В качестве примера рассмотрим расчет величины N для определения модуля упругости нанокompозита E_n с требуемой точностью. Если мы хотим определить величину E_n с точностью $\pm 5\%$, т.е., для среднего значения $E_n = 1200$ МПа в пределах $1140 \div 1260$ МПа, то получим $\Delta x = 60$ МПа. При экспериментальном определении E_n получено $E_n^{\max} = x_{\max} = 1270$ МПа и $E_n^{\min} = x_{\min} = 1180$ МПа, т.е., $R = 90$ МПа. Далее из уравнения (2.6) определяем критерий Стьюдента t_R , равный 0,67. И наконец, из таблицы на с. 94 работы [98] для указанной величины t_R получим $N = 5$, т.е, для получения точности определения $E_n \pm 5\%$ с доверительной вероятностью $R_\alpha = 0,95$ требуется определить среднюю величину пяти измерений E_n , что и выполнено в настоящем эксперименте (см. раздел 2.4).

Выводы к главе 2

В результате анализа многочисленных источников, объектом исследования в представленной работе были выбраны нанокompозитные материалы на основе

полимерной матрицы с нанонаполнителем.

В качестве матричного полимера, использован полипропилен (ПП) «Каплен» марки 01030, имеющий средневесовую молекулярную массу $(2-3) \times 10^5$ и индекс полидисперсности 4,5. Выбор полипропилена обусловлен, тем, что он обладает высокой стойкостью к термоокислительному старению и улучшенными технологическими свойствами. Благодаря своей доступности, цене и технологическим свойствам эта марка ПП достаточно часто используется при производстве изделий методом литья под давлением.

В качестве нанонаполнителя использованы углеродные однослойные нанотрубки марки «Таунит» представляющие собой протяженные структуры, состоящие из свернутых гексагональных сеток с атомами углерода в узлах. Кроме того, в качестве нанонаполнителя использованы многослойные углеродные нановолокна (УНВ) с числом слоев $20 \div 30$ нм и диаметром $20 \div 30$ нм. Длина УНВ составляла 2 мкм и более.

Для сравнения полученных результатов были использованы данные еще для одного нанокompозита на основе полидиметилсилоксана (ПДМС), наполненного многослойными УНТ с внешним диаметром $60 \div 100$ нм, внутренним диаметром $5 \div 10$ нм и длиной 5-15 мкм [41]. Содержание УНТ в этом случае варьировалось в пределах $1 \div 7$ масс. %

Выбор углеродных нанотрубок (УНТ) и нановолокон (УНВ) в качестве нанонаполнителей обусловлен высокими механическими характеристиками, наряду с малой плотностью, что делают их перспективным нанонаполнителем для полимерных нанокompозитов.

Для исследования взаимосвязи структуры и свойств нанокompозитов в работе использованы следующие экспериментальные методы: метод растровой электронной микроскопии (РЭМ), метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), механические испытания на одноосное растяжение, ударные испытания по методу Шарпи, испытания на микротвердость по Шору, измерения линейного коэффициента теплового расширения.

Глава 3. СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ, НАПОЛНЕННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ (НАНОВОЛОКНАМИ)

Превосходные жесткость и прочность на растяжение углеродных нанотрубок (УНТ) и нановолокон (УНВ) наряду с их малой плотностью делают их перспективным нанопополнителем для полимерных нанокомпозитов [2, 29]. Однако высокая степень анизотропии этих наноматериалов и их низкая поперечная жесткость приводят к сворачиванию УНТ и УНВ в кольцеобразные структуры (см. рис. 1.2), что влияет на свойства получаемых нанокомпозитов. Так, данные электронной микроскопии показали [18, 43], что наблюдается формирование углеродными нанотрубками кольцеобразных структур с радиусом порядка микрометра. Поэтому в работе [99] было выполнено исследование зависимости радиуса сворачивания УНТ и УНВ от их геометрических характеристик – диаметра и длины. Кроме данных для нанокомпозитов ПП/УНТ и ПП/углеродные нановолокна, применялись литературные результаты для наноматериала, где матричным полимером служил полидиметилсилоксан (ПДМС), а в качестве нанопополнителя использовались многослойные углеродные нанотрубки, имеющие наружный диаметр $60 \div 100$ нм, внутренний $5 \div 10$ нм и длину, варьирующуюся в пределах $5 \div 10$ мкм. Для этих нанокомпозитов концентрация нанопополнителя изменялась в интервале $1 \div 7$ масс. %.

Как отмечалось выше, высокая степень анизотропии УНТ и УНВ (для рассматриваемых нанотрубок аспектное отношение равно $80 \div 120$) определяет образование кольцеподобных формирований. Использование представлений теории перколяции автор [9] продемонстрировал, что в случае таких формирований их радиус R_n зависит от объемного содержания φ_n согласно следующему уравнению:

$$\varphi_n = \frac{L_n \pi r_n^2}{(2R_n)^3}, \quad (3.1)$$

в котором L_n и r_n – длина и радиус УНТ (УНВ), соответственно.

Значение φ_n было определено по хорошо известной формуле [71]:

$$\varphi_n = \frac{W_n}{\rho_n}, \quad (3.2)$$

в котором W_n является содержанием углеродных нанотрубок по массе, ρ_n – плотность нанонаполнителя оцениваемая по формуле [6]:

$$\rho_n = 0,188(D_n^{\text{внеш}} - D_n^{\text{внут}})^{1/3}, \quad (3.3)$$

в которой $D_n^{\text{внеш}}$ и $D_n^{\text{внут}}$ - внешний и внутренний диаметры нанотрубки, соответственно.

Поскольку, согласно уравнению (3.1), величина значение R_n уменьшается по мере повышения φ_n и снижения D_n ($D_n = 2r_n$), то на рис. 3.1 показана зависимость приведенного радиуса кольцеобразных структур $R_n (D_n/D_{\text{эт}})^2$, где $D_{\text{эт}}$ - диаметр эталонного (базового) нанонаполнителя, в качестве которого принята средняя величина D_n для УНТ «Таунит», равная 45 нм, от обратной величины степени объемного наполнителя φ_n .

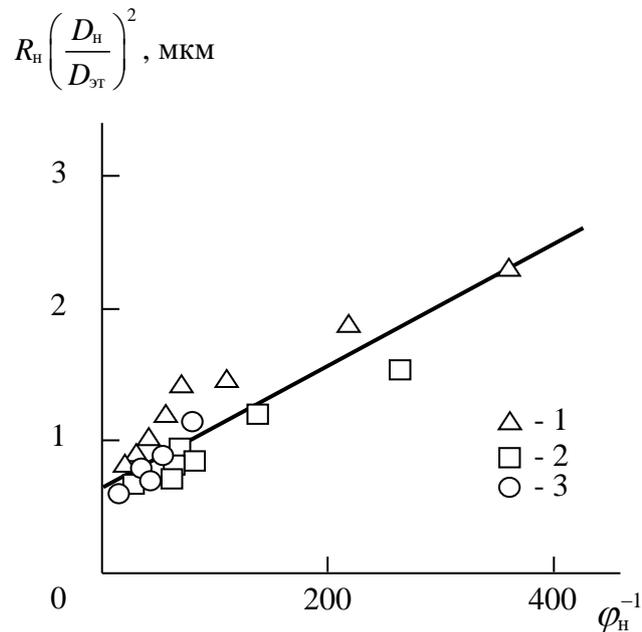


Рис. 3.1. Соотношение нормализованного радиуса кольцеподобных формирований $R_n(D_n/D_{\text{эт}})^2$ и объемной концентрации нанотрубок φ_n в виде ее обратной величины для рассматриваемых наноматериалов ПП/УНВ (1), ПП/УНТ (2) и ПДМС/УНТ (3)

Как следует из указанных рис. 3.1, указанная корреляции близка к линейной и общей для рассматриваемых углеродных нанотрубок, что дает возможность вы-

разить ее следующей формулой [99]:

$$R_n^T = \left(\frac{D_n}{D_{эт}} \right)^2 (0,64 + 4,5 \cdot 10^{-3} \varphi_n^{-1}), \text{ мкм} \quad (3.4)$$

в которой параметр $D_{эт}$ означает диаметр базовой или эталонной нанотрубки.

Следует указать тот факт, что уравнение (3.4) не включает длину УНТ (УНВ) L_n в отличие от уравнения (3.1). Поскольку увеличение L_n приводит к росту R_n (см. формулу (3.1)), то это означает, что увеличение L_n неявным способом снижает величину φ_n .

Рис. 3.2 показывает сравнение значений радиуса кольцеподобных формирований углеродных нанотрубок (нановолокон), рассчитанных согласно уравнениям (3.1) R_n и (3.4) R_n^T [99].

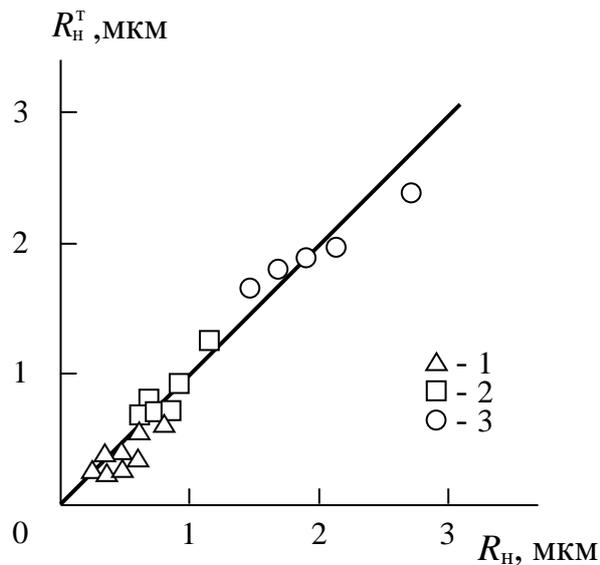


Рис. 3.2. Сравнение размеров кольцеобразных формирований, оцененных согласно формулам (3.1) R_n и (3.4) для нанокомпозитов на основе полипропилена, наполненных углеродными нановолокнами (1), нанотрубками (2) и полидиметилсилоксана, наполненного нанотрубками (3)

Из этих данных следует, что получено удовлетворительное соответствие этих показателей (среднее расхождение результатов двух моделей равно $\sim 13,6\%$ и этого вполне хватает для их практического применения).

Далее рассмотрим вопрос перколяции нанотрубок (нановолокон), который

очень важен для проектирования электропроводящих нанокомпозитов [43]. Величина порога перколяции φ_c определяется согласно уравнению [9]:

$$\varphi_c = \frac{\pi}{12} \left(\frac{D_n}{2R_n} \right), \quad (3.5)$$

На рис. 3.3 приведены зависимости $\varphi_n(W_n)$ и $\varphi_c(W_n)$ для нанокомпозитов ПП/УНВ. Как можно видеть, условие $\varphi_n > \varphi_c$ реализуется при достаточно малых $\varphi_n \geq 0,01$. Еще меньшие значения φ_c получены для двух других исследуемых нанокомпозитов [99].

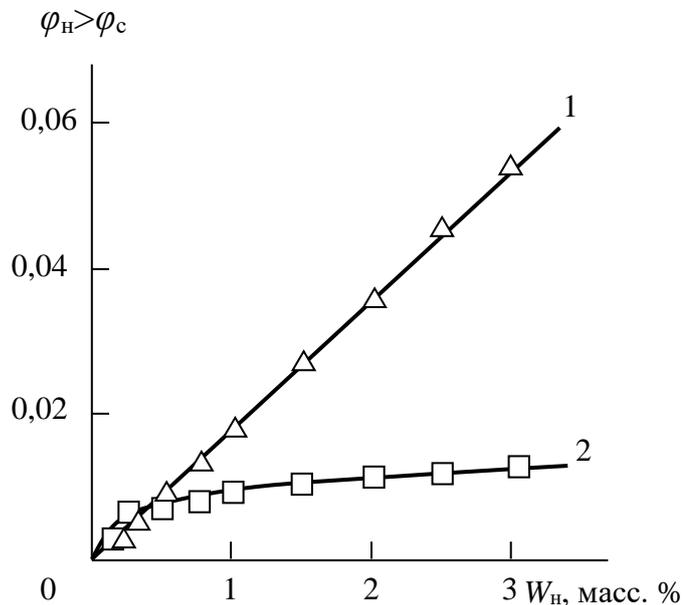


Рис. 3.3. Зависимости объемного содержания нанонаполнителя φ_n (1) и порога перколяции φ_c (2) от массового содержания УНВ W_n для нанокомпозитов ПП/УНВ

Таким образом, выше получено эмпирическое уравнение, позволяющее прогнозировать радиус кольцеобразных наноструктур, исходя только из диаметра и объемного содержания нанотрубок (нановолокон). Оценки согласно этому уравнению дают достаточно хорошее соответствие с перколяционной моделью. Показано, что даже небольшое содержание анизотропного нанонаполнителя ($\varphi_n \geq 0,01$) позволяет получить электропроводящие полимерные нанокомпозиты.

Как известно [18, 96, 100], обработка ультразвуком часто применяется для диспергирования УНТ. Поэтому представляет интерес теоретическое исследование влияния обработки ультразвуком (УЗ-обработки) нанокомпозитов полимер/УНТ агрегацию углеродных нанотрубок, выраженную образованием кольцеобразных формирований. Для экспериментального обоснования теоретической модели задействованы результаты [8] для нанокомпозитов на основе двух эпокси-полимеров (ЭП/УНТ) с ультрамалыми концентрациями углеродных нанотрубок ($W_n \leq 0,1$ % по массе). Матричными полимерами были эпоксидиановый полимер ЭД-20 (ЭД) и диглицидиловый эфир дефинилолпропана (ДЭД). УНТ, имеющие наружный диаметр ~ 50 мкм и среднюю длину 2 мкм с массовым содержанием $W_n = 0,0009 \div 0,10$ масс. % которые подвергались диспергированию обработкой ультразвуком при 22 МГц.

В работе [101] было продемонстрировано, что формирование кольцеподобных структур углеродными нанотрубками с радиусом R_n контролирует показатели нанокомпозита, в частности, уровня межфазных взаимодействий, характеризуемого безразмерным показателем b_α . Взаимосвязь b_α и R_n дается следующим уравнением [101]:

$$b_\alpha = 4,8(R_n^2 - 0,28), \quad (3.6)$$

где R_n дается в мкм.

В свою очередь, параметр b_α определяется с помощью перколяционного соотношения (1.11), где величина коэффициента c равна 2,41 [6]. Поскольку величина R_n , определяемая согласно уравнению (3.6), получена по результатам испытаний образцов нанокомпозитов ЭД/УНТ и ДЭД/ определена из данных механических испытаний, рассматриваемых нанокомпозитов, то это означает, что она испытывает структуру углеродных нанотрубок, полученную воздействием обработки ультразвуком. Далее можно рассчитать значение R_n для кольцеподобных структур углеродных нанотрубок, сформированных без обработки ультразвуком, используя перколяционный соотношение (3.1).

Рис. 3.4 показывает зависимость $R_n(\varphi_n)$ для нанокомпозитов на основе

эпоксиполимеров, наполненных углеродными нанотрубками. Как и ожидалось, использование обработки ультразвуком дает значительное увеличение R_n . Указанный эффект особенно ярко выражен при очень малых содержаниях углеродных нанотрубок, а именно, для $\varphi_n \leq 10^{-4}$. Оценки согласно уравнению (3.1) показали, что применение УЗ-обработки эквивалентно снижению φ_n в 540 раз при наименьших из используемых значений φ_n и в 115 раз – при наибольших.

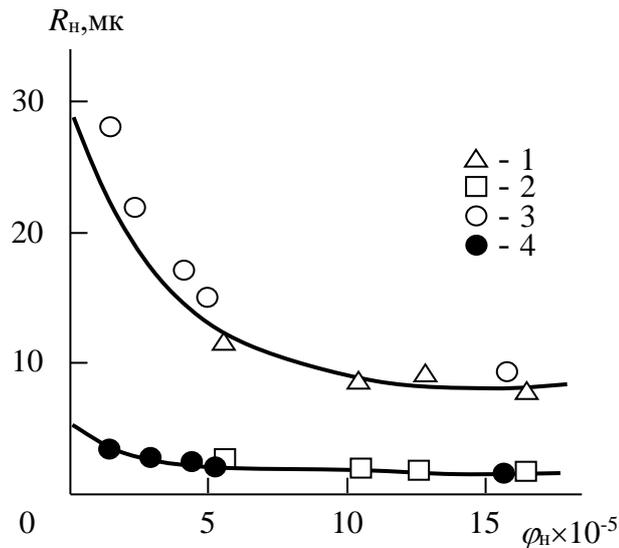


Рис. 3.4. Корреляция радиуса кольцеобразных формирований углеродных нанотрубок при приложении УЗ-воздействия (1, 3) и в его отсутствии R_n (2, 4) и объемной концентрации УНТ для нанокомпозитов ЭД/УНТ (1, 2) и ДЭД/УНТ (3, 4).

Учитывая снижение эффективности обработки ультразвуком при увеличении концентрации нанонаполнителя, можно построить корреляцию разности значений ΔR_n с применением обработки ультразвуком и без него ΔR_n ($\Delta R_n = R_n^{y3} - R_n$), характеризующей указанную эффективность, от параметра $\varphi_n^{1/3}$. Указанная форма корреляции $R_n(\varphi_n)$ позволяет выполнить ее линеаризацию. Из графика рис. 3.5 следует снижение разности ΔR_n при увеличении φ_n , что можно выразить аналитический так:

$$\Delta R_n = 36 - 600 \varphi_n^{2/3}, \text{ мкм} \quad (3.7)$$

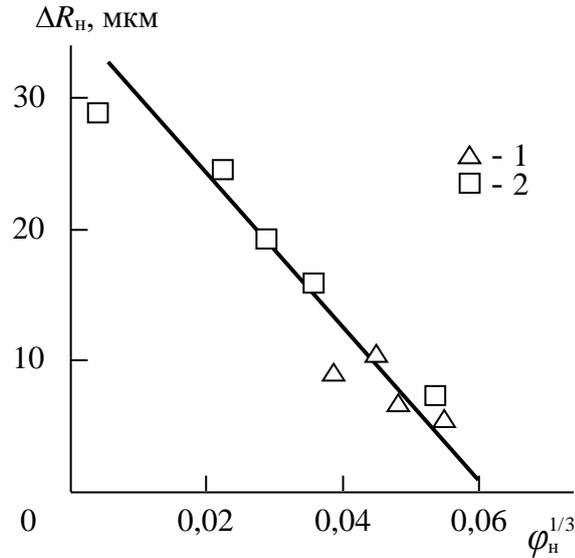


Рис. 3.5. Корреляция разности размеров кольцеобразных формирований углеродных нанотрубок ΔR_n при применении УЗ-воздействия и в его отсутствие и параметра $\varphi_n^{1/3}$ для нанокompозитов ЭД/УНТ (1) и ДЭД/УНТ (2)

Согласно уравнению (3.7), величина φ_n , при которой $\Delta R_n = 0$, т.е., при которой УЗ-обработка перестает действовать на геометрию УНТ, равна $\sim 21,6 \times 10^{-5}$. Рассмотрим физический аспект этого эффекта. Величина порога перколяции φ_c в случае формирования углеродными нанотрубками непрерывного каркаса может быть определена согласно уравнению (3.5), расчет, согласно которому показал, что величина φ_c варьируется в пределах $(23 \div 94) \times 10^{-5}$ при изменении R_n в интервале $7 \div 28$ мкм. Это значение φ_c примерно на порядок меньше аналогичного параметра, определенного авторами [18] с помощью другой методики.

Предполагается [18], что процедура объединения углеродных нанотрубок в тяжи (жгуты) начинается при $\varphi_n > \varphi_c$. Изложенные выше результаты дают возможность предположить, что УЗ-воздействие не оказывает влияния на объединение углеродных нанотрубок в жгуты, но сильно влияет на пространственную структуру УНТ, характеризуемую радиусом кольцеобразных структур R_n , при φ_n ниже перколяционного порога.

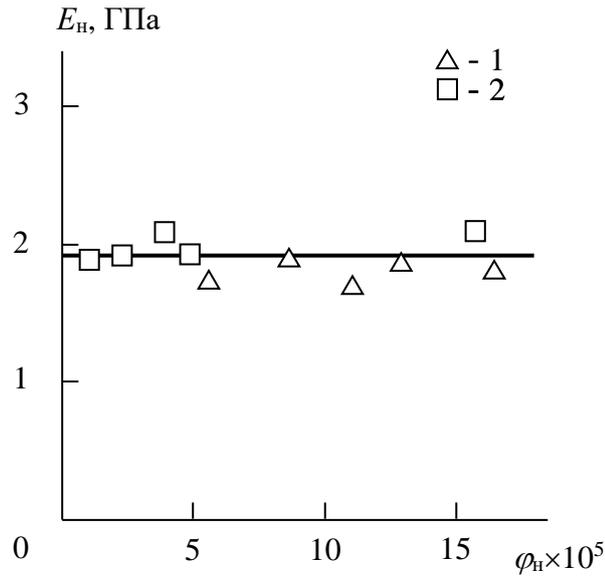


Рис. 3.6. Соотношение между модулем Юнга E_n и содержанием углеродных нанотрубок φ_n по объёму для рассматриваемых наноматериалов ЭД/УНТ (1) и ДЭД/УНТ (2)

Корреляция модуля Юнга E_n и содержания углеродных нанотрубок по объёму φ_n для исследуемых нанокомпозитов показана на графике рисунка 3.6. Результаты этого рисунка следует, систематического изменения E_n при вариации φ_n более чем на порядок не наблюдается. Это объясняется снижением b_α в 16 раз по мере роста φ_n в интервале $(1,2 \div 16,0) \times 10^{-5}$ согласно уравнению (1.11) и при соответствующим снижении R_n в 4 раза согласно уравнению (3.6). Другими словами, увеличение концентрации нанонаполнителя (УНТ) балансируется изменением их структуры, определяемом уменьшением радиуса кольцеподобных формирований углеродных нанотрубок R_n .

Следовательно, приведенные выше результаты показали, что в процессе получения нанокомпозитов полимер/УНТ реализуются два процесса: агрегация УНТ (формирование жгутов нанотрубок) и образование кольцеобразных структур УНТ, которое также является специфическим процессом агрегации для этого класса нанонаполнителей. Первый из указанных процессов реализуется при содержаниях УНТ выше порога перколяции. Действие обработки ультразвуком отражается только на структуре углеродных нанотрубок и выражается существенным (почти десятикратном) росте радиуса их кольцеподобных формирований. В

условиях, когда концентрация углеродных нанотрубок меньше их порога перколяции, рост концентрации УНТ сбалансирован уменьшением радиуса их кольцеобразных формирований, что дает примерно постоянное значение для модуля упругости нанокомпозитов.

Процессы агрегации наполнителя по существу определяет, как структуру нанонаполнителя, так и свойства нанокомпозитов в целом [13]. Указанный эффект гораздо ярче выражен в случае нанокомпозитов, имеющих очень большую (до 2800 м²/г) удельную поверхность, что является отличительным признаком наночастиц вообще (см. уравнение (1.12)) [6]. В случае УНТ сильные ван-дер-ваальсовы взаимодействия между ними интенсифицируют агломерацию [18]. Часто процесс агломерации нанонаполнителя в значительной степени ухудшает свойства нанокомпозитов. Это обстоятельство делает необходимым анализ процесса агломерации углеродных нанотрубок и его воздействия на упругие свойства рассматриваемых нанокомпозитов.

В работе [18] для оценки величины E_n нанокомпозитов была использована одна из модификаций правила смесей. Изначально указанное правило смесей дает верхнюю границу этого параметра в случае нанокомпозитов (см. уравнение 1.1)):

$$E_n = E_m \cdot (1 - \varphi_n) + b_p \cdot E_{\text{УНТ}} \cdot \varphi_n, \quad (3.8)$$

где $E_{\text{УНТ}}$ – модуль Юнга углеродных нанотрубок, b_p – показатель, который указывает уровень реализации жесткости УНТ в полимерной матрице нанокомпозита. По своему физическому смыслу произведение $b_p \cdot E_{\text{УНТ}}$ характеризует реальный модуль УНТ или, более строго модуль упругости жгутов углеродных нанотрубок.

Определение показателя b_p с помощью соотношения (3.8) продемонстрировало его уменьшение от 0,052 до 0,010 в диапазоне $W_n = 0,25 \div 3,0$ масс. %. Это значит, что модуль Юнга жгутов углеродных нанотрубок, т.е., реальный модуль упругости УНТ $E_{\text{жг}} = b_p E_{\text{УНТ}} = 10 \div 52$ ГПа, если величина $E_{\text{УНТ}}$ принимается равной 1 ГПа [41]. Следует указать, что цитированные выше величины $E_{\text{жг}}$ позволяют утверждать, что применение правила смесей является перспективным инструментом для оценки упругих характеристик нанокомпозитов. Как отмечалось в главе 1,

это правило справедливо при одинаковых деформациях в компонентах нанокompозита.

Едва ли можно предположить подобное равенство для рассматриваемых нанокompозитов, в которых жесткость компонент отличается примерно на три порядка величины. Уменьшение жесткости жгутов углеродных нанотрубок $E_{\text{жг}}$ относительно показателя для отдельной наночастицы делает более корректным использование правила смесей для нанокompозитов, но его физически строгое применение возможно только композитов, состоящих из двух полимерных фаз (например, смесей полиэтиленов разной плотности [102]). Затем можно определить диаметр жгута углеродных нанотрубок $D_{\text{жг}}$, используя следующее соотношение [41]:

$$\frac{1}{E_{\text{жг}}} = \frac{1}{E_{\text{УНТ}}} + \frac{10}{3G} \frac{D_{\text{жг}}^2}{L_{\text{жг}}^2} \quad (3.9)$$

где G – модуль сдвига для жгута и $L_{\text{жг}}$ – средняя длина жгута.

В правой стороне соотношения (3.9) второе слагаемое принимает во внимание сдвиг нанотрубок, составляющих жгут, относительно друг друга.

Модуль сдвига G оценен как 1 ГПа [41], а величина $L_{\text{жг}}$ – как равная длине отдельной УНТ, т.е., 2 мкм. Оценки с использованием соотношения (3.8) в рамках предложенных выше условий обнаружили рост $D_{\text{жг}}$ в интервале $0,148 \div 0,345$ мкм при вариации $\varphi_{\text{н}}$ от 0,0037 до 0,0449. Следует указать, что полученная степенная корреляция размера агрегата наночастиц и концентрации нанонаполнителя аналогична обнаруженной ранее для композитов полигидроксиэфир/графит, наполненных дисперсными наполнителем [13]. На рис. 3.7 показана корреляция параметров $D_{\text{жг}}$ и $\varphi_{\text{н}}$, которую можно аппроксимировать следующим соотношением:

$$D_{\text{жг}} = 2\varphi_{\text{н}}^{(1/2)}, \text{ мкм} \quad (3.10)$$

Авторы [18] обнаружили рост степени усиления $E_{\text{н}}/E_{\text{м}}$ в случае нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки при увеличении удельной поверхности наполнителя. Значение последнего показателя $S_{\text{и}}$ в случае жгутов углеродных нанотрубок определяется из уравнения [11]:

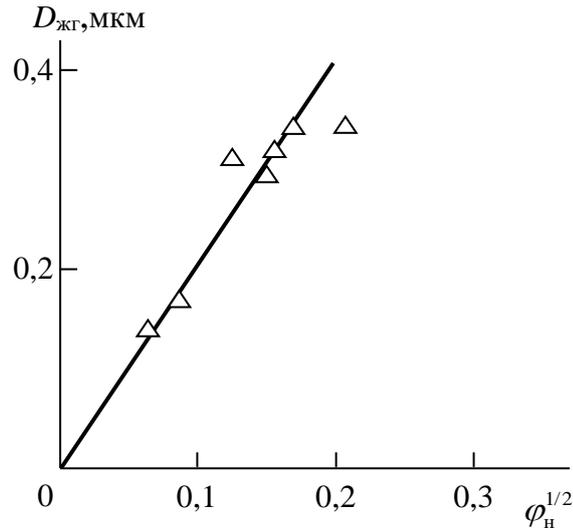


Рис. 3.7. Взаимосвязь поперечного размера жгута углеродных нанотрубок $D_{жг}$ и объемной концентрации УНТ φ_n для нанокомпозитов ПП/УНТ

$$S_u = \frac{6}{\rho_{жг} D_{жг}}, \quad (3.11)$$

где $\rho_{жг}$ – удельная плотность жгута углеродных нанотрубок, оцениваемая по формуле, аналогичной уравнению (3.3) [6]:

$$\rho_{жг} = 0,188 (D_{жг})^{1/3}. \quad (3.12)$$

Следует предположить, что площадь поверхности всех углеродных нанотрубок в нанокомпозите пропорциональна показателю $(S_u \varphi_n)^{1/2}$, где форма этой корреляции становится линейной, а показатель степени $1/2$ предполагает равное влияние этих характеристик на степень усиления E_n/E_m . Как показали данные рис. 3.8, корреляция $E_n/E_m (S_u \varphi_n)^{1/2}$ действительно линейна, и она проходит через начало координат, что позволяет аппроксимировать ее соотношением:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 0,50 (S_u \varphi_n)^{1/2} \quad (3.13)$$

Соотношение (3.13) в равной степени корректно трактует данные и для других наноматериалов, наполненных УНТ. Например, авторы [18] получили величины E_n/E_m для нанокомпозитов эпоксиполимер/углеродные нанотрубки в диапазоне $\varphi_n = (1,29 \div 142,9) \times 10^{-5}$. Оценки величины S_u по формуле (3.11) и затем расчет

E_H/E_M согласно формуле (3.13) дают величины этого показателя в интервале $1,024 \div 1,250$, что хорошо соответствует данным, полученным в эксперименте ($E_H/E_M = 1,074 \div 1,387$ [18]). Количество нанотрубок на один агрегат (жгут) оценивается использованием следующей формулы [6]:

$$\frac{D_{\text{жг}}}{2} = \left(\frac{n_{\text{УНТ}} S_{\text{УНТ}}}{\pi \eta_{\text{УНТ}}} \right)^{1/2}, \quad (3.14)$$

где $S_{\text{УНТ}}$ – поперечное сечение отдельной нанотрубки, $\eta_{\text{УНТ}}$ – специфическая плотность упаковки для УНТ примерно равная 0,74 [11].

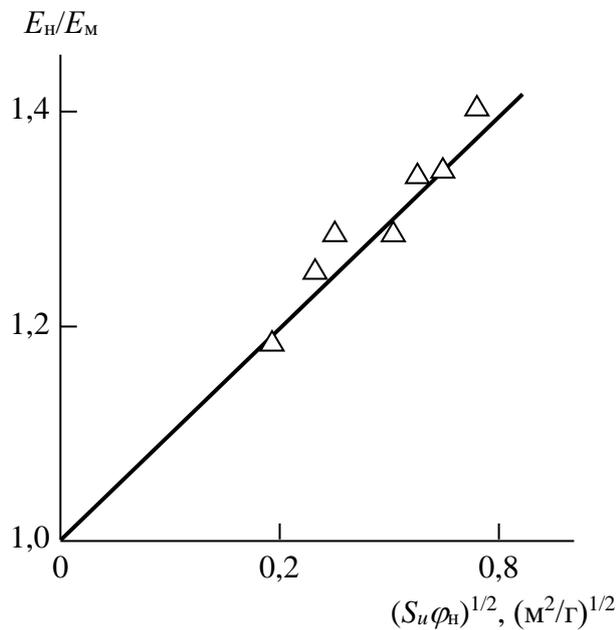


Рис. 3.8. Зависимость степени усиления E_H/E_M от комплексного параметра $(S_u \varphi_n)^{1/2}$ для нанокомпозитов ПП/УНТ

Расчеты с использованием формулы (3.14) продемонстрировали изменение $n_{\text{УНТ}}$ в интервале $7,9 \div 43,0$ при вариации φ_n от 0,0037 до 0,0449. Охарактеризовать структуру жгута можно с помощью ее фрактальной размерности $d_f^{\text{жг}}$, определяемой по формуле [103]:

$$\rho_{\text{жг}} = \rho_{\text{нл}} \left(\frac{D_{\text{жг}}}{2D_n} \right)^{d_f^{\text{жг}} - d}, \quad (3.15)$$

где $\rho_{пл}$ – плотность материала УНТ в состоянии плотной упаковки (плотность евклидова объекта), равная 2000 кг/м^3 , d – размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в нашем случае $d = 3$).

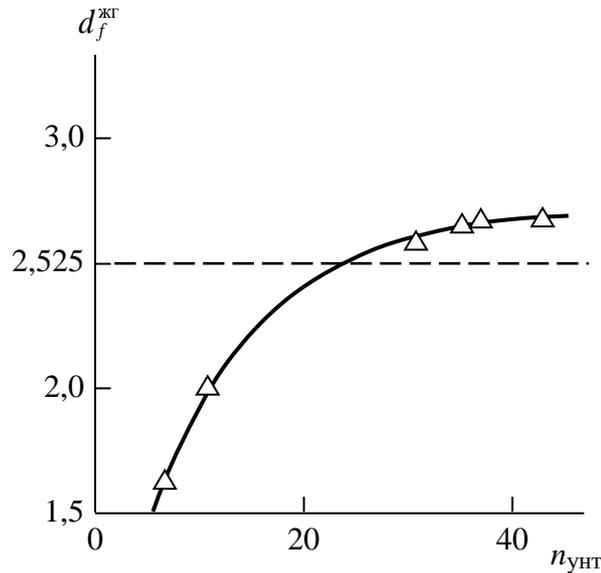


Рис. 3.9. Корреляция структуры жгута углеродных нанотрубок характеризуемая ее фрактальной размерностью $d_f^{жг}$, и количества входящих в него нанотрубок $n_{УНТ}$ для нанокompозитов ПП/УНТ. Штриховая горизонтальная линия указывает величину размерности для кластера Виттена-Сандера

Оценки размерности $d_f^{жг}$ согласно формуле (3.15) показали ее изменение от 1,61 до 2,68. На рис. 3.9 показана тенденция изменения $d_f^{жг}$ как функция вариации количества УНТ на один жгут $n_{УНТ}$ для нанокompозитов ПП/УНТ. Из данных рис. 3.9 вытекает очень слабо упакованная структура пучка УНТ при $n_{УНТ} \leq 10$, а рост числа УНТ на один жгут дает значительное повышение $d_f^{жг}$ и при $n_{УНТ} \approx 20$ достигает величины размерности образуемого диффузионно-контролируемой агрегацией кластера Виттена - Сандера ($d_f = 2,5$ [104]). Если величина $n_{УНТ}$ превышает 20, то $d_f^{жг}$ становится больше 2,5, что вызвано увеличением концентрации УНТ ϕ_n и обусловленным этим фактором снижением траектории блуждания углеродных нанотрубок d_w , которые образуют жгут [106]. Полученный результат доказывается расчетом размерности d_w по формуле [107]

$$d_f^{\text{жг}} = \frac{d^2 + (d_w - 1)}{d + (d_w - 1)}. \quad (3.16)$$

Оценки по формуле (3.16) продемонстрировали уменьшение d_w от 7,52 при наименьшем φ_n до 1,58 - при наибольшем. Физический смысл этого снижения d_w – переход траекторий УНТ к квазилинейным, для которых $d_w = 1$, что формирует жгуты с размерностью $d_f^{\text{жг}} \rightarrow 3,0$ [106].

И, наконец, исследуем воздействие агрегации УНТ на упругие свойства изучаемых нанокомпозитов. В отсутствие процесса агрегации УНТ значение $S_u > 200 \text{ м}^2/\text{г}$, рассчитанное для изолированной нанотрубки, было бы константой при произвольной величине φ_n . Далее оценки по формуле (3.13) позволяют получить $E_n/E_m = 2,49$ и, соответственно, $E_n = 2,45 \text{ ГПа}$ при экспериментальном значении $E_n = 1,38 \text{ ГПа}$. Другими словами, исключение агрегации углеродных нанотрубок позволило бы увеличить жесткость рассматриваемых нанокомпозитов почти в два раза при сохранении малой концентрации УНТ примерно 3,0 масс. %. Отметим, что эта оценка является консервативной, поскольку она не учитывает повышения уровня межфазной адгезии вследствие подавления агрегации УНТ.

Таким образом, изучена агрегация углеродных нанотрубок как процесс формирования их пучков (жгутов). Было обнаружено, что этот процесс определяет значительное уменьшение жесткости рассматриваемых нанокомпозитов. Величина плотности таких пучков или жгутов контролируется продолжительностью ожидания агрегации и связанной с ней размерностью блуждания наночастиц (нанотрубок) до контакта с аналогичными углеродными нанотрубками.

В настоящее время исследованию структуры поверхности нанонаполнителя (в том числе и углеродных нанотрубок) уделяется очень мало внимания [46]. Тем не менее, исследования в рамках фрактального анализа показывают значимость этого фактора [6]. Во-первых, наличие фрактальной поверхности с относительно большой размерностью может оказывать влияние на термодинамические свойства всей системы (композита) [108]. Во-вторых, вариация структуры поверхности нанонаполнителя изменяет конформацию макромолекул в месте контакта, что

сказывается на свойствах межфазного слоя полимер-наполнитель [87]. Поэтому очевидно, что для полноценного изучения структуры композитов необходимы подходы, позволяющие оценить величину фрактальной размерности поверхности частиц нанонаполнителя d_n , характеризующей ее структуру. Однако, в случае нанонаполнителей ситуация осложняется очень высокой шероховатостью (фрактальностью) их поверхности и очень малыми размерами нерегулярностей ее структуры. Было показано [109, 110], что полимерная макромолекула, обладающая конечной жесткостью, не в состоянии воспроизвести указанные нерегулярности и поэтому в структурных оценках должна использоваться эффективная величина размерности $d_n(d_n^{\text{эф}})$. Авторы [111] выполнили экспериментальную оценку величины d_n для агрегатов частиц графита в полимерных композитах полигидроксиэфир/графит, используя «метод ячеек» [112]. В работе [113] этот же метод применен для оценки величины d_n углеродных нанотрубок и выполнено сравнение полученного результата с теоретическими оценками.

На рис. 3.10 приведена электронная микрофотография углеродной трубки «Таунит» в матрице ПП [113]. Как можно видеть, на масштабах длины порядка 100 нм проекция поверхности УНТ представляется довольно гладкой, хотя и существенно непрямолинейной.

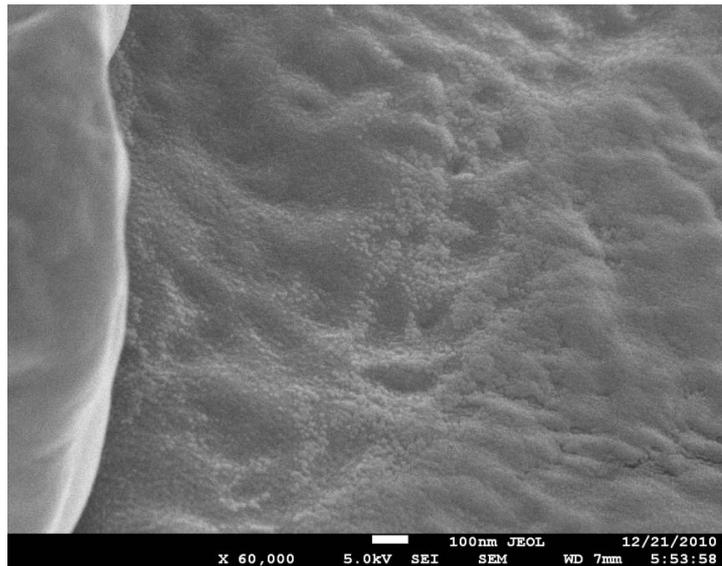


Рис. 3.10. Электронная микрофотография скола нанокompозита ПП/УНТ с содержанием нанонаполнителя $W_H = 2,0$ масс. %

Для экспериментальной оценки размерности поверхности углеродной нанотрубки d_n был использован упомянутый выше «метод ячеек» [112]. На контур поверхности УНТ накладывались сетки квадратов с размером их стороны α_i , варьирующимся в пределах $4,5 \div 24$ мм при постоянном отношении $\alpha_{i+1}/\alpha_i = 1,5$.

Далее определялось количество квадратов N_i , которых касается (или которые пересекает) межфазная граница углеродных нанотрубок. В случае каждой оценки отбиралось пять любых местоположений сетки по отношению к микрофотографии нанокompозита. Если граница нанотрубка-полимер имеет фрактальную природу, то справедливо соотношение [112]:

$$N_i \sim \alpha_i^{(-d_n/2)}. \quad (3.17)$$

На рис. 3.11 приведена зависимость $N_i(\alpha_i)$, соответствующая соотношению (3.17), в двойных логарифмических координатах для нанокompозитов ПП/УНТ с массовым содержанием нанонаполнителя $W_n = 2,0$ масс. % [113]. Как можно наблюдать, указанная корреляция линейна, что дает возможность оценить из ее наклона величину d_n , которая равна $\sim 1,54$. Указанный метод предполагает, что фрактальная размерность d_n рассчитывается для случая евклидова пространства с размерностью $d = 2$, но поверхность реальной нанотрубки должна рассматриваться в трехмерном евклидовом пространстве.

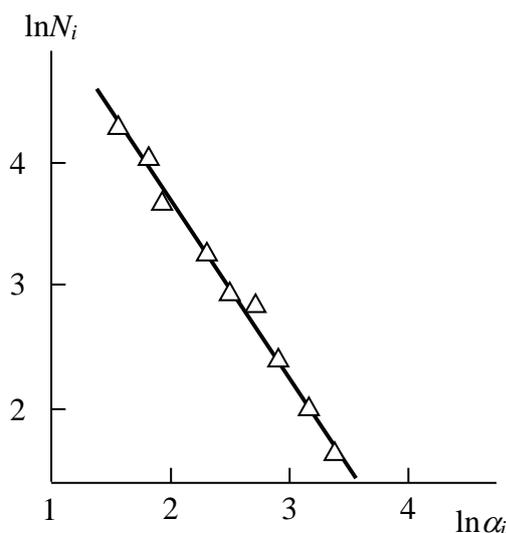


Рис. 3.11. Соотношение между количеством задействованных квадратов N_i и их размера α_i , построенная согласно уравнению (3.17), для рассматриваемых нанокompозитов на основе. Для построения использованы логарифмические координаты. Содержание УНТ составляет 2%

Для перерасчета d_n в трехмерном евклидовом пространстве применялось такое соотношение [114]:

$$D3 = (d + D2 - [(d - D2)^2 - 2]^{(1/2)}) / 2, \quad (3.18)$$

где размерности (фрактальные) $D3$ и $D2$ в случае помещения фрактальных объектов в двух- и трехмерное евклидово объемлющее пространство, а величина $d = 3$.

Определенная таким методом размерность d_n равна 2,09.

Далее рассмотрим методы теоретической оценки размерности d_n . В рамках фрактального анализа величину d_n можно определить с помощью уравнения [6]:

$$S_u = 410 \left(\frac{D_n}{2} \right)^{d_n - d} \quad (3.19)$$

где S_u – удельная поверхность углеродной нанотрубки, D_n – ее наружный диаметр, d – размерность объемлющего евклидова пространства, в которое погружен фрактальный объект (в рассматриваемом варианте величина d равна 3). Значение S_u следует рассчитывать по уравнению (3.11).

Оценка согласно формуле (3.19) позволяет получить значение $d_n = 2,788$, что намного превышает величину d_n , полученную экспериментально (напомним, что предельная вариация d_n составляет $2 \leq d_n \leq 3$ для непористых твердых тел [108]). Эта оценка еще раз подтверждает упомянутый выше постулат: моделируемая набором статистических сегментов («участков жесткости» [115]) полимерная цепь не в состоянии воспроизвести реальный нанорельеф поверхности углеродной нанотрубки ($d_n = 2,788$) и для оценок реальной структуры рассматриваемых нанокomпозитов следует использовать эффективную величину $d_n(d_n^{\text{эф}})$, которая равна [109]:

$$d_n^{\text{эф}} = 5 - d_n \quad (3.20)$$

Сравнение рассчитанной согласно уравнению (3.20) размерности $d_n^{\text{эф}} = 2,212$ и оцененной экспериментально величины $d_n = 2,09$ показывает, что их расхождение составляет $\sim 5,5\%$.

Другой метод теоретической оценки размерности d_n использует следующее уравнение [6]:

$$\varphi_{\text{мф}} = 0,61 (d_n - 2), \quad (3.21)$$

где $\varphi_{\text{мф}}$ – относительная доля межфазных областей.

Величину $\varphi_{\text{мф}}$ можно определить с помощью уравнения (1.6) и тогда для нанокompозита ПП/УНТ с $W_{\text{н}}=2,0$ масс. % получим $d_n = 2,14$, что близко к экспериментально определенной величине d_n и $d_n^{\text{эф}}$ (расхождение в обоих случаях составляет ~ 3 %). Из равенства $d_n = d_n^{\text{эф}}$, где размерность d_n определена согласно уравнению (3.21), и соотношения (1.6) следует практически важный вывод – механические свойства нанокompозитов полимер/УНТ определяются эффективной, а не номинальной (т.е., определяемой согласно уравнению (3.19)) величиной d_n [113].

Далее обратимся к другим доказательствам корректности метода [112], используемого выше для оценки размерности d_n . Кроме количественной оценки фрактальной размерности произвольного физического тела (не равной топологической размерности) для подтверждения его фрактальной природы необходима реализация двух критериев: подтверждение самоподобия физического тела и определение размерного диапазона, указанного самоподобия. В работе [116] было продемонстрировано, что если применяются методы, аналогичные описанным ранее, то в случае самоподобия физических тел необходимо подтверждение критерия (при $\alpha_i/\alpha_{i+1} = \text{const}$) [116]:

$$N_i - N_{i-1} \sim \alpha_i^{-d_n} \quad (3.22)$$

Указанная зависимость (рис. 3.12) линейна, проходит через начало координат и, следовательно, полностью согласуется с соотношением (3.22) [113]. Это означает, что поверхность нанотрубки «Таунит» самоподобна (фрактальна) в интервале линейных масштабов $60 \div 300$ нм (с учетом увеличения микрофотографии рис. 3.10).

Поскольку наименьший диапазон используемых для измерения масштабов α_i должен включать как минимум, один интервал самоподобия, чтобы это самоподобие выполнялось, то для отношения максимального (α_{max}) и минимального (α_{min}) масштабов измерения должно выполняться условие [108, 117]:

$$\frac{\alpha_{\max}}{\alpha_{\min}} > 2^{1/d_n}. \quad (3.23)$$

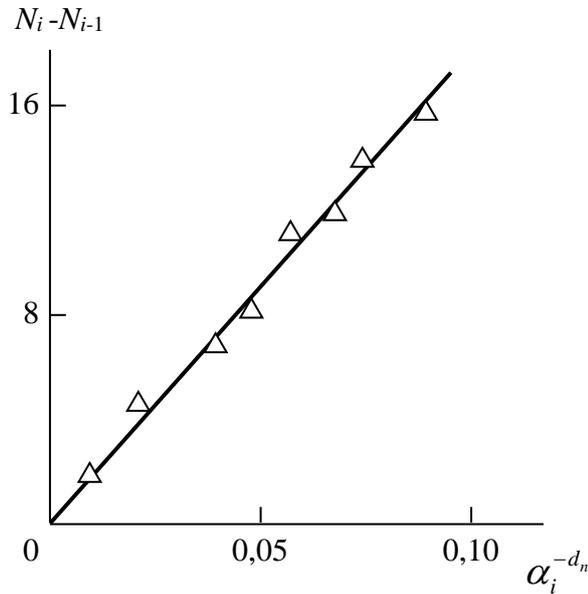


Рис. 3.12. Корреляция $(N_i - N_{i-1})$ и параметра $\alpha_i^{-d_n}$, согласующаяся с уравнением (3.22), для наноматериала ПП/УНТ с содержанием нанонаполнителя $W_n = 2,0$ масс. %

Для принятых выше величин $\alpha_{\max} = 24$ мм и $\alpha_{\min} = 4,5$ мм получим $\alpha_{\max}/\alpha_{\min} = 5,11 > 2^{1/1,54} = 1,57$, т.е., указанное выше условие действительно и диапазон выбранных для измерения масштабов подобран верно.

Количество интервалов самоподобия μ рассчитывалось с использованием следующей формулы [108]:

$$\mu = \left(\frac{d_n}{\lg 2} \right) \lg \left(\frac{\alpha_{\max}}{\alpha_{\min}} \right). \quad (3.24)$$

Используя указанные выше значения входящих в уравнение (3.24) параметров, получим $\mu = 3,62$, т.е., в описанном эксперименте условие действительно и диапазон выбранных число итераций самоподобия больше единицы, что вновь подтверждает корректное количество интервалов самоподобия превышает единицу, что опять доказывает справедливость способа оценки размерности d_n .

Следовательно, использованные теоретические и экспериментальные методики позволяют достаточно точно оценить фрактальную размерность поверхности

сти углеродных нанотрубок в полимерных нанокомпозитах. Наиболее важным с практической точки зрения выводом является тот факт, что механические свойства реальных нанокомпозитов полимер/УНТ определяет не номинальная, а эффективная фрактальная размерность поверхности углеродных нанотрубок.

Авторы [118, 119] рассмотрели взаимосвязь степени усиления и структуры нанокомпозитов ПП/УНВ с учетом специфических особенностей последних. На рис. 3.13 показана экспериментально полученная корреляция относительного модуля упругости E_H/E_M и объемной доли содержания УНВ φ_H [118]. Из данных рис. 3.13 следует, что при очень малых значениях φ_H порядка 0,015 наблюдается выход указанной зависимости на плато с небольшими абсолютными величинами E_H/E_M порядка 1,20.

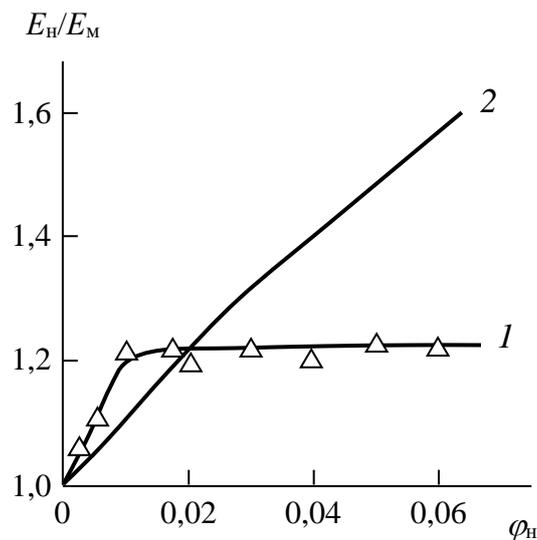


Рис. 3.13. Корреляция относительного модуля упругости E_H/E_M и объемной доли углеродных нанотрубок φ_H . 1 – полученные экспериментально для наноматериалов ПП/УНВ результаты; 2 – теоретическая оценка по формуле (3.25)

Отметим, что такие значения степени усиления при $\varphi_H \approx 0,06$ характерны для полимерных микрокомпозитов [3]. Рассмотрим причины такого поведения нанокомпозитов ПП/УНВ.

С применением перколяционного подхода оценку значения E_H/E_M возможно выполнить согласно уравнению (1.6), в которой $\varphi_{мф}$ определяется по формуле

(1.10) с коэффициентом $c = 2,86$ (см. уравнение (1.22)). Как показано в главе 1, входящий в уравнение (1.10) параметр b_α , характеризующий уровень межфазной адгезии полимер – наноаполнитель, позволяет определить четкую качественную градацию этого уровня. Так, условие $b_\alpha = 0$ означает отсутствие межфазной адгезии, $b_\alpha = 1,0$ – совершенную (по Кернеру) адгезию и условие $b_\alpha > 1,0$ определяет эффект наноадгезии [6]. Расчет параметра b_α согласно уравнениям (1.6) и (1.10) показал его снижение от 5,70 до 0,28 в интервале $\varphi_\alpha = 0,0027 \div 0,0545$. Это означает, что увеличение содержания УНВ в исследуемых нанокompозитах приводит к качественным изменениям уровня межфазной адгезии: при $\varphi_n \leq 0,020$ наблюдается эффект наноадгезии, при $\varphi_n \approx 0,025$ реализуется совершенная (по Кернеру) адгезия и при $\varphi_n > 0,030$ $b_\alpha \rightarrow 0$.

В работе [20] были исследованы три базовых варианта зависимости относительного модуля упругости E_n/E_m от концентрации частиц по объему φ_n . Хотя указанная трактовка получена для дисперсно-наполненных полимерных композитов, представляет определенный интерес ее применение к исследуемым нанокompозитам. Существуют следующие основные типы зависимостей $E_n/E_m(\varphi_n)$:

1) совершенная (по Кернеру) адгезионная связь полимерная матрица-наполнитель, трактуемая формулой Кернера, где зависимость можно выразить следующим уравнением:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11,6\varphi_n - 44,4\varphi_n^2 + 96,3\varphi_n^3, \quad (3.25)$$

2) наличие сильного трения на границе полимерная матрица - наноаполнитель при отсутствии межфазной адгезии и тогда корреляция $E_n/E_m(\varphi_n)$ дается формулой:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + \varphi_n, \quad (3.26)$$

3) нулевая межфазная адгезия, сопровождаемая нулевым трением полимерной матрицы наноаполнителя, определяет случай, когда упругие свойства нанокompозита по существу контролируется поперечным сечением полимерной матрицы (без учета наноаполнителя) и степень усиления нанокompозита определя-

ется формулой:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 - \varphi_n^{2/3}, \quad (3.27)$$

На рис. 3.13 приведена теоретическая зависимость E_n/E_m (φ_n), рассчитанная согласно уравнению (3.25) (кривая 2). Ее сравнение с экспериментально полученной зависимостью E_n/E_m (φ_n) (кривая 1) показывает, что при $\varphi_n = 0,003 \div 0,015$ (реализация эффекта наноадгезии) экспериментальные значения E_n/E_m превышают теоретическую степень усиления, при $\varphi_n \approx 0,02$ эти значения равны (при указанной величине $\varphi_n b_\alpha = 1,0$, т.е., реализуется совершенная адгезия), а при $\varphi_n > 0,020$ теоретическая степень усиления выше экспериментальной, что обусловлено дальнейшим снижением уровня межфазной адгезии по мере роста φ_n ($b_\alpha \rightarrow 0$) [118].

Рассмотрим причины резкого снижения уровня межфазной адгезии, характеризуемого параметром b_α , по мере роста объемного содержания УНВ. Фактор ориентации УНВ η определяется согласно уравнению (1.17). На рис. 3.14 приведена зависимость η (φ_n) для нанокompозитов ПП/УНВ, которая имеет ярко выраженный экспериментальный характер с максимумом при $\varphi_n = 0,010 \div 0,015$ [118]. Такой характер зависимости η (φ_n) предполагает (совместно с аналогичным поведением ряда других свойств, исследуемых нанокompозитов – предела текучести σ_t , ударной вязкости A_p и т.п. [121]) обобщенную закономерность, которая носит статистическую форму: на первом этапе поведение является упорядоченным (периодическим), которое приближается к синусоиде с двойным периодом, а далее происходит переход к хаотическому режиму. Указанное поведение является обычным для синергетических структур и ранее отмечалась для нанокompозитов фенилон/УНТ [66].

Однако последние обрабатывались во вращающемся электромагнитном поле, что существенно снижает степень агрегации нанотрубок. Количественно этот эффект выражен в смещении максимума от $\varphi_n = 0,010$ для нанокompозитов ПП/УНВ до $\varphi_n = 0,64$ для нанокompозитов фенилон/УНТ [6, 66]. При этом степень усиления для первых из указанных нанокompозитов меньше в точке экстремума, чем для вторых: $E_n/E_m = 1,223$ и $1,416$ соответственно. Характерно, что вторая ве-

личина достигается просто за счет большего содержания УНТ φ_n при практически равных значениях η . Следовательно, периодическое поведение УНТ заключается в их частичной ориентации в расплаве полимера, а хаотическое поведение означает формирование перепутанных клубков УНТ с конечной величиной $\eta \rightarrow 0$ [118, 119].

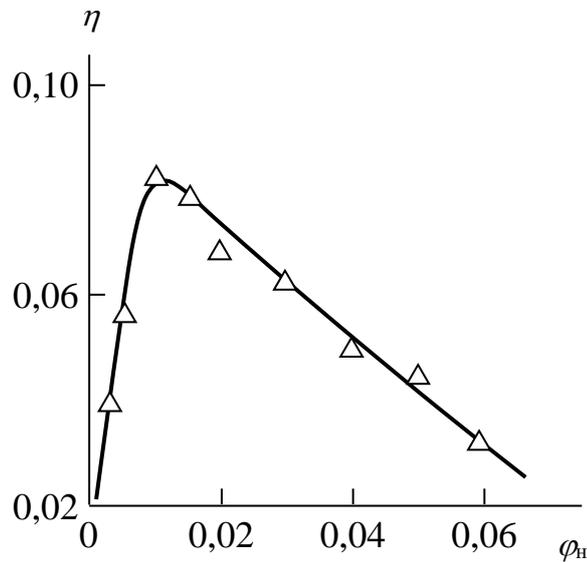


Рис. 3.14. Зависимость фактора ориентации УНВ η от их объемного содержания φ_n для нанокompозитов ПП/УНВ

Отметим очень важный аспект рассматриваемой проблемы. Расчет порога перколяции φ_c согласно уравнению (3.5) дает величину $\varphi_c \approx 0,008$, тогда как снижение η происходит при $\varphi_n \geq 0,010$ (рис.3.14), т.е., при формировании непрерывного перколяционного каркаса УНВ, что и следовало ожидать. Это объясняет, почему наилучшие показатели для нанокompозитов полимер/УНТ получены при $\varphi_n < \varphi_c$ [18, 96]. Таким образом, в указанных нанокompозитах наблюдается трехуровневый процесс агрегации УНТ: формирование их жгутов в силу высокой удельной поверхности и сильного ван-дер-ваальсового взаимодействия, образование кольцеобразных структур УНТ из-за их сильной анизотропии и низкой поперечной жесткости и формирование перколяционного каркаса при малых φ_n из-за сильной анизотропии.

Таким образом, изложенные выше результаты предполагают, что условие

$E_n/E_m \approx 1,22 = const$ для нанокомпозитов ПП/УНВ при $\varphi_n \geq 0,01$ (рис. 3.13) определяется компенсацией увеличения φ_n за счет снижения φ_{mf} (уравнение (1.6)), обусловленной агрегацией УНВ или снижением η (уравнение (1.17)). В свою очередь, уменьшение φ_{mf} определяется снижением уровня межфазной адгезии, характеризуемого параметром b_α , в силу той же агрегации УНВ [118].

Авторы [101] исследовали нанокомпозиты бутадиен – стирольный каучук/УНТ (БСК/УНТ) с концентрацией углеродных нанотрубок 0,3 масс. %. Используемые углеродные нанотрубки изготовлены способом осаждения паров на катализаторе (CVD), который базируются высокотемпературном химическом осаждении газа, содержащего углерод, на поверхность нагретого до нужной температуры катализатора (УНТ получены в ИПРИМ РАН, г. Москва). Для получения используемых УНТ применялись два типа металлических катализаторов: на основе железа (УНТ-Fe) и кобальта (УНТ-Co). Рис. 3.15 показывает типичные клубки углеродных нанотрубок, полученные в камере электронного микроскопа, которые служат доказательством образования кольцевых формированию УНТ. Рис. 3.16 демонстрирует распределение наполнителя по размерам упомянутых формирований, из которого очевидно довольно узкое и монодисперсное распределение для УНТ-Fe, имеющее два максимума при 50 и 210 нм [101].

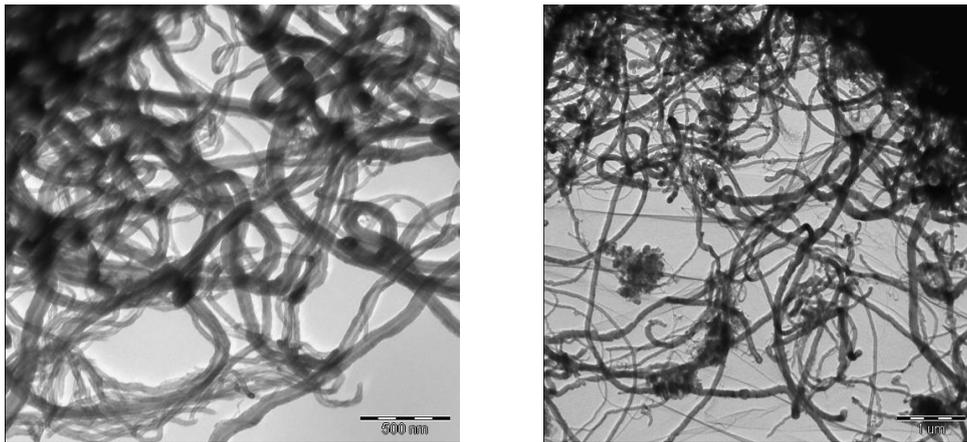


Рис. 3.15 Электронные микрофотографии структуры УНТ.

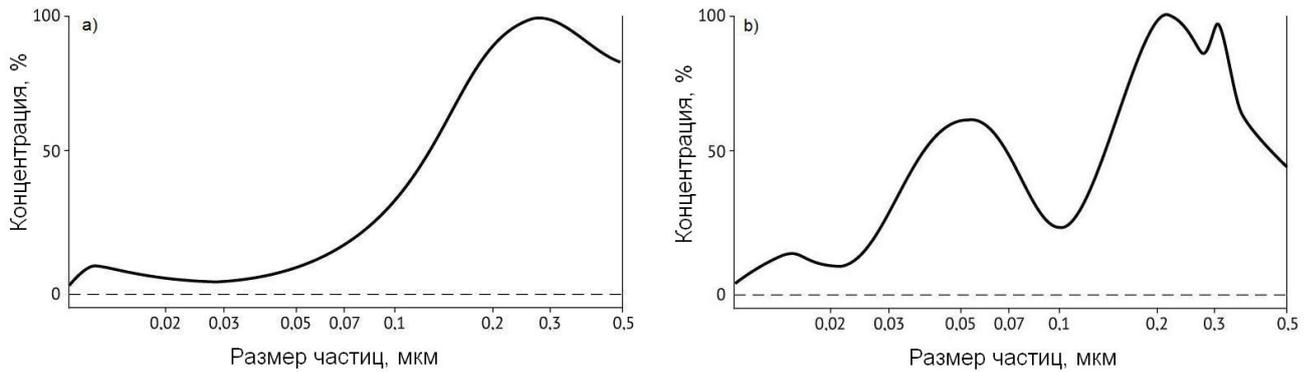


Рис. 3.16 Распределение частиц по размерам для УНТ-Fe (а) и УНТ-Co (б)

Появление структур УНТ-Co с малыми R_n приводит к ожидаемому результату: если для нанокompозитов БСК/УНТ-Fe получена высокая степень усиления ($E_n/E_m \approx 1,49$), то для нанокompозитов БСК/УНТ-Co усиление отсутствует ($E_n \approx E_m$) [101].

Выводы к главе 3

Показано, что основной специфической особенностью структуры углеродных нанотрубок (нановолокон) в полимерной матрице нанокompозита является формирование нанонаполнителем кольцеобразных структур, что обусловлено его высокой степенью анизотропии и низкой поперечной жесткостью. Радиус указанных структур рассчитан в рамках двух подходов: перколяционного и эмпирического. Формирование кольцеобразных структур представляет собой специфически для рассматриваемых нанокompозитов процесс агрегации нанонаполнителя. Кроме того, исследованы еще два вида процесса агрегации: образование жгутов углеродных нанотрубок (нановолокон) и формирование их перколяционного каркаса. Формирование кольцеобразных структур реализуется только при содержании нанонаполнителя выше порога перколяции и действие ультразвуковой обработки распространяется именно на этот процесс.

Агрегация углеродных нанотрубок всех указанных видов отрицательно сказывается на свойствах, наполненных ими полимерных нанокompозитов. Плотность упаковки жгутов определяется временем ожидания агрегации и соответствующей размерностью блуждания нанотрубки до слипания с аналогичной нано-

трубкой.

Выполнена теоретическая и экспериментальная оценки фрактальной размерности поверхности углеродных нанотрубок. Наиболее важным с практической точки зрения выводом является тот факт, что механические свойства реальных нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки определяет не номинальная, а эффективная фрактальная размерности поверхности нанотрубок.

Предложенная модель не учитывает модуль упругости нанонаполнителя и показывает, что основными факторами в определении свойств полимерных нанокompозитов вообще являются уровень межфазной адгезии (наноадгезии), степень агрегации нанонаполнителя и выбор полимерной матрицы. Выполнение теоретической оценки показало высокий потенциал полимерных нанокompозитов.

Глава 4. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИМЕР/УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ

4.1. Степень усиления

Часто нанонаполнитель вводят в полимер с целью увеличения жесткости последнего. Это эффект характеризуется степенью усиления E_n/E_m , которая является одной из наиболее важных характеристик полимерных нанокomпозитов. Поэтому прогнозированию величины E_n/E_m всегда уделялось много внимания [71]. Авторы [6] предложили простые соотношения (1.14) и (1.15) для прогнозирования степени усиления в случае нанокomпозитов полимер/органоглина и дисперсно-наполненных нанокomпозитов, соответственно. Эти соотношения достаточно точно предсказывают величину E_n/E_m при малых содержаниях нанонаполнителя W_n и их недостатком является то, что они не учитывают агрегацию частиц нанонаполнителя, всегда имеющую место в реальных нанокomпозитах. Авторы [122] получили аналогичное соотношение для нанокomпозитов полимер/УНТ.

На рис. 4.1 приведены зависимости степени усиления E_n/E_m от величины комплексного параметра $W_n^{1/4} l_{ст}$ для наноматериалов на основе ПП, наполненных углеродными нанотрубками и нановолокнами [122]. Как следует из данного рисунка, для обоих рассматриваемых наноматериалов наблюдаются линейные корреляции, которая для полипропилена, наполненного УНТ, расположена существенно выше, чем для полипропилена, наполненного УНВ. Это различие определяется размерным эффектом: диаметр УНВ существенно меньше диаметра УНТ, а именно, они равны 25 и 45 нм, соответственно. Как уже отмечалось в главе 3, это обстоятельство контролирует повышенное искажение структуры (формирования кольцеобразных структур) для УНВ, что определяет более низкий радиус указанных формирований (уравнение (3.1)). В связи с этим, в формулу, позволяющую предсказание повышения модуля упругости нанокomпозитов полимер/УНТ, должен входить их диаметр D_n , исходя из принципа: чем больше D_n , тем выше E_n/E_m . Тогда уравнения (1.14) и (1.15) применительно к нанокomпозитам полимер/УНТ

могут быть модифицированы следующим образом [122]:

$$\frac{E_H}{E_M} = 1 + 0,05 D_H^{1/2} W_H^{1/4} l_{CT} \quad (4.1)$$

где значения D_H и l_{CT} даются в нм, W_H – в масс. %, а коэффициент 0,05 и показатель степени $1/2$ для D_H подобраны эмпирически.

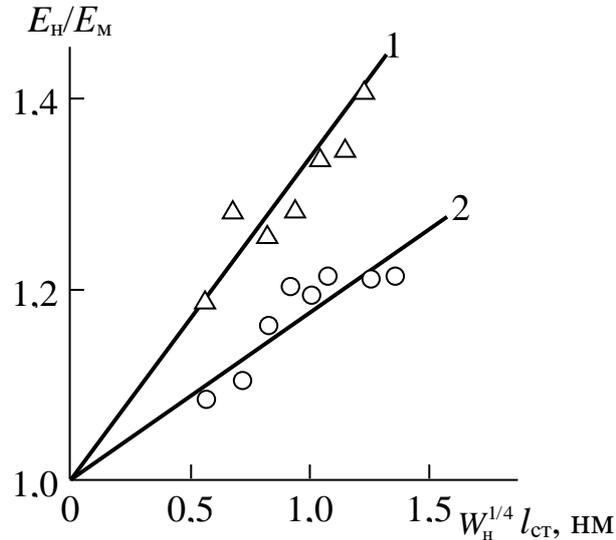


Рис. 4.1. Корреляция относительного модуля упругости E_H/E_M и показателя k_T для нанокompозитов на основе ПП, наполненных УНТ(1) и УНВ(2)

В уравнении (4.1) величина l_{CT} определена по формуле (1.13), а параметр статистической жёсткости макромолекулы полимера (характеристическое отношение C_∞) рассчитано по уравнению [52]:

$$C_\infty = \frac{2d_f}{d(d-1)(d-d_f)} + \frac{4}{3} \quad (4.2)$$

где d_f – фрактальная размерность, характеризующая структуру наноматериала как целого, которая рассчитывается так [88]:

$$d_f = (d-1)(1+\nu) \quad (4.3)$$

где d – размерность характеризует евклидово пространство в котором формируется фрактальный объект (в рассматриваемом варианте $d = 3$), ν – коэффициент Пуассона, который определяется с применением следующей формулы (и1.27).

Сравнения определённых по формуле (4.1) $(E_H/E_M)^T$ и экспериментальных величин (E_H/E_M) степени усиления показано на Рис. 4.2 для рассматриваемых нанокompозитов [122]. Из данных рис. 4.2 очевидно, что формула (4.1) одинаково корректно трактует вариацию относительного модуля упругости E_H/E_M при изменении концентрации нанонаполнителя для нанокompозитов ПП/УНТ и ПП/УНВ.

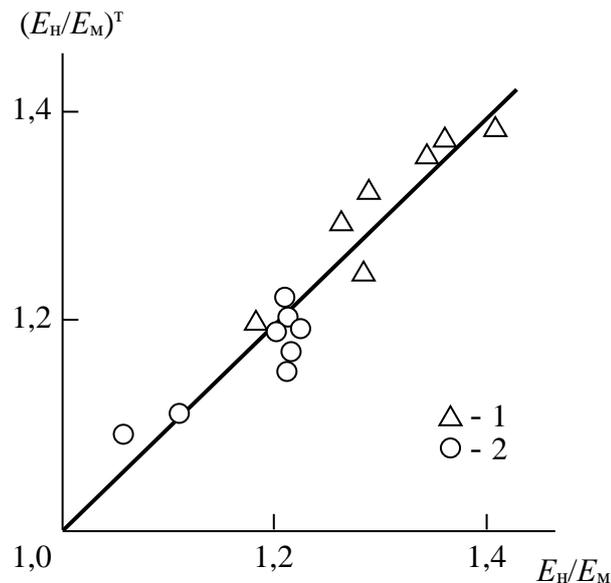


Рис. 4.2. Сравнение полученных экспериментальным методом E_H/E_M и определённых по формуле (4.1) $(E_H/E_M)^T$ величин степени усиления для нанокompозитов на основе ПП, наполненных УНТ(1) и УНВ(2)

Указанное сравнение показало, что экспонента n для концентрации W_H уменьшается по мере роста уровня анизотропии волокон (частиц) нанонаполнителя. Например, частицы дисперсного наполнителя изотропны, т.е., для них $n = 1$, а уровень анизотропии углеродных нанотрубок и пластин органоглины описывается соотношением L_H и D_H , т.е., соотношением длины и диаметра (толщины) указанных частиц. Для органоглины отношение L_H/D_H в случае УНТ и УНВ усредненная величина оказывается равной ~ 57 . На рис. 4.3 показана зависимость показателя n от величины (L_H/D_H) в логарифмическом масштабе, которая демонстрирует уменьшение n при повышении уровня анизотропии [122]. Это наблюдение указывает что рост уровня анизотропии волокон или частиц наполнителя систематически снижает его роль в процессе усиления нанокompозитов. Аналогичные слу-

чай наблюдались и ранее. Например, в работе [123] были получены следующие величины экспоненты n в аналогичной формуле при трактовке модуля упругости полимерных композитов: $n = 1$ в случае волокон и $n = 2$ для изотропных частиц. Это означает, что цитированные результаты снова демонстрируют уменьшение степени участия наполнителя в увеличении жесткости нанокompозита при повышении уровня анизотропии его наночастиц.

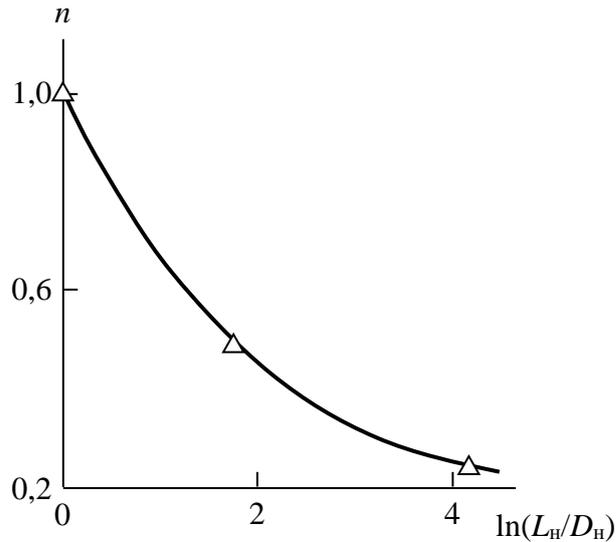


Рис. 4.3. Зависимость показателя n в уравнении (4.4) от степени анизотропии (L_n/D_n) частиц нанонаполнителя в логарифмических координатах для полимерных нанокompозитов

Если сравнить формулы (1.14), (1.15), а также (4.1), то это дает возможность вывести совокупное соотношение для описания степени усиления полимерных нанокompозитов следующего вида [122]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + cD_n^m W_n^n l_{ст} \quad (4.4)$$

где $c = 0,19; 0,32$ и $0,05$, $m = -1/2; 0$ и $1/2$, $n = 1; 1/2$ и $1/4$ для дисперсионного нанонаполнителя, 2D - нанонаполнителя и УНТ(УНВ), соответственно.

На Рис. 4.4 демонстрирует зависимости показателя E_n/E_m , полученные теоретически, от массовой концентрации нанонаполнителя W_n для трех указанных выше классов нанокompозитов. При расчете этих кривых согласно уравнению (4.4) принималось: $D_n = 30$ нм, $l_{ст} = 1$ нм. Кривые рис. 4.4 позволяют оценить эффектив-

ность нанонаполнителя в процессе усиления полимеров без учета их агрегации [122].

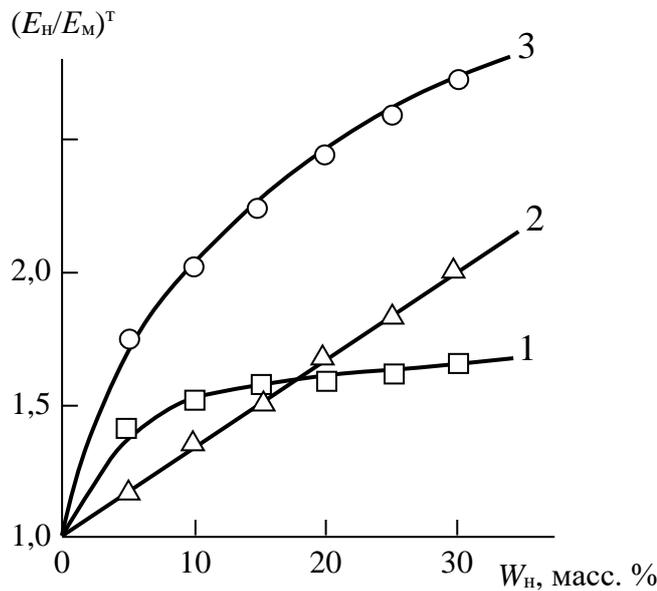


Рис. 4.4 Теоретические зависимости степени усиления $(E_n/E_m)^T$ от массового содержания нанонаполнителя W_n , рассчитанные согласно уравнению (4.4) для полимерных нанокомпозитов, наполненных углеродными нанотрубками (1), дисперсными наночастицами (2) и органоглинной (3)

Из приведенных на рис. 4.4 данных очевидно, что в усилении нанокомпозитов наиболее эффективен 2D нанонаполнитель (органоглина), несколько менее эффективны дисперсные частицы, а УНТ(УНВ) обладают наименьшей эффективностью. Используемый метод оценки предполагает, что проведенные зависимости определяют действительную форму усиления для концентрации нанонаполнителя в интервале $\leq 5 \div 10$ масс. % и перспективную в случае $W_n > 10$ масс. %, поскольку агрегация на дополнительные предметы в расчёт. Например, для нанокомпозитов, наполненных 2D - наполнителем (органоглиной), при $W_n > 2,5$ масс. % эсфолированную, т.е., не агрегированную органоглину на данный момент времени получить не удалось. Исходя из этого, при упомянутых концентрациях W_n степень усиления в действительности будет значительно меньше теоретической при оценке по формуле (4.4) и это выражено практически достижением корреляцией E_n/E_m своей асимптотической части [6]. Поэтому теоретически корреляции, показанные на рис. 4.4 указывают перспективу устранения агрегативных

процессов для полимерных нанокомпозитов [122].

Как показано выше, спецификой применения УНТ (УНВ) является сильная зависимость свойств полимерных нанокомпозитов от геометрии нанонаполнителя [124]. Поэтому ниже будет рассмотрено воздействие этого параметра на относительно модуль упругости наполненных УНТ или УНВ нанокомпозитов.

В качестве объекта исследования выбраны 6 групп нанокомпозитов, наполненных УНТ или УНВ. Эти группы были подобраны таким образом, чтобы использовать полимеры разных классов в качестве полимерной матрицы с нанонаполнителем, имеющим достаточно широко варьируемую геометрию, характеризуемую диаметром УНТ (УНВ) и их длиной. В качестве полимерной матрицы использованы каучукообразные полидиметилсилоксан (ПДМС) [41] и бутадиенстирольный каучук (БСК) [99], аморфный стеклообразный полиамид (фенилон) [63], аморфно-кристаллический ПП [124] и сетчатый эпоксиполимер (ЭП) [74]. Геометрия используемых УНТ (УНВ) также варьировалась в достаточно широких пределах – их диаметр был равен $25 \div 80$ нм, длина – $2 \div 10$ мкм. Содержание нанонаполнителя изменялось в пределах $0,15 \div 7,0$ масс. %.

Для описания зависимости E_n/E_m от W_n использована следующая скейлинговая модель [13]. Суть этой модели заключается во введении фактора приведения α^{n-3} , связывающего массовые содержания нанонаполнителя W_n в двух нанокомпозитах А и В:

$$W_n^B = \alpha^{n-3} W_n^A \quad (4.5)$$

где W_n - массовое содержание нанонаполнителя соответственно в наноматериалах А и В, α - соотношение характеризующие размеры наночастиц или их агрегатов в нанокомпозите, n – показатель, зависящий от наночастиц наполнителя, который в случае коротких волокон равен 1, для чешуйчатых или дископодобных частиц он равен 2 и в случае сферообразованного нанонаполнителя $n = 3$ [123].

Корреляция между модулем упругости и размером наночастиц наполнителя в рамках модели [13] следующим образом:

$$E_H(\theta, W_H, D_H) = E_H(\theta, \alpha^{n-3}, W_H, \alpha D_H) \quad (4.6)$$

где θ – показатель распределения размеров частиц наполнителя.

В случае дисперсно-наполненных полимерных композитов фактор приведения α принимается равным отношению диаметров частиц (агрегатов частиц) в сравниваемых композитах [13]. В случае нанокompозитов полимер/органоглина в качестве α принималось отношение длин пластин силиката для разных сортов органоглины [41]. Кроме того, в первом случае принималось $n = 2,5$ [13], а во втором – $n = 2,0$ [41]. Учитывая способность УНТ (УНВ) формировать кольцеобразные структуры с радиусом R_H в полимерной матрице, фактор приведения α рассчитывался так:

$$\alpha = \frac{R_H^{\max}}{R_H} \quad (4.7)$$

где R_H^{\max} и R_H – соответственно наибольший и реальный радиусы кольцеобразных формирований, которые образуют УНТ(УНВ).

Показатель n в уравнениях (4.5) и (4.6) выбран равным 1. Следовательно, окончательно фактор приведения α определяется так:

$$\alpha^{n-3} = \left(\frac{R_H^{\max}}{R_H} \right)^{-2} \quad (4.8)$$

Как показано в работе [13], зависимость E_H/E_M от величин α и W_H в рамках скейлинговой модели дается следующим образом:

$$\frac{E_H}{E_M} = 1 + 0,65\alpha^{-2}W_H \quad (4.9)$$

где W_H дается в масс. %.

На рис. 4.5 сравниваются полученные экспериментально E_H/E_M и определенные по формуле (4.9) $(E_H/E_M)^T$ величин относительного модуля упругости для шести исследуемых нанокompозитов. Данные этого радиуса демонстрируют хорошее совпадение экспериментальных и расчетных результатов (усредненное расхождение их составляет 5,6%).

Таким образом, данные рис. 4.5 подтверждают корректность как применение скейлинговой модели [13] для описания степени усиления полимерных нано-

композитов, наполненных УНТ(УНВ), так и способ определения фактора приведения α , данный уравнением (4.8). Изложенные выше результаты предполагают достаточно сильную зависимость степени усиления от геометрии УНТ (УНВ), а предложенная модель может быть использована для прогнозирования величины E_H/E_M с достаточно высокой точностью.

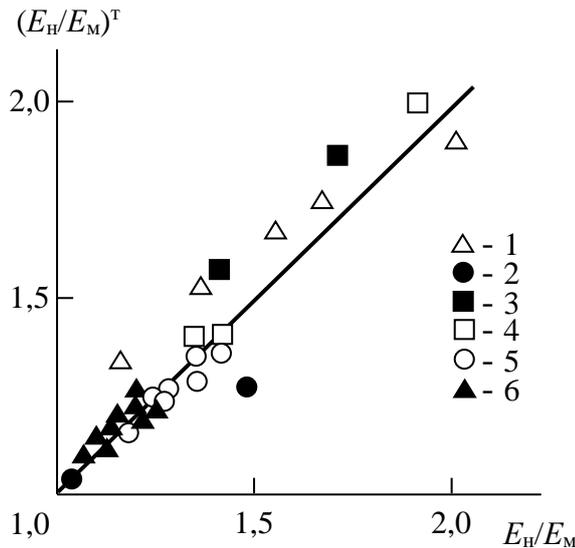


Рис. 4.5 Соотношение полученных экспериментально E_H/E_M и определенных по формуле (4.9) $(E_H/E_M)^T$ величин относительного модуля упругости для нанокompозитов ПДМС/УНТ (1), СБК/УНТ (2), фенилон/УНТ (3), ЭП/УНТ (4), ПП/УНТ (5) и ПП/УНВ (6).

Отметим один принципиально важный аспект предложенной модели: она не учитывает модуль упругости нанонаполнителя, что является общим положением для фрактальных и перколяционных моделей усиления полимерных композитов (нанокompозитов) [6, 13].

Таким образом, рассмотрена скейлинговая модель, которая трактует относительный модуль упругости для наполненных УНТ(УНВ) полимерных нанокompозитов, как функцию геометрии нанонаполнителя. В основе модели лежит экспериментально подтвержденное наблюдение формирования указанным сильно анизотропным нанонаполнителем кольцеобразных структур, радиус которых может быть определен в рамках теории перколяции.

Как отмечалось в главе 1, попытки объяснить процесс усиления нанокомпозитов полимер/УНТ в рамках микромеханических моделей оказались безуспешными [18]. Поэтому авторы [125] выполнили исследование этого процесса в рамках перколяционной модели [6], согласно которой степень усиления E_n/E_m нанокомпозитов определяется согласно уравнению (1.11). В свою очередь, авторы [18] предложили уравнение (3.8) для описания модуля упругости нанокомпозитов полимер/УНТ E_n , которое по существу является вариантом хорошо известного правила смесей. Очевидно, что в такой (микромеханической), трактовке параметр $b_p < 1$, отражающий степень реализации свойств УНТ в нанокомпозите, не имеет четко выраженного физического смысла, являясь по существу подгоночным коэффициентом. В то же время параметр b_a в уравнении (1.11) совершенно четко определяет одну из важнейших характеристик нанокомпозитов – уровень межфазной адгезии и дает ясную качественную градацию этой адгезии. Сравнение уравнений (1.11) и (3.8) показывает, что увеличение и b_a , и b_p приводит к росту E_n или степени усиления нанокомпозитов.

Исходя из этого, следует предположить определенную взаимосвязь между указанными параметрами. Это предположение подтверждают данные рис.4.6, где приведена зависимость $b_p(b_a)$ для нанокомпозитов ПП/УНТ, которая аналитически выражается следующим образом [125]:

$$b_p = 10^{-2} b_a^{0,72} \quad (4.10)$$

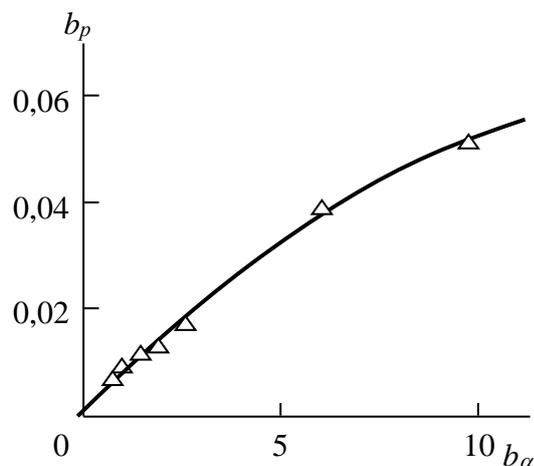


Рис. 4.6. Соотношение между параметрами b_p и b_a для нанокомпозитов ПП/УНТ

Подстановка уравнения (4.10) в правило смесей (3.8) дает следующее соотношение [125]:

$$E_n = E_m(1 - \varphi_n) + 10^{-2} b_\alpha^{0,72} E_{\text{нап}} \varphi_n, \quad (4.11)$$

которое определяет все параметры, контролирующие модуль упругости нанокомполитов полимер/УНТ.

При типичных для указанного класса нанокомполитов малых φ_n (обычно $\varphi_n \leq 0,05$) первое слагаемое в правой части уравнения (4.11) изменяется слабо, $E_{\text{нап}} = \text{const}$ и в основном величина E_n определяется параметрами b_α и φ_n . На рис. 4.7 показано соотношение оцененных согласно формуле (4.11) E_n^T , определенных экспериментальными методами E_n величин модули упругости для нанокомполитов на основе ПП, наполненных УНТ и УНВ [125]. Как показали данные этого рисунка, между теорией и экспериментом наблюдается близкое соответствие (их усредненное расхождение составляет 2 %).

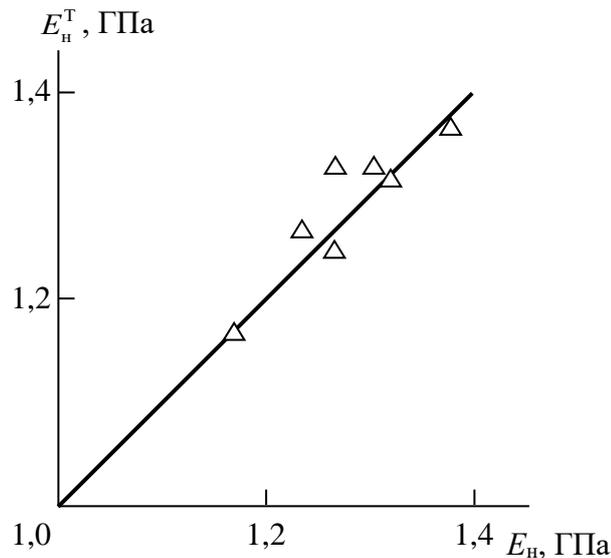


Рис. 4.7. Соотношение оцененных согласно формуле (4.11) E_n^T и определённых экспериментальным методом E_n^T значение модуля упругости для нанокомполитов на основе ПП (нанонаполнитель-УНТ) [125]

Рассмотрим в указанном контексте результаты работы [18] для нанокомполитов ЭП/УНТ со сверхмалым содержанием УНТ ($W_n \leq 0,1$ масс. % или $\varphi_n \leq 1,33 \times 10^{-4}$). Для одного из нанокомполитов ЭП/УНТ (табл. 2 работы [18], обра-

зец 7) авторы [18] получили следующие характеристики: $W_n = 0,003$ масс. %, $\varphi_n = 4 \times 10^{-5}$ согласно уравнениям (3.2) и (3.3), $E_n = 2,08$ ГПа, $E_n/E_m = 1,31$. Далее расчет согласно уравнению (1.11) дает $b_\alpha = 1272$ и согласно формуле (4.10) – $b_p = 1,73$. Такое значение b_p предполагает величину $E_{\text{нап}}$ выше номинальной, что физически невозможно. Затем расчет согласно уравнению (3.8) дает $E_{\text{нап}} = 7,1$ ГПа или эффективное значение модуля упругости УНТ $b_p E_{\text{нап}} = 12,2$ ГПа, что более чем на порядок превышает экспериментальное значение $E_{\text{нап}}$ порядка 1 ГПа. Эти оценки подтверждают основные постулаты перколяционной и фрактальной моделей: речь идет не об эффективности реализации модуля упругости УНТ, а создания с помощью УНТ соответствующей структуры полимерной матрицы. При любых условиях получения нанокомпозитов, величина в скобках правой части уравнения (1.6), равная $(\varphi_n + \varphi_{\text{мф}})$, не может превышать единицу и, как следствие $E_n/E_m \leq 12$. Достоинством УНТ является не возможность получения высокомодульных материалов, а перспектива получения нанокомпозитов с $E_n/E_m \rightarrow 12$ при минимальных φ_n . Так, оценки согласно уравнению (1.11) показали, что предельная величина E_n/E_m может быть достигнута при $\varphi_n = 0,0004$ или $W_n = 0,03$ масс. % УНТ [125].

Как известно [18, 96], введение небольших количеств УНТ в полимеры приводит к их существенному усилению. Так, введение $0,0009 \div 0,10$ масс. % УНТ в эпоксиполимер позволяет получить значения $E_n/E_m = 1,06 \div 1,38$ [18]. Отметим, что для достижения такой же степени усиления в случае полимерных композитов, наполненных короткими волокнами, требуется введение ~ 15 масс. % наполнителя, т.е. примерно в 150 раз больше [69]. Авторы [126] выполнили теоретический анализ эффекта на примере нанокомпозитов ЭП/УНТ [18].

Как показано выше, УНТ (УНВ) в структуре нанокомпозита формируют кольцевые структуры с радиусом R_n , которые оказывают сильное влияние на механические свойства нанокомпозитов: уменьшение R_n приводит к ухудшению свойств нанокомпозитов полимер/УНТ, в частности, к снижению их степени усиления по сравнению с достижимой теоретически. Согласно перколяционной теории значение R_n можно определить по формуле (3.1). Выполненные таким образом оценки продемонстрировали, что значение R_n в случае нанокомпозитов

ЭП/УНТ варьируется в пределах $0,80 \div 3,90$ мкм, что хорошо согласуется с данными электронной микроскопии, приведенными в работе [18]. Нетрудно видеть, что такие достаточно высокие значения R_n обусловлены очень малой величиной φ_n . Так, определить порог перколяции УНТ φ_c можно согласно уравнению (3.5), что для рассматриваемых УНТ дает $\varphi_n = 0,00164$, тогда как максимальное значение φ_n для нанокompозитов ЭП/УНТ (ЭД/УНТ и ДЭД/УНТ [18]) составляет $0,00133$, т.е., $\varphi_n < \varphi_c$.

Авторы [18] показали, что в нанокompозитах ЭД/УНТ и ДЭД/УНТ радиус R_m видоизмененной взаимодействием с УНТ полимерной матрицы очень велик и отношение R_m/D_n варьируется в пределах $14 \div 153$. Выполненные в работе [18] оценки также предполагают, что жесткость (модуль Юнга) межфазных слоев $3 \div 4$ раза больше аналогичного параметра для полимерной матрицы. Такое наблюдение предполагает, что указанные слои служат такой же усиливающей (армирующей) компонентной структуры нанокompозита, как и собственно нанонаполнитель [6]. Поэтому величину E_n/E_m можно оценить согласно перколяционному соотношению (1.6). Оценки относительной доли межфазных областей с помощью указанного соотношения показали, что величина φ_{mf} варьируется в пределах $0,040 \div 0,130$, т.е., в $30 \div 2440$ раз превышает величину φ_n . Иначе говоря, для нанокompозитов уравнение (1.6) можно переписать следующим образом [126]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(\varphi_{mf})^{1,7}, \quad (4.12)$$

тогда как для композитов с наполнителем микронных размеров это соотношение дается уравнением (1.3). Сравнение уравнений (4.12) и (1.3) наглядно демонстрирует определяющую роль межфазных взаимодействий для свойств нанокompозитов [1].

На рис. 4.8 приведена зависимость φ_{mf} от R_n для 8 рассматриваемых нанокompозитов [126]. Как ранее предполагалось [124], получено увеличение φ_{mf} при повышении R_n , что подтверждает роль геометрии УНТ (R_n, L_n, D_n) в определении свойств полимерных нанокompозитов, наполненных УНТ (УНВ). Очевидно, что указанная роль определяется в свою очередь, сильной анизотропией и низкой

поперечной жесткостью этого типа нанонаполнителя.

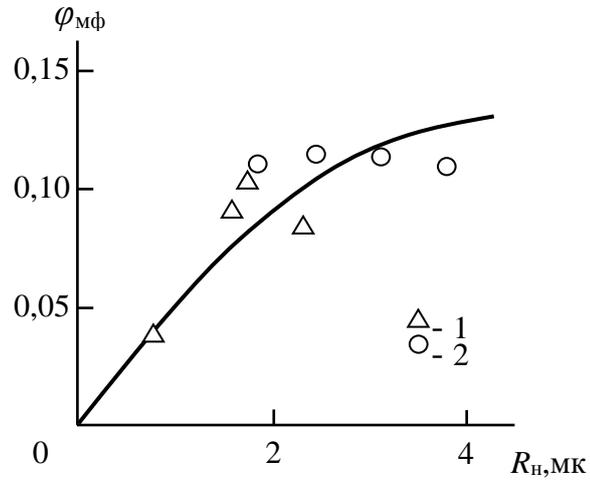


Рис. 4.8. Зависимость относительной доли межфазных областей φ_{mf} от радиуса кольцевых структур УНТ R_n для нанокompозитов УНТ (1) и ДЭД/УНТ (2)

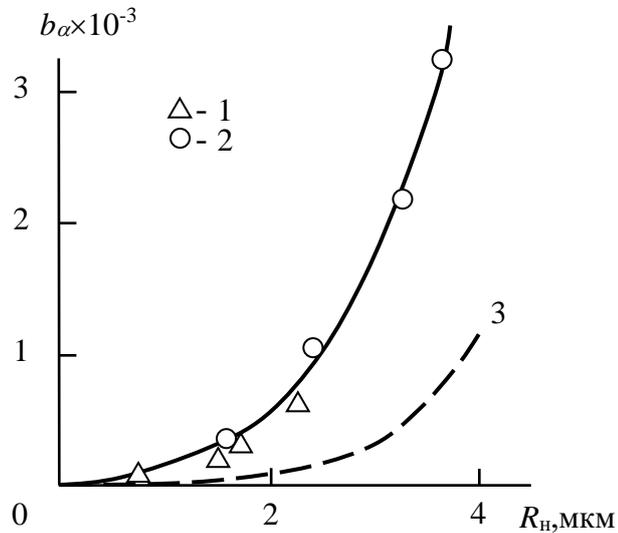


Рис. 4.9. Зависимости параметра b_α от радиуса кольцеобразных структур УНТ R_n для нанокompозитов с неагрегированным нанонаполнителем ЭД/УНТ (1), ДЭД/УНТ (2) и с агрегированным УНТ (3)

Такие аномально высокие значения b_α объясняют роль межфазных областей в усилении нанокompозитов и соответствуют представлениям авторов [18] о даль-

нодействии поверхности УНТ в формировании этих областей. На рис. 4.9 приведена зависимость $b_\alpha (R_n)$ для рассматриваемых нанокомпозитов, которая, как и ранее [124], показала сильную зависимость уровня межфазной адгезии, характеризуемого параметром b_α , от геометрии УНТ. Штриховая линия на рис. 4.9 указывает аналогичную корреляцию для агрегированных УНТ ($\varphi_n > \varphi_c$) [124], которая оказалась гораздо слабее.

Таким образом, изложенные выше результаты еще раз подтвердили определяющую роль межфазных взаимодействий в формировании структуры и свойств нанокомпозитов полимер/УНТ. Исходным этапом этого процесса следует считать агрегацию УНТ.

В настоящее время структуру аморфных полимеров можно трактовать как естественный нанокомпозит [7,127]. В контексте кластерной модели для таких полимеров предполагается, что структура аморфных полимеров представляет собой окруженные рыхлоупакованными областями домены локального порядка (нанокластеры). Указанные нанокластеры включают плотноупакованные коллинеарные «участки жесткости» (статистические сегменты), относящиеся к соседним макромолекулам. Иначе говоря, нанокластеры можно рассматривать как аналог кристаллитов, состоящих из уложенных вытянутых фрагментов макромолекул.

Ранее было продемонстрировано [6], что нанокластеры представляют собой объекты наномира, являются истинными наночастицами, которые следует называть нанокластерами и при представлении полимерного состояния естественными нанокомпозитами они являются аналогом чистить наноупакованного, а рыхлоупакованные области трактуются как полимерная матрица. Важно отметить, что изменение базовых размеров нанокластеров аналогично действию такого же изменения размеров дисперсных частиц наполнителя, а именно, снижение базового размера обоих указанных видов наноупакованного даёт сильный рост жесткости нанокомпозита, выраженный значительным увеличением его модуля упругости [6,7,127]. Приведенные выше наблюдения ставят два вопроса: каким образом размещение углеродных нанотрубок в матрице нанокомпозита воздействует на размеры нанокластеров и как изменение последнего показателя действует на жест-

кость нанокompозита. В работе [128] были исследованы эти вопросы в качестве объекта для изучения использования нанокompозит ПП/УНТ.

Для решения первой из упомянутых проблем следует отнести число сегментов «жесткости», из которых состоит нанокластер $n_{\text{кл}}$ и его изменение при вариации концентрации УНТ. Такие оценки величины $n_{\text{кл}}$ делают необходимой следующую последовательность моделирования. Прежде всего определяется основная характеристика структуры нанокompозита, а именно, ее фрактальная размерность d_f по формуле (4.3) и далее следует рассчитать относительное содержание нанокластеров согласно уравнению [52]:

$$d_f = 3 - 6 \left(\frac{\varphi_{\text{кл}}}{C_\infty S} \right)^{1/2}, \quad (4.13)$$

где C_∞ служит показателем статистической жесткости полимерной макромолекулы и определяется как характеристическое отношение [49], оцениваемое по формуле (4.2), а S – поперечное сечение полимерной цепи, которое равно $27,9 \text{ \AA}^2$ [54].

Плотность каркаса молекулярных зацеплений $\nu_{\text{кл}}$, который формируют нанокластеры, определяется согласно формуле [52]:

$$\nu_{\text{кл}} = \frac{\varphi_{\text{кл}}}{C_\infty l_0 S}, \quad (4.14)$$

в которой l_0 является размером скелетной связи в случае основной полимерной цепи. Для ПП $l_0 = 1,54 \text{ \AA}$ [55].

Молекулярная масса фрагмента макромолекулы $M_{\text{кл}}$, ограниченного двумя нанокластерами, рассчитывается следующим образом [52]:

$$M_{\text{кл}} = \frac{\rho_n N_A}{\nu_{\text{кл}}} \quad (4.15)$$

В формуле (4.15) ρ_n является плотностью полимера, которая для рассматриваемого полипропилена равна 910 кг/м^3 [53], N_A является числом Авогадро.

Число статистических сегментов $n_{\text{кл}}$ на один нанокластер позволяет оценить уравнение [52]:

$$n_{\text{кл}} = \frac{2M_{\text{зах}}}{M_{\text{кл}}}, \quad (4.16)$$

в котором $M_{\text{зах}}$ – молекулярная масса фрагмента макромолекулы, ограниченная двумя молекулярными «захлестами» или традиционными зацеплениями. Величина $M_{\text{кл}}$ для полипропилена составляет 7000 г/моль [48].

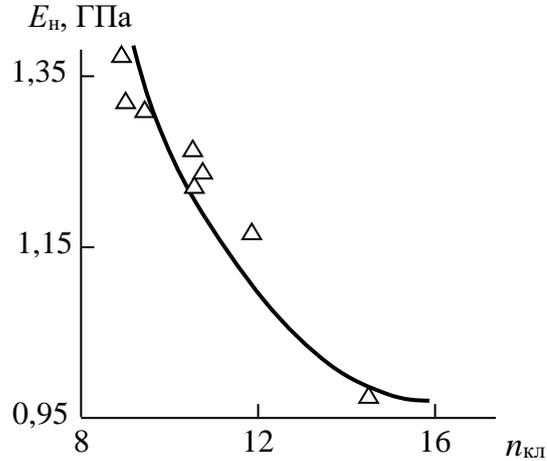


Рис. 4.10. Соотношение модуля Юнга $E_{\text{н}}$ и количества статистических участков «жесткости» (сегментов) на один нанокластер для наноматериалов ПП/УНТ

На рис. 4.10 показана корреляция модуль Юнга $E_{\text{н}}$ наноматериала и параметра $n_{\text{кл}}$, которая показала рост жесткости, характеризуемой модулем $E_{\text{н}}$ при снижении $n_{\text{кл}}$, [128]. Наблюдаемый ход зависимости $E_{\text{н}}(n_{\text{кл}})$ в случае нанокомпозитов ПП/УНТ полностью аналогичен такой же корреляции для полимеров, трактуемых как естественные нанокомпозиты [7,127].

И в заключение настоящего раздела отметим, что уравнения (1.11) и (4.1) позволяют прогнозировать степень усиления нанокомпозитов полимер/УНТ с достаточно высокой степенью точности, которая сравнима с погрешностью механических испытаний, что было продемонстрировано на примере нанокомпозитов ПДМС/УНТ [129].

4.2. Процесс текучести

С практической точки зрения предел текучести служит важным показателем для конструкционных материалов, особенно для пластичных полимерных наноматериалов, так как он определяет верхнюю границы их применимости. Исходя

из этого, было получено большое число теоретических моделей, трактующих процесс текучести с тех или иных позиций [52].

Поскольку в настоящее время представления фрактального анализа [130] используются в разных областях современной науки, то было сделано много попыток использовать закономерности вида:

$$\phi(z) = A_{v_{др}} Z^{-v_{др}} \quad (4.17)$$

где $v_{др}$ – произвольная дробная экспонента, $A_{v_{др}}$ – константа, которая является функцией $v_{др}$, Z – произвольной интенсивный параметр (температура, времени, механическое напряжение и т.п.).

В настоящее время детально разработаны математические принципы дробного исчисления [131,132]. Тем не менее, интенсивное использование дробных производных и интегралов ограничивается одним простым фактором: отсутствием четкой физической трактовки этих математических моделей. Поэтому следует определить их ясный физический смысл (как у обыкновенных интегралов и производных) то, несомненно, области применения дробных интегралов и производных в естествознании расширились [133]. Поэтому ниже будет представлено представлена трактовка процесса текучести для случая наноматериалов ПП/УНТ, которая основана на аппарате дробного дифференцирования и дана физическая интерпретация дробного показателя $v_{др}$ в случае полимерных материалов.

В настоящее время существует достаточно широко распространенное мнение о пропорциональности модуля Юнга и напряжения текучести в случае полимерных материалов [134]. Тем не менее, этот постулат не согласуется с критерием Пригожина-Дефая: любое свойство полимерных материалов как термодинамически неравновесных твердых тел определяется, как минимум, двумя параметрами порядка [90]. На рис. 4.11 приведено сравнение модуля Юнга E_n и предела текучести σ_T для наноматериалов полипропилен/углеродные нанотрубки. Из данных этого рисунка следует, что пропорциональность σ_T и E_n , сохраняется только для малых содержаний УНТ, а затем наблюдается отклонение от нее: происходит снижение σ_T по мере роста E_n . Поэтому для описания изменения σ_T в случае нано-

композитов ПП/УНТ требуется другой подход.

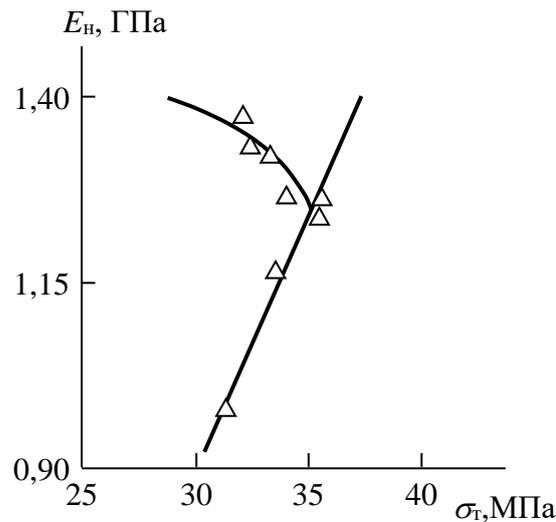


Рис. 4.11. Взаимозависимость модуля Юнга E_H и предела текучести σ_T для наноматериалов полипропилен/углеродные нанотрубки

Появление фрактальных (мультифрактальных) концепций привело к пересмотру главных моделей физики и механики полимеров [62, 67, 84, 130, 136]. Широкое распространение фрактальной теории в самых разных областях физики (и не только физики) вызвано двумя основными причинами. Во-первых, это связано с применением дробной фрактальной размерности (размерности Безиковича-Хаусдорфа), что позволяет дать адекватную теоретическую трактовку сложной пространственной структуры систем. Сделать это в рамках только евклидовой трактовки невозможно. Другой причиной является применение математического аппарата дробного интегро-дифференцирования.

Указанный математический аппарат позволяет выполнить последовательный учет комплексной природы таких нелинейных явлений, как эффекты памяти и пространственные корреляции. При этом появляется возможность не только воспроизвести полученные ранее результаты, но и получить их нестандартное обобщение. Свойство самоподобия фрактальных объектов определяет еще одну важную причину. Фрактальная теория принимает во внимание самоаффинный характер пространства, что отличает ее от стандартных методов трактовки систем, использующих разные приемы усреднения, это дает в конечном итоге исчезнове-

ние информации относительно микроскопических особенностей системы. Указанный факт объединяет описание системы на микро- и макроуровнях системы в рамках фрактальной концепции. Это является очень важным фактором для многокомпонентных комплексных объектов, находящихся в термодинамическом состоянии неравновесности [137].

К таким системам относятся полимерные материалы [52]. Ниже будет описано совместное применение двух упомянутых выше тенденций анализа.

В работе [138] применили обобщенную трактовку вязкоупругого твердого тела, основанную на теории дробного дифференцирования, для описания деформационно-прочностных кривых полимеров, имеющую общую форму:

$$\sigma + \sum_{j=1}^m b_j D_{t_i}^{\alpha_j} \sigma = E_0 \varepsilon + \sum_{j=1}^m E_j D_{t_i}^{\beta_j} \varepsilon, \quad (4.18)$$

где $\sigma(t)$ и $\varepsilon(t)$ заданные в момент времени t напряжение и деформация, соответственно; b_j , E_j , α_j , β_j – определенные величины, a – оператор дробных производных, имеющий порядок $\nu_{др}$.

После применения ряда допущений в работе [138] был сделан вывод, что участок кривой $\sigma - \varepsilon$, описывающий процесс текучести, можно описать в рамках концепции дробных производных. С этой целью применена следующая формула [138]:

$$\sigma = D_{t_i}^{\nu_{др}} \varepsilon. \quad (4.19)$$

Применение этого уравнения позволило получить хорошее соответствие эксперимента и теории. Однако, характеристики D_{t_i} и $\nu_{др}$ не получили идентификации на примере структуры или хотя бы свойств исследуемых материалов. Объектом для решения этой задачи стал участок текучести кривых $\sigma - \varepsilon$ для нанокомпозитов на основе ПП, наполненных УНТ.

Механическое деформирование тела формирует поток тепла, инициируемый деформацией. Первый закон термодинамики

$$dU = dQ + dW \quad (4.20)$$

определяет, что вариация внутренней энергии материала dU равна суммарной ве-

личине выполненной над образцом работы dW и потока теплоты в материал dQ . Этот закон применим в случае любой деформации, как обратимой, так и необратимой. Равенство $dQ = -dW$ справедливо для двух необратимых термодинамических случаев, а именно, упругопластической идеальной деформации и одноосной деформации ньютоновской жидкости. Для полимеров в твердофазном состоянии деформация отличается от двух указанных случаев: параметр Q/W отличается от единицы и изменяется в диапазоне 0,35-0,75, что определяется типом и условиями испытаний [139]. Другими словами, термодинамически идеальная пластичность не достигается в указанных материалах. Основным фактором этого эффекта является термодинамическая неравновесная природа или фрактальная структура упомянутых полимеров. Использование фрактальных концепций продемонстрировало [52], что в этом случае текучесть полимеров происходит только в части образца, а не во всем его объеме. Легко заметить, что формула (4.19) обращается в тривиальный закон Гука, если оператор $D_i^{V_{др}}$ заменить на модуль упругости. Наличие в этой формуле оператора определяется упомянутой выше фрактальной природой полимерной структуры. На основании приведенных данных оператор можно записать следующим образом: $E^{V_{др}}$.

Следовательно, деформирование полимеров в твердофазном состоянии протекает во фрактальном пространстве, чья размерность совпадает с фрактальной размерностью структуры d_f . В указанном пространстве ход деформирования можно представить схематически в случае, если деформации подвергается евклидов объект, то время относится к совокупности действительных чисел.

Для трактовки процессов эволюции на шкале фрактального времени применяется концепция дробных интегралов и производных [67]. Было продемонстрировано, что тогда дробный показатель $\nu_{др}$ равен размерности множества («пыли») Кантора и совпадает с той частью состояний системы, которая не аннигилировала на протяжении эволюции t . Однако, «пыль» Кантора погружена в евклидово пространство, имеющее размерность единица ($d = 1$) и поэтому на основе определения фрактала [67] для него справедливо неравенство $d_f < 1$. Если же фрактал по-

гружен в евклидово пространство с $d > 1$, то дробная часть фрактальной размерности принимается в качестве дробного показателя [140]:

$$v_{др} = d_f - 1, \quad (4.21)$$

где величину d_f можно определить согласно уравнению (4.3).

В уравнении (4.21) величина $v_{др}$ определяет часть фрактала (которым является структура полимерных наноматериалов), сохранившуюся в ходе деформирования. Следовательно, для случая $d = 3$ и $2 \leq d_f < 3$ (фрактал в трехмерном евклидовом окружении) представляется возможным получить следующую форму формулы (4.19) [141]:

$$\sigma_T = \varepsilon_T E_H^{d_f-2}, \quad (4.22)$$

где ε_T – деформация текучести.

Деформация ε_T определяется согласно следующему уравнению [90]:

$$\varepsilon_T = \frac{1}{2\gamma}, \quad (4.23)$$

где γ – параметр Грюнайзена, связанный с размерностью d_f соотношением [83]:

$$\gamma = \frac{d_f}{2,5(d - d_f)} \quad (4.24)$$

Следует обратить особое внимание на определение модуля Юнга в формуле (4.22). Применение стандартного модуля упругости при растяжении E_H занижает рассчитанные величины предела текучести. Это определяется высоким уровнем ангармонизма межмолекулярных связей, присущего полимерным материалам [90], и соответствующим уменьшением E_H в ходе деформирования (роста величины деформации ε). Этот эффект принимается во внимание в формуле (4.22) с помощью показателя $(d_f - 2)$, поскольку уравнение (4.24) дает взаимосвязь между показателем ангармонизма (параметром Грюнайзена γ) и размерностью структуры d_f . Таким образом, в случае неориентированных полимеров модуль упругости E_H в формуле (4.22) нужно изменить на модуль Юнга при $\varepsilon = 0$ (так называемый «начальный модуль») E_0 . Величина E_0 оценивается при помощи формулы [90]:

$$E_H = E_0 + B_0 \varepsilon_T. \quad (4.25)$$

В уравнении (4.25) константа B_0 представляет собой сочетание упругих констант первого и второго рода и в нашем случае $B_0 < 0$.

Подставив уравнение (4.23) в соотношение (4.25), получим [6]:

$$E_0 = \frac{B_0}{2\gamma} + E_n, \quad (4.26)$$

Как показано в работе [6], величина $E_0 = 2800$ МПа для нанокомпозитов на основе ПП. Расчет согласно уравнению (4.22) дает достаточно хорошее соответствие с экспериментом (рис. 4.12) как качественное, так и количественное (среднее рассогласование экспериментальных и теоретических результатов составляет $\sim 10\%$ в случае наноматериалов ПП/УНТ. Совместное рассмотрение уравнение (4.22) ÷ (4.24) показало, что величина σ_T контролируется двумя параметрами: E_n и d_f , что и следовало ожидать для термодинамически неравновесных твердых тел, которыми являются полимерные материалы [52, 83].

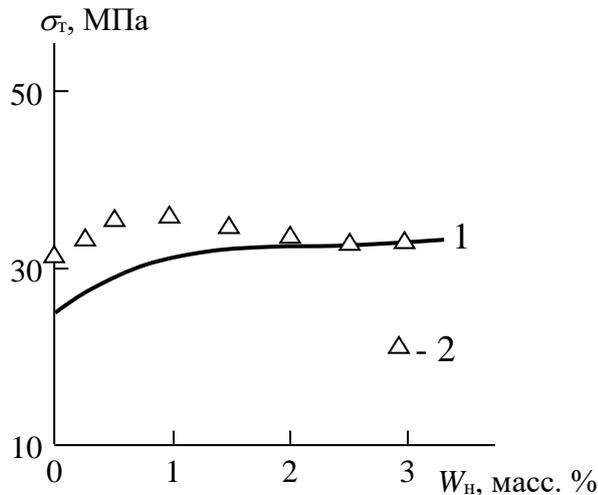


Рис. 4.12. Зависимость предела текучести σ_T от массовой концентрации УНТ W_n для нанокомпозитов полипропилен/углеродные нанотрубки.
1 – оценка согласно формуле (4.22); 2 – результаты экспериментальных измерений

Одним из наиболее важных свойств полимерных материалов, которое характеризует их поведение в жестких условиях нагружения, является ударная вязкость. Жесткие условия определяются как введение искусственного дефекта (надреза), так и очень высокой скоростью деформации [135]. Это привело к появ-

лению большого числа работ, посвященных этой тематике [142]. Тема, которой уделяется особенно большое влияние, представляет собой соотношение ударной вязкости и структурных характеристик полимерных материалов. Исходя из этого, ниже будет выполнен анализ поведения нанокомпозитов ПП/УНТ в случаях ударного нагружения с использованием структурных моделей.

4.3. Поведение нанокомпозитов при ударном нагружении

Как известно, общей тенденцией является снижение пластичности (повышение хрупкости) полимеров при введении в них наполнителей (нанонаполнителей) и сопровождающее эти эффекты уменьшение ударной вязкости A_p [13,69]. Этот постулат является корректным и для рассматриваемых нанокомпозитов [70]. Например, армирование фенилона С-2 (аморфного полиамида) введением 3 масс. % углеродных нанотрубок приводит к уменьшению величины A_p в интервале $41,4 \div 26,4$ кДж/м², иначе говоря, примерно в 1,5 раза. Тем не менее, в случае рассматриваемых наноматериалов (ПП/УНТ и ПП/УНВ) наблюдается отличающиеся от вышеупомянутого поведения. Показанное на рис. 4.13 соотношение ударной вязкости A_p и массовой концентрации УНТ и УНВ W_n для рассматриваемых нанокомпозитов продемонстрировало небольшое изменение A_p при вариации W_n , сравнимое с погрешностью эксперимента. Исследуем факторы, определяющие указанное различие.

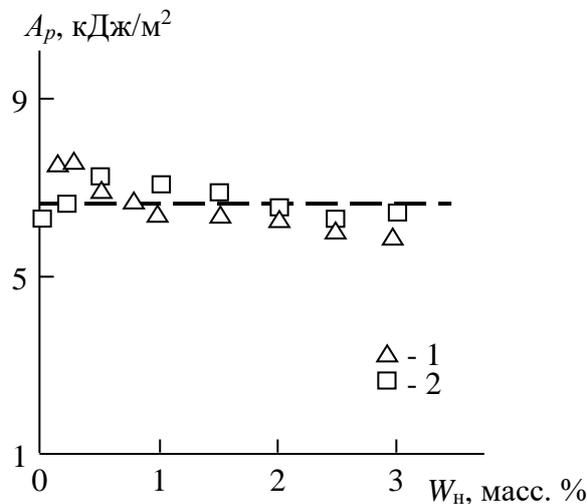


Рис. 4.13. Взаимосвязь ударной вязкости A_p и массовой концентрации УНТ (1) и УНВ (2) W_n для рассматриваемых наноматериалов на основе ПП

В настоящее время общепринятым постулатом является увеличение ударной вязкости A_p в случае полимерных материалов при повышении степени молекулярной подвижности таких материалов. Представления фрактального анализа дают возможность количественной оценки степени молекулярной подвижности использованием фрактальной размерности фрагмента полимерной макромолекулы $D_{ц}$ между областями плотной упаковки или нанокластерами, величина которой в общем случае изменяется в интервале $1 \div 2$ [52]. В случае $D_{ц} = 1,0$ фрагмент макромолекулы растянут между нанокластерами, которые служат границами его фиксации, что означает подавление молекулярной подвижности. В случае $D_{ц} = 2,0$ молекулярная подвижность становится максимально возможной, что является типичным эффектом для полимерного каучукообразного состояния [52]. Размерность $D_{ц}$ определяется использованием следующей формулы [52]:

$$\frac{2}{\varphi_{кл}} = C_{\infty}^{D_{ц}} \quad (4.27)$$

где $\varphi_{кл}$ – относительная доля нанокластеров, C_{∞} - характеристическое отношение. Параметры $\varphi_{кл}$ и C_{∞} соответственно определяется согласно уравнениям (4.13) и (4.2),

Таблица 4.1 цитирует величины фрактальной размерности $D_{ц}$ определенной по уравнениям (4.13), (4.2) и (4.27) для нанокомпозитов ПП/УНТ и ПП/УНВ. Из данных этой таблицы наблюдается реализация условия $D_{ц} \approx const$ при среднем значении $D_{ц}$ немного большем для наноматериалов ПП/УНВ (примерно на 3,4 %) по сравнению с ПП/УНТ. Указанное соотношение значений $D_{ц}$ согласуется с соотношением величин A_p , которые тоже немного больше для ПП/УНВ. Таким образом, для рассматриваемых нанокомпозитов критерий $A_p \approx const$ контролируется критерием $D_{ц} \approx const$.

Исследуем физические основы реализации последнего критерия рис. 4.14 показывает корреляции $\varphi_{кл}(W_H)$ и $C_{\infty}(W_H)$ в случае наноматериалов ПП/УНТ (для ПП/УНВ указанные корреляции идентичны, см. табл. 4.1)

Характеристики структуры и механические показатели для наноматериалов ПП/УНТ и ПП/УНВ.

Наноккомпозит	W_n , масс. %	A_p , кДж/м ²	$\varphi_{кл}$	C_∞	D_c
ПП/УНТ	0	6,2	0,275	4,79	1,261
	0,25	6,6	0,243	5,20	1,279
	0,50	7,2	0,238	5,27	1,283
	1,0	7,0	0,241	5,24	1,277
	1,5	6,8	0,227	5,44	1,285
	2,0	6,5	0,212	5,72	1,284
	2,5	6,3	0,206	5,83	1,289
	3,0	6,3	0,196	6,05	1,291
ПП/УНВ	0,15	7,5	0,208	5,55	1,324
	0,25	8,4	0,204	5,63	1,321
	0,50	7,0	0,198	5,74	1,324
	0,75	6,6	0,185	6,02	1,326
	1,0	6,3	0,181	6,13	1,325
	1,5	6,3	0,175	6,26	1,328
	2,0	6,3	0,177	6,21	1,328
	2,5	6,0	0,175	6,26	1,328
	3,0	5,8	0,177	6,21	1,328

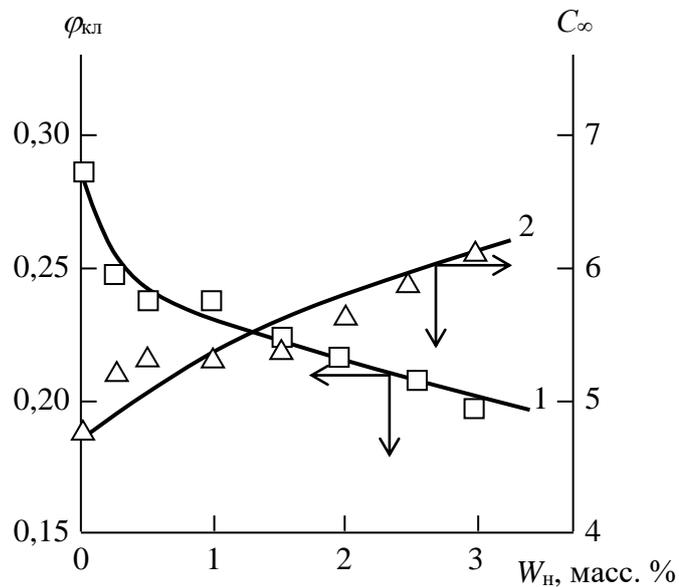


Рис. 4.14. Корреляции относительного содержания нанокластеров $\varphi_{кл}$ (1) и характеристического отношения полимерной цепи C_∞ (2) с массовой концентрацией нанонаполнителя W_n для наноматериалов ПП/УНТ.

Графики рис. 4.14 демонстрируют что исследуемые корреляции дают принципиально различающиеся тенденции вариации при увеличении W_n : уменьшение $\varphi_{кл}$ согласуется с увеличением C_∞ . Следовательно, реализация критериям $D_{ц} \approx const$ определяется одновременным выполнением двух указанных объектов, что согласуется с уравнением (4.27).

4.4. Исследования микротвердости

Важным качеством микротвердости HB является ее чувствительность к структурным и морфологическим вариациям полимерных материалов. Присутствие наполнителя (нанонаполнителя) в полимерных композитах (нанокомпозитах) служит еще одним сильнодействующим показателем. Как известно, микротвердость наполнителя (нанонаполнителя) гораздо больше аналогичной характеристики полимерной матрицы [145]. Предполагается, что в испытаниях на микротвердость зондируется реальная структура полимера, что обусловлено локализацией напряженного состояния в очень малых объемах при введении в полимер индикаторов в виде заостренных конуса или пирамиды [90]. В связи с достаточной сложностью структуры двухфазных материалов [6] появляется вопрос, какая структурная компонента реагирует на введение индентора и насколько наличие нанонаполнителя изменяет указанную реакцию.

Не менее важной проблемой является корреляция микротвердости, характеризующей показатели в микрообъеме, с такими свойствами как модуль Юнга E_n и предел текучести σ_t , описывающими свойства на макроуровне. Важность этого вопроса предопределила появление большого числа уравнений, описывающих взаимосвязь между HB , E и σ_t . Эти уравнения были выведены теоретически и получены эмпирически [136, 146]. Исходя из сказанного выше, авторы [147] предложили описание микротвердости в рамках вышеуказанных моделей, и выяснили ее взаимосвязь с механическими и структурными показателями. В качестве объектов исследования были выбраны нанокомпозиты ПП/УНТ и ПП/УНВ.

Как отмечалось выше, наиболее интересной представляется корреляция микротвердости HB и макроскопических механических показателей, а именно,

модуля Юнга E_n и предела текучести σ_T для рассматриваемых наноматериалов. В случае металлов, трактуемых как жесткие и совершенно пластичные объекты, Табор [148] получил следующую взаимосвязь HB и σ_T :

$$\frac{HB}{\sigma_T} \approx c. \quad (4.28)$$

В уравнении (4.28) c является константой, которая предполагается равной 3.

Уравнение (4.28) предполагает, что напряжение в зоне индентирования, развиваемое под индентором, превышает предел текучести, полученный в квазистатических испытаниях, из-за стеснения, вызванным недеформированным материалом вокруг индентора. Позже было продемонстрировано [136, 146, 148, 149], что константа c в формуле (4.28) далеко не всегда равна 3 и изменяется в достаточно большом интервале: $\sim 1,5-30$. Авторы [149] обнаружили, что величина c изменяется в диапазоне 1,80-5,83 как функция типа испытаний (сжатие или растяжение) и скорости деформации $\dot{\epsilon}$ в случае испытаний композитов полиэтилен высокой плотности/карбонат кальция. К величине $c = 3$ соотношение HB/σ_T стремится при двух предельных условиях: минимальной величине скорости деформации $\dot{\epsilon}$ и применении значений σ_T , определенных в испытаниях на сжатие. Исходя из этого, авторы [149] сделали вывод, что значение $c = 3$ достигается только тогда, когда скорости деформации в квазистатических испытаниях и при измерении микротвердости сравнимы и при сохранении целостности межфазных границ в композите.

Чтобы распространить анализ на более широкий диапазон твердых тел, необходимо учитывать роль упругости в ходе измерения микротвердости. Хилл получил следующую формулу при описании твердого тела, имеющего коэффициент Пуассона ν и модуль Юнга E [146]:

$$HB = \frac{2}{3} \left[1 + \ln \frac{E}{3(1-\nu)\sigma_T} \right] \sigma_T. \quad (4.29)$$

В свою очередь, Марш вывел следующую эмпирическую формулу [146]:

$$HB = \left(0,07 + 0,6 \ln \frac{E}{\sigma_T} \right) \sigma_T. \quad (4.30)$$

Таким образом, определение соотношения HB/σ_T дают формулы (4.29) и (4.30), а значение ν определяется согласно уравнению (1.27).

Применение уравнений (4.29) и (4.30) позволяет выяснить физический смысл расхождения соотношения HB/σ_T и значения $c = 3$ в формуле (4.28). Расчет фрактальной размерности структуры полимерных материалов d_f можно выполнить согласно формуле (4.3). Комбинация формул (1.27), (4.3), (4.29) и (4.30) дает возможность вывести следующие уравнения [150]:

$$\frac{HB}{\sigma_T} = \frac{2}{3} \left\{ 1 + \ln \left[\frac{2d_f}{(4-d_f)(3-d_f)} \right] \right\}; \quad (4.31)$$

и

$$\frac{HB}{\sigma_T} = \left[0,07 + 0,6 \ln \left(\frac{3d_f}{3-d_f} \right) \right], \quad (4.32)$$

применимых для трехмерного евклидова пространства.

Полученные экспериментально (HB/σ_T), и оцененные по формулам (4.31) и (4.32) величины соотношения микротвердости и предела текучести, равно как механические и структурные показатели для рассматриваемых нанокомпозитов цитируются в табл. 4.2 [147].

Уравнения (4.31) и (4.32) показали, что соотношение HB/σ_T зависит только от структуры матричного полимера (нанокомпозита), описываемой ее фрактальной размерностью d_f .

Рис. 4.15 показывает корреляции соотношения HB/σ_T и d_f , полученные согласно формулам (4.31) и (4.32), которые продемонстрировали симбатность этих кривых. Однако, определенные согласно формуле (4.31) абсолютные значения HB/σ_T оказались приблизительно на 20 % больше идентичных величин, определенных по формуле (4.32). Аналогичные данные для экструдатов полимеризационно наполненных композитов сверхвысокомолекулярного полиэтилена приведены в [136] и для нанокомпозитов ПЭВП/органоглина – в [150]. Штриховой гори-

горизонтальной линией [147] на рис. 4.15 показан критерий Табора или критерий $c = 3$ [137], соответствующий формуле (4.28). Результаты, приведенные на рис. 4.15, показали, что этот критерий реализуется при $d_f \approx 2,85$, исходя из формулы (4.31) и $d_f \approx 2,92$, исходя из уравнения (4.32). В настоящее время известно, что для физических (реальных) объектов величина d_f не может превышать по абсолютной величине значения 2,95. Следовательно, приведенные величины d_f при $c = 3$ подтвердили, что уравнение (4.30) или эмпирическая формула Марша показала более точный расчет соотношения HB/σ_T по сравнению с выведенным теоретически уравнением Хилла (4.29), что также отражают данные табл. 4.2. Следовательно, цитированные выше данные продемонстрировали, что значение соотношения HB/σ_T контролируется единственно структурным состоянием исследуемых нанокompозитов и условие Табора $HB/\sigma_T = c = 3$ реализуется только в случае евклидовых объектов.

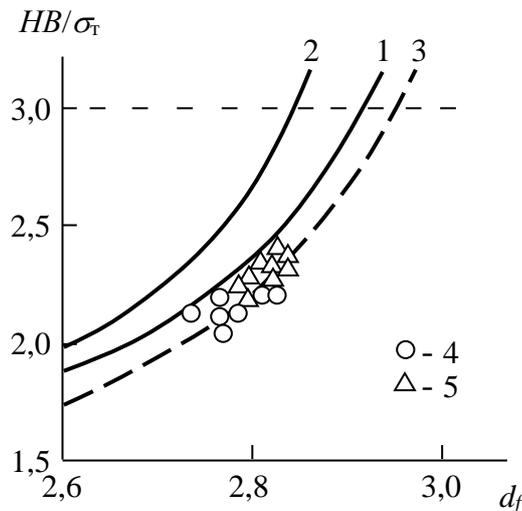


Рис. 4.15. Зависимости отношения HB/σ_T от фрактальной размерности структуры d_f . 1÷3 – расчет согласно уравнениям (4.31) (1), (4.32) (2) и (4.33) (3); 4,5 – результаты эксперимента для нанокompозитов на основе ПП, наполненных УНТ (4) и УНВ (5). Условие Табора $c = HB/\sigma_T = 3$ показано штриховой горизонтальной линией

Корреляция полученных экспериментально величин HB/σ_T и фрактальной размерности рассматриваемых нанокompозитов d_f приведена на рис. 4.15 в виде точек. Из приведенного сравнения вытекает хорошее соответствие теоретически полученной кривой, оцененной по формуле (4.32), и экспериментально опреде-

ленной корреляции HB/σ_T (их среднее расхождение Δ равно 5,5 %), тогда как оценки согласно формуле (4.31) приводит к завышению абсолютных значений этого соотношения, на что указывают и данные табл. 4.2.

Модификация эмпирической формулы (4.30) (уравнения Марша) позволяет улучшить соответствие теории и эксперимента [147]:

$$\frac{HB}{\sigma_T} = 0,6 \ln \left(\frac{3d_f}{3-d_f} \right) \quad (4.33)$$

Указанная модификация позволяет снизить среднее расхождение экспериментальных и теоретических данных до 3,3 %, как следует из цитируемых в табл. 4.2 результатов.

Таблица 4.2

**Структурные и механические характеристики нанокompозитов
ПП/УНТ и ПП/УНВ**

Нанокompозиты	W_n масс. %	E_n , МПа	σ_T , МПа	d_f	$\left(\frac{HB}{\sigma_T}\right)^3$	$\left(\frac{HB}{\sigma_T}\right)^T$ уравн. (4.31)	Δ , %	$\left(\frac{HB}{\sigma_T}\right)^T$ уравн. (4.32)	Δ , %	$\left(\frac{HB}{\sigma_T}\right)^T$ уравн. (4.33)	Δ , %
ПП/УНТ	0	980	31,5	2,736	2,16	2,53	17,1	2,13	1,4	2,06	4,6
	0,25	1167	33,4	2,762	2,19	2,62	19,6	2,20	0,5	2,13	2,7
	0,50	1266	35,6	2,766	2,11	2,64	25,1	2,21	4,7	2,14	1,4
	1,0	1238	35,3	2,764	2,04	2,63	28,9	2,21	8,3	2,14	4,9
	1,5	1266	34,1	2,775	2,11	2,65	25,6	2,24	6,2	2,17	2,8
	2,0	1313	33,2	2,788	2,17	2,72	25,3	2,27	4,6	2,20	1,4
	2,5	1320	32,6	2,793	2,18	2,74	25,7	2,29	5,0	2,22	1,8
	3,0	1379	32,5	2,802	2,22	2,77	25,8	2,32	4,5	2,25	1,4
ПП/УНВ	0,15	1222	32,2	2,780	2,14	2,69	25,7	2,25	5,1	2,18	1,9
	0,25	1278	33,0	2,784	2,09	2,70	29,2	2,26	7,5	2,19	4,8
	0,50	1405	35,4	2,789	1,98	2,72	37,4	2,28	13,2	2,21	11,6
	0,75	1410	33,4	2,801	2,10	2,77	31,9	2,31	9,1	2,25	7,1
	1,0	1386	32,2	2,805	2,17	2,79	28,6	2,33	6,9	2,26	4,1
	1,5	1404	31,7	2,810	2,21	2,81	27,1	2,35	4,7	2,27	2,7
	2,0	1386	31,6	2,808	2,25	2,80	24,4	2,34	3,8	2,27	0,9
	2,5	1400	31,6	2,810	2,25	2,81	24,9	2,35	4,3	2,27	0,9
3,0	1389	31,7	2,802	2,21	2,80	26,7	2,34	5,6	2,27	2,7	

4.5. Структурная релаксация

Изучение релаксационных процессов в полимерных материалах имеет очень важное значение в силу их термодинамической неравновесности в твердофазном состоянии. Авторы [151] показали, что в основе каждого релаксационного процесса определяемого показателя системы находятся соответствующие перестройки структуры этой системы. Эти перестройки не всегда поддаются оценке прямыми способами. Процессы релаксации контролируют временную зависимость свойств полимеров (скорость деформации). Исходя из вышесказанного, авторы [152] выполнили теоретическую трактовку процессов структурной релаксации в нанокompозитах ПП/УНТ.

Экспериментально выполненные оценки величины HV показали (табл. 4.3), что значения указанного параметра снижаются по мере увеличения продолжительности пребывания под нагрузкой t ($t = 1$ и 15 с), что является ожидаемым эффектом [152]. Это делает необходимым определение изменений структуры, контролирующих описанное выше изменение HV .

Таблица 4.3

Микротвердость по Шору HV нанокompозитов ПП/УНТ

W_n , масс. %	Величина HV через 1 с измерения, МПа	Величина HV через 15 с. измерения, МПа
0	68	64
0,25	73	65
0,50	75	68
1,0	72	65
1,50	72	65
2,0	72	65
2,5	71	65
3,0	72	65

Как показано в предыдущем разделе, значение HV определяется структурой полимерных нанокompозитов, характеризуемой ее фрактальной размерностью d_f , согласно формуле (4.32). Рис. 4.16 показывает корреляции модуля Юнга E_n [152], определенного в квазистатических испытаниях на растяжение, и релаксационного

модуля $E_H^{\text{рел}}$, оцененного по формулам (1.27), (4.3) и (4.32) и содержания УНТ по объему φ_H в случае нанокompозитов полипропилен/углеродные нанотрубки.

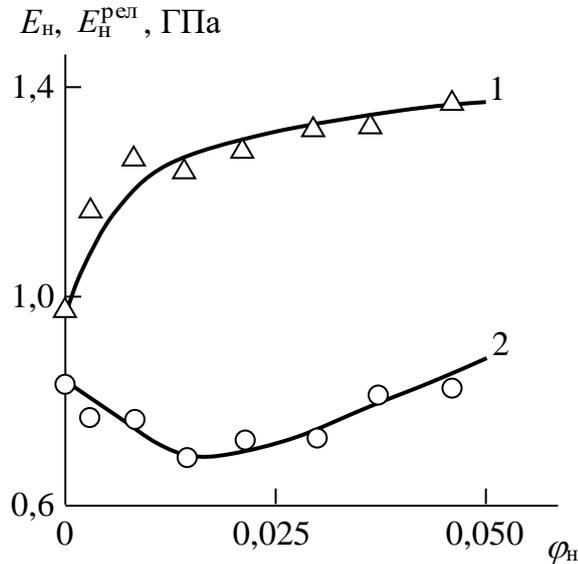


Рис. 4.16. Корреляции модуля Юнга E_H (1) и релаксационного модуля $E_H^{\text{рел}}$ (2) и содержания УНТ по объему φ_H для нанокompозитов полипропилен/углеродные нанотрубки

Из графиков рис. 4.16 следует, что значение $E_H^{\text{рел}}$ значительно меньше E_H , что и ожидалось [52, 152]. Необходимо отметить, что процессы релаксации в нанокompозитах ПП/УНТ реализуются значительно сильнее (имеют более высокую степень завершенности, чем для матричного полипропилена (величина $E_H^{\text{рел}}$ уменьшается относительно E_H на 45 и 15 %, соответственно)).

Следует полагать, что рассматриваемый эффект контролируется временем релаксации τ_0 , определяемым согласно следующей формуле [52]:

$$\varphi_{\text{кл}}^{\text{рел}} = \varphi_{\text{кл}}^0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) \quad (4.34)$$

где $\varphi_{\text{кл}}^0$ и $\varphi_{\text{кл}}$ являются относительными долями нанокластеров (доменов локального порядка) при продолжительности пребывания под индентором 1 и 15 с нанокompозита в испытаниях на микротвердость, соответственно, t – продолжительность испытаний, равная 15 с.

Рис. 4.17 показывает зависимость $\tau_0(\varphi_n)$, которая обнаруживает сильное уменьшение τ_0 в случае нанокомпозитов ПП/УНТ относительно матричного полимера [152]. Это наблюдение позволяет объяснить указанное выше более глубокое относительно матричного полимера протекание релаксационных процессов для рассматриваемых нанокомпозитов.

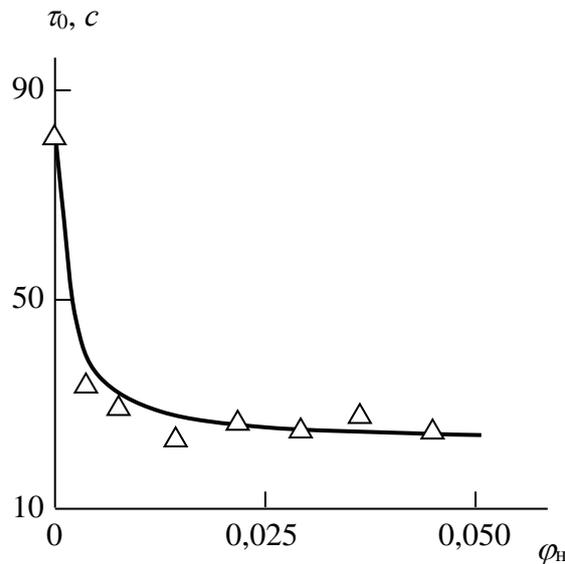


Рис. 4.17. Корреляция времени релаксации τ_0 и объемной концентрации углеродных нанотрубок φ_n для нанокомпозитов полипропилен/углеродные нанотрубки

Еще одним способом оценки глубины реализации релаксационных процессов является использование параметра β , рассчитанного согласно уравнению [52]:

$$\beta = \frac{E_n - E_n^{\text{рел}}}{E_n} \times 100\% \quad (4.35)$$

Методы синергетики деформируемого объекта позволяют определить адаптивность системы (нанокомпозита) A_m к перестройке структуры при наличии внешнего действия (в исследуемом случае – приложении механических сил при введении индентора) согласно следующему соотношению [61]:

$$A_m = \frac{n_{\text{кл}}^0}{n_{\text{кл}}^{\text{рел}}} = \Delta_i^{1/m} \quad (4.36)$$

В формуле (4.36) $n_{\text{кл}}^0$ и $n_{\text{кл}}^{\text{рел}}$ определяют число сегментов «жесткости» (статистических сегментов) входящих в один нанокластер при длительности

измерения соответственно 1 и 15с, соответственно, Δ_i – показатель стабильности структурных образований, который принимается постоянной при вариации допустимых перестроек структуры m от 1 до m^* ; величина $m = m^*$ соответствует максимальной адаптивности структуры, а $m = 1$ – минимальной.

Авторы работы [61] дали таблицу, которая цитирует величины A_m , m и Δ_i , определяемые правилом золотого сечения (золотой пропорции) и соответствующие спектру инвариантных величин меры стабильности структуры, корректные для объектов неживой и живой природы. Применение этой таблицы делает оценку взаимосвязанных степенной зависимостью адаптивности структуры системы к внешнему действию и меры стабильности гораздо более легким. Величины $n_{\text{кл}}^{\circ}$ и $n_{\text{кл}}^{\text{рел}}$ можно определить, исследуя формулу (4.16).

Расчёты по формуле (4.36) продемонстрировали, что в случае матричного полимера ПП параметр $\Delta_i = 0,285$, а для наноматериалов ПП/УНТ указанный параметр снижается до своей наименьшей величины $\Delta_i = 0,213$. Наибольший вклад в вариацию этого параметра β дает количество допустимых перестроек m , исходя из принципа релаксационные процессы реализуются тем полнее, чем меньше m (рис. 4.18) [152]. Это обстоятельство дает основание для следующего предположения релаксационные процессы перестройки нанокластеров требует тем большей длительности, чем выше m .

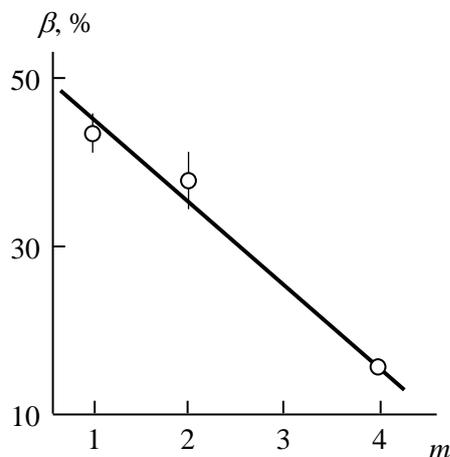


Рис. 4.18. Корреляция показателя релаксации β и количества допустимых перестроек нанокластеров m в наноматериалах ПП/УНТ

Следующим этапом является исследование корреляции модуль Юнга E_n и размера нанокластеров, которые характеризуется количеством сегментов «жесткости» приходящихся на один нанокластер $n_{кл}$ [7]. Авторы [7] продемонстрировали значительное повышение модуля упругости по мере снижения $n_{кл}$ в случае аморфных стеклообразных полимеров, что хорошо согласуется с поведением модуля Юнга при снижении размера наночастиц наполнителя для нанокомпозитов, наполненных дисперсными частицами [6].

На рис. 4.19 показано соотношения между $E_n(n_{кл}^o)$ и $E_n^{рел}(n_{кл}^{рел})$ исследуемого нанокомпозита, которые даются одной и той же корреляцией [152]. Из данных рис. 4.19 вытекает, что получена полная идентичность поведение модуля Юнга от размерных характеристик нанонаполнителя, которая одинакова как для естественных [7], так и для искусственных [6] нанокомпозитов.

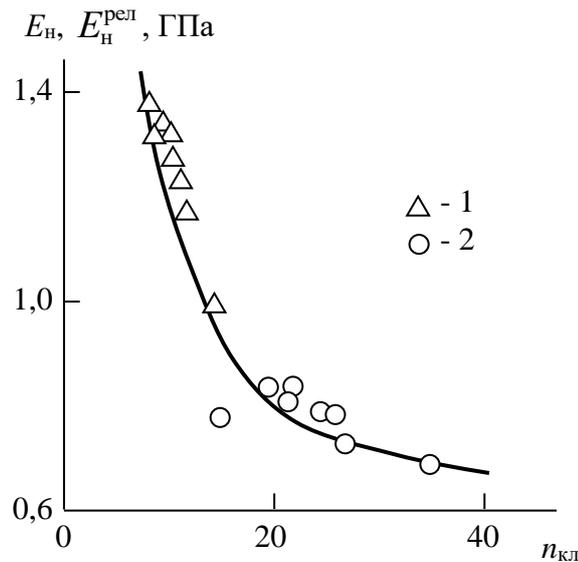


Рис. 4.19. Зависимости модуля Юнга E_n (1) и модуля релаксации $E_n^{рел}$ (2) от количества статистических сегментов на один кластер $n_{кл}$ в случае нанокомпозитов полипропилен/углеродные нанотрубки

Эти зависимости предполагают, что нанонаполнитель (в рассматриваемом случае – углеродные нанотрубки) модифицирует и фиксирует структуру матричного исходного полимера. Следует указать на очень показательную в этом отношении особенность: при равных величинах φ_n значения модуля упругости и ре-

лаксационного модуля различаются почти вдвое. Другими словами, участие объемного наполнения (φ_n) в процессе усиления (увеличения модуля упругости) нанокompозитов ПП/УНТ не имеет однозначного характера, как структура полимерной матрицы на надсегментальном уровне, которую характеризует размер кластеров.

Выводы к главе 4

Показано, что модуль Юнга для рассматриваемого класса нанокompозитов определяется образованием кольцеобразных формирований нанотрубок. При увеличении концентрации нанонаполнителя снижение радиуса указанных кольцеобразных структур приводит к быстрому снижению степени межфазных взаимодействий и замедлению роста модуля Юнга наноматериалов. Предложена количественная модуль Юнга наноматериалов для предсказания относительного модуля упругости исследуемого класса. Специфической особенностью этой модели является использование радиуса кольцеобразных структур, формируемых нанотрубками в полимерной матрице, для определения фактора приведения. Показано, что модуль упругости рассматриваемых нанокompозитов определяется только структурным состоянием полимерной матрицы состоянием структуры, полученного для полимерной матрицы.

Получена точная количественное трактовка предела текучести в случае исследуемых наноматериалов, используя представления теории дробного дифференцирования. Значение этого параметра определяется двумя показателями: модулем Юнга и состоянием структуры нанокompозита, которое описывается фрактальной размерностью структуры этого наноматериала как целого. Примерное постоянство ударной вязкости по мере вариации концентрация нанонаполнителя контролируется противоположными тенденциями молекулярных характеристик и степени локального порядка полимерной матрицы, что приводит к неизменности степени макромолекулярной подвижности в указанных наноматериалах.

Обнаружено, что состояние структуры полимерного наноматериала в полной мере определяет отношение предела текучести и микротвердости. Хорошо известной

критерий Табора справедлив только в случае евклидовых твёрдых тел или достаточно близких к ним по структуре. Для нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки существенно ниже относительно исходного матричного полимера, а завершённость релаксационных процессов контролируется числом возможных для кластеров перестроек. Модуль Юнга нанокомпозитов ПП/УНТ зависит от количества статистических сегментов на один нанокластер и неоднозначной функцией объёмной концентрации углеродных нанотрубок (наноаполнителя).

ГЛАВА 5. ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИМЕР/ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ

5.1. Тепловое расширение

В настоящее время в инженерной практике четко наметилась тенденция замены металлических сплавов и других традиционно используемых материалов полимерными (как правило, композитными). Тем не менее, сильное расхождение в свойствах указанных выше классов материалов затрудняет корректный отбор полимерных материалов для каждого конкретного применения. В качестве примера укажем, что традиционные материалы имеют коэффициент теплового расширения в несколько раз меньше, чем полимерные материалы [31]. Введение наполнителя в полимеры часто применяется для снижения коэффициента теплового расширения. В настоящем разделе исследована вариация коэффициента теплового расширения по мере изменения концентрации нанонаполнителя для нанокompозитов фенилон/углеродные нанотрубки (фенилон/УНТ).

Как показано выше, небольшой поперечный модуль и высокий уровень анизотропии УНТ определяют для них образование кольцеподобных формирований, имеющих радиус порядка одного микрометра в процессе получения таких нанокompозитов (подробности изложены в гл. 3). Существует ряд принудительных методов, позволяющих осуществить вариацию указанного радиуса, а именно, перемешивание смеси УНТ-полимер во вращающемся электромагнитном поле [69], функционализация УНТ, применение ультразвука и др. При тщательном исследовании материалов корреляции свойств наноматериалов фенилон/углеродные нанотрубки от концентрации нанонаполнителя удалось выявить специфическую особенность статистического типа: на первом этапе реализуется упорядоченное (периодическое) поведение, близкое к синусоиде с двойным периодом, а затем реализуется тип поведения, приближающийся к хаотическому [6]. Указанный вид поведения является общим для синергетических систем [61].

Расчет кольцеподобных формирований углеродных нанотрубок можно выполнить двумя методами. В случае свободного образования таких формирований используется уравнение (3.1). Влияние вариации структуры кольцеподобных формирований и, следовательно, их радиуса R_n каким-либо способом воздействия учитывает второй метод [124]:

$$b_\alpha = 17 \left(\frac{R_n}{L_n D_n^2} \right) \quad (5.1)$$

где b_α – показатель уровня межфазных взаимодействий в полимерных двухфазных материалах, L_n и D_n – соответственно длина и диаметр углеродных нанотрубок. Безразмерный показатель b_α рассчитан с использованием перколяционного уравнения (1.11).

Данные рис. 5.1 демонстрирует качественное и количественное несоответствие приведённых корреляций. Очевидно, что при допущении свободного формирования кольцеобразных структур УНТ будет наблюдаться монотонное снижение R_n по мере повышения φ_n , тогда как действие вращающегося электромагнитного поля в процессе смешивания компонентов приводит к экстремальному соотношению R_n и φ_n , которые типично случае синергетических объектов. Указанное обстоятельство подтверждает справедливость использования формулы (5.1).

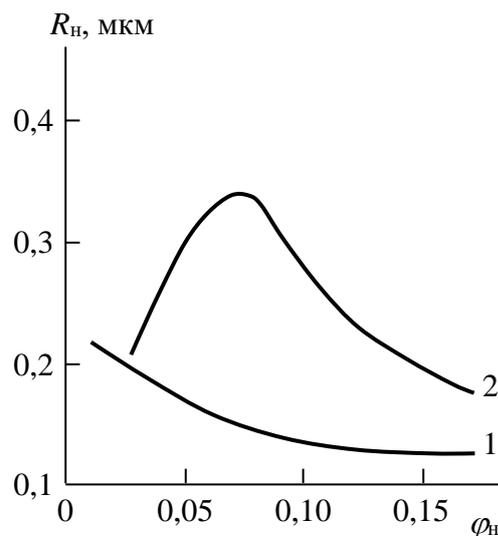


Рис. 5.1. Корреляция радиуса кольцеобразных структур УНТ и объемного содержания углеродных нанотрубок φ_n для наноматериалов фенилон/углеродные нанотрубки

Рис. 5.2 показывает корреляцию линейного коэффициента теплового расширения α_n и R_n , который был рассчитан по формуле (5.1) для рассматриваемых нанокompозитов. Увеличение R_n приводит к примерно линейному уменьшению α_n . На рис. 5.3 приведена зависимость α_n от величины R_n^{-1} , которая позволяет получить еще большую информацию. Из графика рис. 5.3 следует, что минимально достижимую величину α_n можно получить при $R_n^{-1} = 0$ или $R_n = \infty$, иначе говоря, для полностью ориентированных нанотрубок. Максимальная величина α_n достигается при $R_n \approx 0,2$ мкм. В этом случае значение α_n приближается к коэффициенту теплового расширения для исходного матричного полимера $\alpha_n = 2,3 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

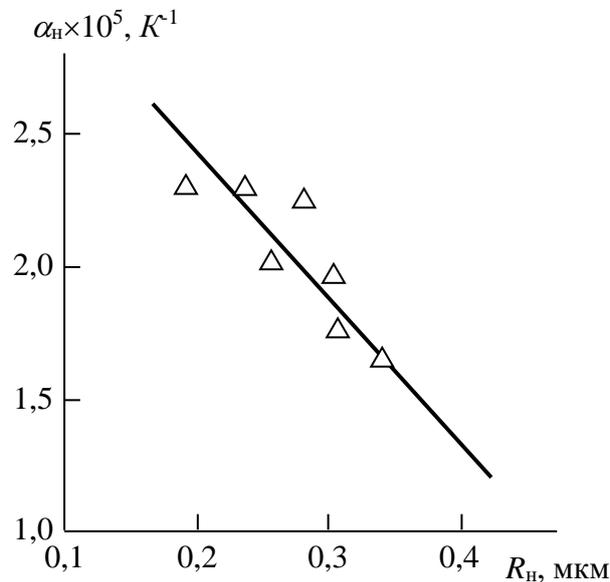


Рис. 5.2. Соотношение линейного коэффициента термического расширения α_n и радиуса кольцеподобных формирований углеродных нанотрубок R_n для наноматериалов фенилон/УНТ

Для теоретического определения значений α_n может быть использована формула (1.19), в котором значение α_n^{CM} оценивалась на основании простого правила смесей [31]:

$$\alpha_n^{\text{CM}} = \alpha_m (1 - \varphi_n) + \alpha_{\text{УНТ}} \varphi_n \quad (5.2)$$

где α_n и $\alpha_{\text{УНТ}}$ — линейные коэффициенты термического расширения соответственно для матричного полимера и углеродных нанотрубок (соответственно равные $2,3 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ [6] и $0,2 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ [60]).

Для двухфазных систем Тернер получил следующее уравнение [31]:

$$\alpha_n^T = \frac{\alpha_m(1 - \varphi_n)K_m + \alpha_{\text{унт}}\varphi_n K_n}{(1 - \varphi_n)K_m + \varphi_n K_n}, \quad (5.3)$$

где K_m и K_n - соответственно объемные модули упругости для матричного полимера и углеродных нанотрубок.

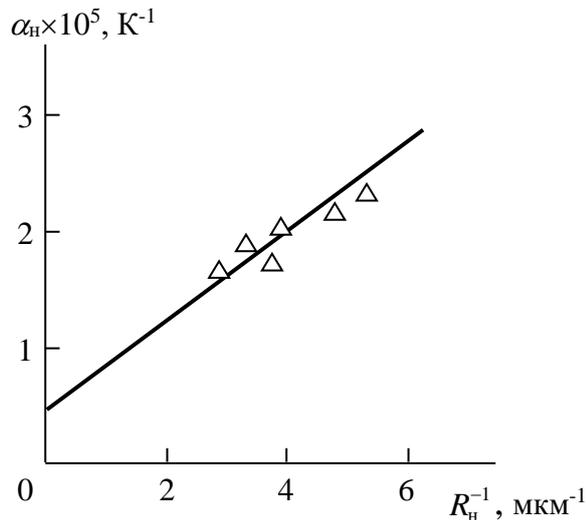


Рис. 5.3. Корреляция линейного коэффициента теплового расширения α_n и обратной величины радиуса кольцеподобных формирований углеродных нанотрубок R_n для исследуемых наноматериалов

При получении формулы (5.3) использовался метод эквивалентности деформаций для оценки коэффициента термического расширения смесей в функции весового отношения компонент, жёсткости, термического расширения и плотности. В случае корректности этих допущений формула (5.3) дает возможность расчёта теплового расширения и для полимерных наноматериалов. Формула Тернера позволяет применение модуля упругости E взамен объемного модуля упругости K . Указанная замена позволяет определить нижнюю границу величины α_n для полимерных наноматериалов.

Комбинация уравнений (1.9), (5.2) и (5.3) позволяет предсказать коэффициент α_n для наноматериалов фенилон/углеродные нанотрубки. Сравнение полученной экспериментально и рассчитанной теоретически корреляции $\alpha_n(\varphi_n)$ для рассматриваемых нанокомпозитов показано на рис. 5.4. Значение параметра b_α рассчитано по формуле (1.11). Данные рис. 5.4 продемонстрировали хорошее согла-

сование теории эксперимента (их среднее несоответствие составляет $\sim 7,3\%$).

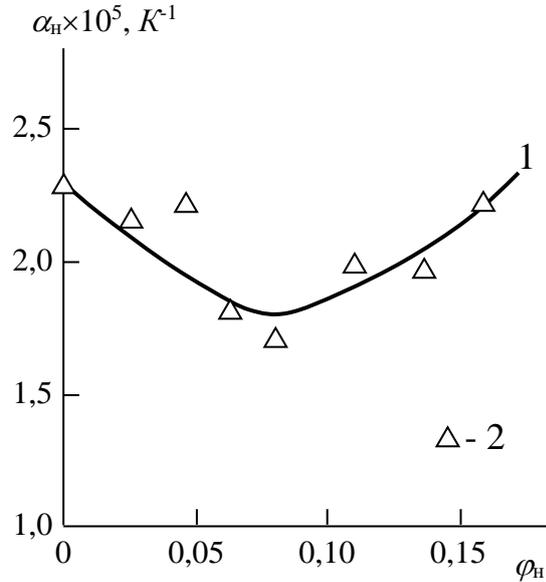


Рис. 5.4. Соотношение определенное по формуле (1.9) (1) и экспериментально полученной (2) корреляции линейного коэффициента термического расширения α_n от объемной концентрации наноматериалов фенилон/углеродные нанотрубки

Следовательно, полученные выше результаты данные показали зависимость теплового расширения, а также уровня межфазной адгезии от структуры (геометрии) нанонаполнителя для нанокомпозитов фенилон/УНТ. Радиус кольцеподобных формирований УНТ и, следовательно, их структуру можно искусственно регулировать с помощью ряда способов. Предложенная модель дает возможность предсказания коэффициента термического расширения полимерных нанокомпозитов, наполненных УНТ, точно, достаточной для практических приложений.

5.2. Кристаллизация полимерной матрицы нанокомпозитов ПП/УНТ

Как известно [153], при введении разных классов нанонаполнителей в аморфно-кристаллические полимеры, полимерная матрица подвергается значительным изменениям своей кристаллической структуры. Эти изменения представлены как изменения кристаллической морфологии матрицы по сравнению с исходным полимером. Более того, использование фрактальных моделей позволяет учесть комплексный характер структуры полимеров, где изменения реализуются

как на надсегментальном уровне, так и на топологическом и молекулярном [136]. Также следует принять во внимание, что морфологические изменения кристаллических областей влекут за собой вариацию структуры аморфных доменов [52]. Общим правилом является то, что введение в аморфно-кристаллический полимер нанонаполнителей разных классов повышает его степень кристалличности в силу того обстоятельства, что частицы наполнителя являются зародышеобразователями. Такой эффект наблюдается в нанокompозитах полиэтилен высокой плотности/карбонат кальция (ПЭВП/CaCO₃) [154]. Отметим важную особенность наполнения нанокompозитов с аморфно-кристаллической матрицей: введение нанонаполнителя может дать как уменьшение, так и увеличение уровня кристалличности K полимерной матрицы. Так авторы [155] обнаружили снижение K от 0,72 до 0,38 при добавке углеродных коротких волокон в полиэтилен высокой плотности при их объемной концентрации $\varphi_n = 0,303$ количественную трактовку изменений структуры кристаллической фазы полимерной матрицы как упомянутых выше структурных уровнях при введении в него углеродных нанотрубок.

Варианты структуры ее кристалличности K в случае полимерных материалов определяется кинетикой этого процесса, которая хорошо моделируется известной формулой Колмогорова-Аврами [157]:

$$K = 1 - e^{-zt^n}, \quad (5.4)$$

где z – является постоянной скорости процесса кристаллизации, t – длительность этого процесса, n – экспонента Колмогорова-Аврами, которая характеризуют вид зародышеобразования, типичный для конкретного полимерного материала, и формирующиеся кристаллической структуры.

В работе [136] было продемонстрировано, что экспонента n зависит от фрактальной размерности фрагментов в полимерной цепи между нанокластерами $D_{ц}$ так:

$$n = 3(D_{ц} - 1) + 1. \quad (5.5)$$

Размерность $D_{ц}$, характеризующая степень молекулярной подвижности в полимерных нанокompозитах, можно определить с использованием формулы (4.27). Рис. 5.5 демонстрирует зависимость $K(n)$ в случае наноматериалов

ПП/УНТ [156]. Как и ожидалось, получено увеличение K при повышении n . Это корреляция выражается следующим эмпирическим уравнением [156]:

$$K = 0,83(n - 1) \quad (5.6)$$

Из формулы (5.6), значение $K = 0$ реализуется при $n = 1$ или, если следовать формуле (5.5), при $D_{ц} = 1,0$, т.е., при полностью вытянутой цепи или отсутствие молекулярной подвижности. Значение $K = 1,0$ реализуется при $n = 2,20$ или $D_{ц} = 1,40$.

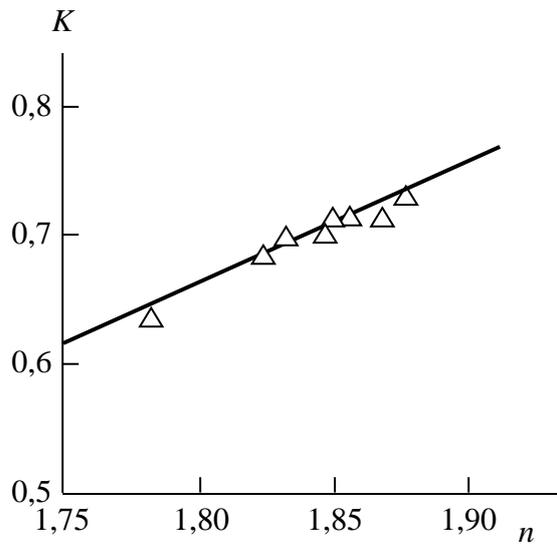


Рис. 5.5. Корреляция уровня кристалличности K экспоненты Колмагорова–Аврами n для наноматериалов ПП/УНТ

Углеродные нанотрубки, равно как и другие нанонаполнители, одновременно являются центрами зародышеобразования в ходе кристаллизации полимерной матрицы, что дает основания ожидать повышение экспоненты n при увеличении концентрации УНТ φ_n . На рис. 5.6 показана зависимость $n(\varphi_n^{2/3})$, где показатель $\varphi_n^{2/3}$ служит характеристикой суммарной площади поверхности УНТ, которая показала линейный рост n по мере увеличения $\varphi_n^{2/3}$ (или φ_n) [156]. При $\varphi_n = 0$ зависимость $n(\varphi_n^{2/3})$ экстраполируется к $n \approx 1,82$, что приблизительно равна экспоненте Колмогорова-Аврами для матричного полимера, а при $\varphi_n = 1,0$ реализуется предельная максимальная для нанокомпозитов ПП/УНТ величина $n \approx 2,23$.

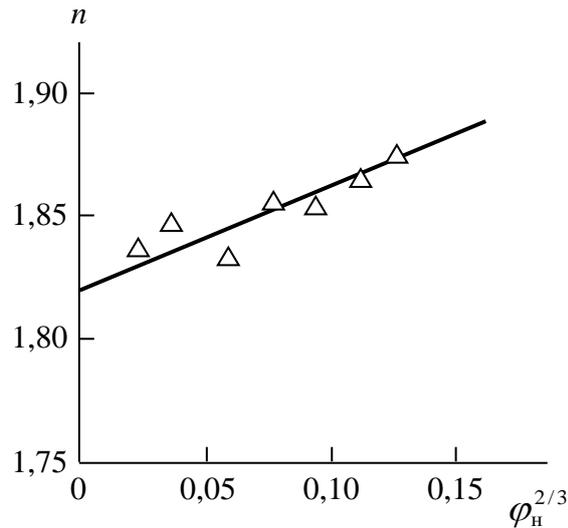


Рис. 5.6. Корреляция экспоненты Колмогорова-Арами n и концентрации углеродных нанотрубок φ_n для наноматериалов ПП/УНТ

Отметим, что для углеродных волокон (УВ) в работе [155] была обнаружена противоположная тенденция, а конкретно, уменьшение n при увеличении φ_n . Такое расхождение объясняется разной структурой поверхности используемых наполнителей – УНВ и УНТ. Если в первом случае имеют гладкую поверхность с размерностью $d_n \approx 2,15$, то во втором – УНТ обладают очень шероховатой поверхностью с размерностью $d_n \approx 2,73$ [6]. Как показано в работе [87], указанное несоответствие поверхностной структуры нанонаполнителя контролирует разные конформации макромолекул, контактирующих с этой поверхностью следующим образом: макромолекула растягивается на плоской поверхности нанонаполнителя, а на шероховатой сохраняется исходная конформация в форме макромолекулярного клубка. Это обстоятельство контролирует снижение размерности D_c в первом из указанных случаев и ее примерное постоянство или некоторое увеличение - во втором. В случае углеродных нанотрубок корреляция экспоненты n и их концентрации φ_n имеет следующий вид [156]:

$$n = n_{\text{ПП}} + 2,90 \cdot \varphi_n, \quad (5.7)$$

где $n_{\text{ПП}}$ - значение n для маточного полимера ПП, равная 1,78.

В настоящее время принято считать, что это экспонента n контролирует морфологические характеристики образующиеся кристаллической фазы. Атерми-

ческое зародышеобразование, соответствующее $n = 2$, приводит к образованию лент кристаллического материала двумерным ростом, соответствующее $n = 3$ дает круговые образования, а условие $n > 3$ определяет формирование сферолитов. Промежуточные (дробные) величины экспоненты n предполагают комбинированное зародышеобразование (термическое/атермическое) и при этом снижение дробной части означает увеличение влияния атермического зародышеобразования, иначе говоря, интенсификацию механизма одновременного роста кристаллических образований [152]. График рис. 5.6 показали повышение дробной части экспоненты n при преувеличении φ_n . Это наблюдение предполагает рост влияния зародышеобразования по термическому механизму, иначе говоря, интенсификацию формирования кристаллической фазы на нанонаполнителе (углеродных нанотрубках). Далее, для исследуемых нанокомпозитов, ПП/УНТ максимальное значение $n = 2,25$ означает невозможность образования сферолитов, т.е., сферообразных кристаллических образований [152]. Теоретический расчёт кристалличности K^T позволяет выполнить следующая формула [163]:

$$K^T = 0,32C_\infty^{1/3}. \quad (5.8)$$

Рис. 5.7 показывает сравнение оцененных согласно формуле (5.8) K^T и полученных экспериментальными методами K величин кристалличности для исследуемых нанокомпозитов. Из этого сравнения следует, что теоретически рассчитанные значения K^T оказываются меньше определенных экспериментально величин K . Можно предложить, что наблюдаемое рассуждение обусловлено эффектом кристаллизация межфазных областей для рассматриваемых нанокомпозитов. Для оценки относительной фракции указанных областей использована формула (1.6). На рис. 5.7 приведено сравнение параметров K и $(K^T + \varphi_{мф})$ для нанокомпозитов ПП/УНТ [156], которое обнаружило достаточно точное согласование указанных параметров (усредненное несоответствие их составляет примерно 6%). Следовательно, это наблюдение предполагает кристаллизацию межфазных областей в исследуемых нанокомпозитах.

Кроме того, был выполнен теоретический расчет степени кристалличности

K^{K-A} согласно уравнению (5.4) при следующих значениях, входящих в него параметров: $z = 0,06$ и $t = 5$. Результаты рис. 5.7 показали, что в такой трактовке обнаружено очень хорошее согласование экспериментальных данных и теоретического расчета (их усредненное несоответствие равно всего 2,5%) [156].

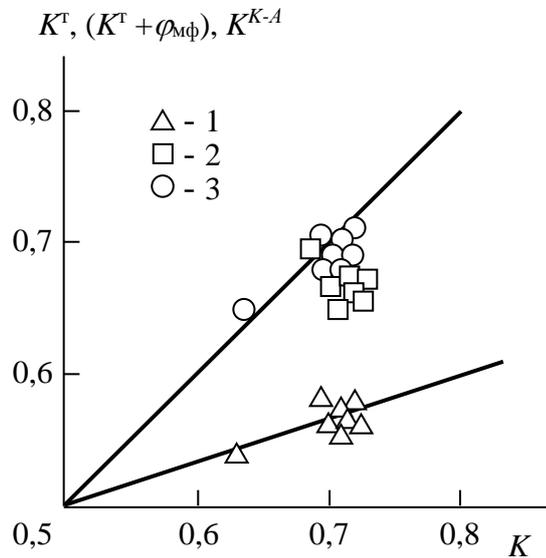


Рис. 5.7. Сравнение оцененных по формулам (5.8) K^T (1), (1.6) и (5.8) $(K^m + \varphi_{мф})$ (2) и (5.4) (3) величин уровня кристалличности для наноматериалов ПП/УНТ

Следовательно, изложенные выше результаты показали решающее воздействие молекулярной подвижности для на формирование кристаллической фазы для наноматериалов, использующих в качестве полимерной матрицы аморфно-кристаллические полимеры. Параметр, описывающий уровень молекулярной подвижности (фрактальная размерность участка полимерной макромолекулы между точками его фиксации – нанокластерами) определяется структурой поверхности нанонаполнителя. Предложенная модель, использующая представления фрактального анализа для описания процесса кристаллизации матричного полимера, является универсальным инструментом для наноматериалов, использующих аморфно-кристаллические матрицы [158].

5.3. Вязкость расплава

Применение разного рода неорганических нанонаполнителей для улучшения базовых свойств полимерных материалов в настоящее время используется

очень широко [6]. Тем не менее, свойства этих наноматериалов в состоянии расплава, т.е., в процессе их переработки, изучены недостаточно. Возможность применения разного рода нанонаполнителей на практике определяется достижением баланса (часто компромиссного) улучшения его свойства, например, механических, снижением способности к переработке на стандартном оборудовании, подавлением агрегации нанонаполнителя и экономическими характеристиками конечного продукта. В свете этих обобщенных критериев базовым вопросом в случае полимерных нанокомпозитов является определение оптимального соотношения геометрии и концентрации наполнителя – перерабатываемость и конечные свойства нанокомпозитов. Исходя из сказанного выше, в работе [159] выполнено теоретическое исследование перерабатываемости нанокомпозитов ПШ/УНТ от содержания углеродных нанотрубок. В работе [160] было показано наличие корреляций сдвигового модуля G , вязкости расплава η нанокомпозитов и объемной концентрации нанонаполнителя φ_n . Взаимосвязь η и G дает следующее уравнение:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{G}{G_0}, \quad (5.9)$$

где η_0 и G_0 – соответствующие начальные показатели (для исходного матричного полимера).

Кроме этого соотношения, повышение вязкости расплава в случае макрокомпозитов можно определить так [160]:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + \varphi_n \quad (5.10)$$

Рис. 5.8 показывает зависимости G_n/G_m и η_n/η_m (индекс «н» обозначает принадлежность параметра нанокомпозиту, а «м» – матричному полимеру) от массовой концентрации нанотрубок W_n для исследуемых наноматериалов [159]. Значения G определены по формуле [88]:

$$G = \frac{E}{d_f}, \quad (5.11)$$

где E – модуль упругости, d_f – размерность структуры наноматериала как целого.

Обратная величина ПТР (показателя текучести расплава) использована для определения его вязкости.

Как известно [53], этот параметр характеризует течения расплава термопласта сквозь капилляр, имеющего стандартный размер, при определенных давлении и температуре. Величина ПТР определяется как масса полимера, проходящего через капилляр в продолжение стандартного времени. Вязкость полимерного материала тем больше, чем меньше его ПТР. Графики рис. 5.8 наглядно показывают, что для нанокompозитов ПП/УНТ уравнение (5.3) некорректно как количественно, так и качественно, что выражается в более низких величинах $\eta_{\text{н}}/\eta_{\text{м}}$ по сравнению с $G_{\text{н}}/G_{\text{м}}$ и повышением $G_{\text{н}}/G_{\text{м}}$ при наличии спада $\eta_{\text{н}}/\eta_{\text{м}}$ по мере повышения $W_{\text{н}}$.

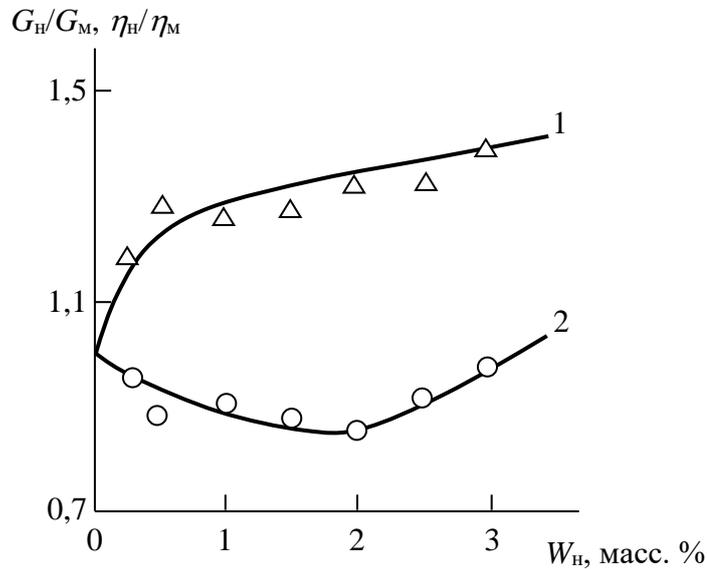


Рис. 5.8. Соотношения относительных модуля сдвига $G_{\text{н}}/G_{\text{м}}$ (1) и вязкости $\eta_{\text{н}}/\eta_{\text{м}}$ (2) матричного полимера $G_{\text{м}}$, и $\eta_{\text{м}}$ и наноматериала $G_{\text{н}}$, $\eta_{\text{н}}$ от концентрации нанонаполнителя по массе $W_{\text{н}}$ для наноматериалов ПП/УНТ

Рис. 5.9 показывает соотношение показателей $\eta_{\text{н}}/\eta_{\text{м}}$ и $(1+\varphi_{\text{н}})$ для исследуемых нанокompозитов. Этот график также демонстрирует расхождение теории и эксперимента: наблюдается расхождение абсолютных величин $\eta_{\text{н}}/\eta_{\text{м}}$ и $(1+\varphi_{\text{н}})$ и повышению $(1+\varphi_{\text{н}})$ соответствует снижение относительной вязкости расплава.

Таким образом, результаты рис. 5.8 и 5.9 демонстрируют, что корректные для полимерных микрокомпозитов уравнения (5.9) и (5.10) не выполняются для

исследуемых нанокомпозитов. Нижнюю границу вязкости расплава η_n , при наличии корректности уравнения (5.9) и использовании формулы Кернера для оценки модуля на сдвиг G , можно определить из формулы [160]:

$$\frac{\eta_n}{\eta_m} = 1 + \frac{2,5\varphi_n}{1 - \varphi_n} \quad (5.12)$$

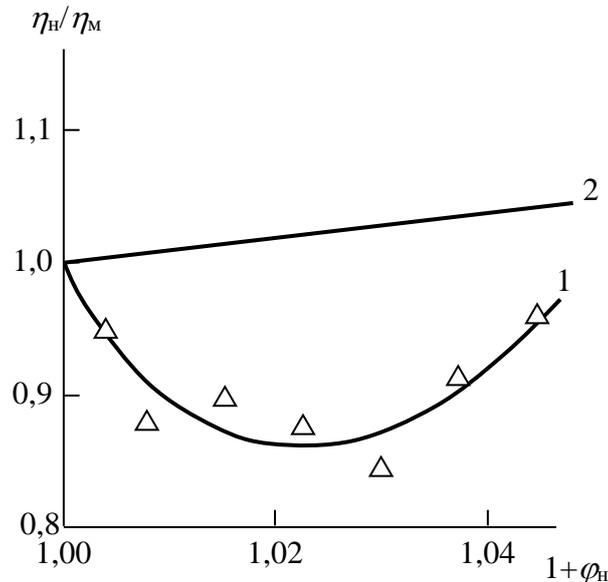


Рис. 5.9. Взаимосвязь соотношения вязкостей расплава ПП/УНТ и ПП η_n/η_m от объемной концентрации нанотрубок ($1 + \varphi_n$) для рассматриваемых нанокомпозитов. Отношение 1:1 показано прямой 2

Как отмечалось выше, вязкость расплава η обратно пропорциональна значениям ПТР и тогда формулу (5.12) можно записать так [159]:

$$\eta_{отн} = \frac{\eta_n}{\eta_m} = \frac{ПТР_m}{ПТР_n} = 1 + \frac{2,5\varphi_n}{1 - \varphi_n}, \quad (5.13)$$

где $\eta_{отн}$ — вязкость расплава наноматериала, которая определялась в относительных единицах, а значения ПТР для матричного полимера и наноматериала обозначены соответственно $ПТР_m$ и $ПТР_n$.

Рис. 5.10 показывает зависимость $ПТР_n$ от массовой концентрации нанотрубок W_n для рассматриваемых нанокомпозитов, определенную согласно формуле (5.13). Данные рис. 5.10 демонстрируют количественное несоответствие теории (кривая 1) и экспериментальных результатов (точки) [159]. В то время как форму-

ла (5.13) дает повышение вязкости расплава, которое характеризуется снижением ПТР при увеличении W_n , результаты эксперимента обнаруживают противоположную тенденцию ($\text{ПТР}_n > \text{ПТР}_m$).

Наблюдаемое выше несоответствие требует принципиально отличающегося теоретической модели для трактовки поведения вязкости расплава полимерных наноматериалов. Одним из вариантов такой модели является фрактальный анализ, применение которого позволило получить соотношение для определения вязкости η фрактальной жидкости:

$$\eta(l) \sim \eta_0 l^{2-d_f} \quad (5.14)$$

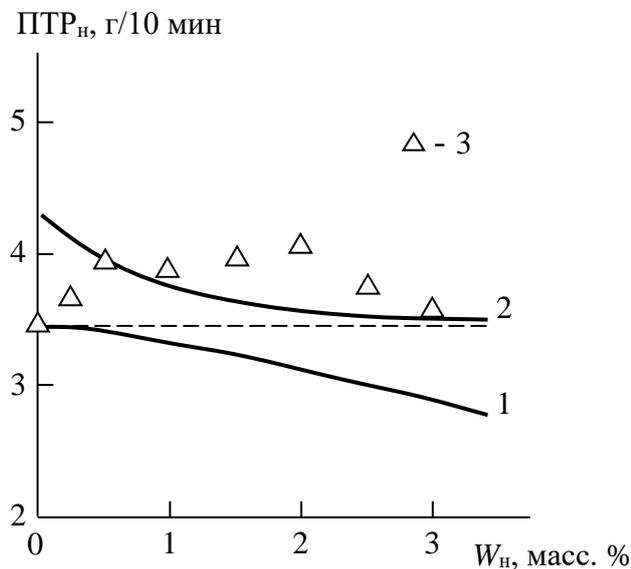


Рис. 5.10. Зависимость показателя текучести расплава ПТР_n от массовой концентрации углеродных нанотрубок W_n для исследуемых нанокомпозитов.

Теоретический расчет по формуле (5.13) (1); по формуле (5.14) (2); результаты эксперимента (3)

В уравнении (5.14) l – типичный масштаб течения, η_0 – постоянная, d_f – некоторая фрактальная размерность.

Как было показано выше, сильно анизотропные УНТ образуют кольцевые формирования, имеющие радиус R_n , величина которого рассчитывается с использованием формулы (3.1). Далее радиус R_n принимался в качестве l . Поскольку с полимером в контакт вступает поверхность углеродных нанотрубок, то ее размерность d_n

была выбрана в качестве d_f . Размерность d_n можно рассчитать в следующей последовательности. Значение удельной поверхности УНТ S_u оценивалась согласно уравнению (3.11), а затем размерность d_n рассчитывалась с помощью уравнения (3.19), расчет, согласно которому дает величину $d_n = 2,79$.

Ранее было показано [6], полимерная макромолекула матрицы нанокомпозита не в состоянии точно отразить очень шероховатую поверхность углеродной нанотрубки и поэтому она «воспринимает» очень шероховатую поверхность как гладкую. Поэтому в дальнейшем будет приниматься эффективное значение d_n ($d_n^{эф}$), которое оценивается по формуле (3.20). Значение η в формуле (5.14), как и выше, определено как обратное значение ПТР_н, а постоянная η_0 приравнена к 1,1.

При указанных условиях и изменении знака пропорциональности на знак равенства в формуле (5.14) появляется возможность оценить теоретические величины ПТР_н. В этом случае радиус R_n выражается в мкм. На рис. 5.10 проведено сравнение полученной экспериментально зависимости ПТР_н(W_n) и рассчитанных теоретически величин этого параметра. Указанное сравнение показывает хорошее согласование результатов предложенной модели и данных, полученных экспериментальными методами.

Изложенные данные позволяют сделать такие выводы. Если упомянутые выше условие выполняются, то уменьшение вязкости расплава наноматериалов может быть достигнуто за счет увеличения радиуса R_n . Такое же воздействие оказывает увеличение d_n , т.е. усиление шероховатости поверхности углеродных нанотрубок согласно уравнению (3.20). Эти факторы, очень важные в случае углеродных нанотрубок, не учитываются в рамках континуальной модели вязкости расплава микрокомпозитов (уравнение 5.12).

Таким образом, для наполненных нанотрубками полимерных наноматериалов следует принимать во внимание формирование углеродными нанотрубками кольцеподобных структур и фрактальную природу их поверхности.

5.4. Возможности реализации потенциала нанонаполнителей разных типов в полимерных нанокомпозитах

В текущий момент выделяются три базовых вида неорганических нанонаполнителей для полимерных нанокомпозитов: дисперсные наночастицы (0D-), углеродные нанотрубки и (нановолокна) (1D-) и органоглина, графен и т.п. (2D – нанонаполнители). За четверть века их применения разработано огромное число полимерных нанокомпозитов на базе очень различающихся полимеров, применяющие упомянутые нанонаполнители [6]. В настоящее время всё ещё существуют неоправданно оптимистические надежды (особенно для таких высокомодульных нанонаполнителей как УНТ и графен) относительно перспектив приготовления высокопрочных нанокомпозитов, которые основаны на очень высокой жесткости нанонаполнителя (для УНТ до 2 ТПа [100]) и теоретических микромеханических моделях [3]. Последние модели при расчете механических характеристик нанокомпозитов учитывают этот параметр для нанонаполнителя, что означает связь этих характеристик для нанонаполнителя и нанокомпозита. Позже появились модели усиления этих наноматериалов, не принимающие в расчет номинальный модуль наполнителя: перколяционная [11] и фрактальная [13]. Недостатком механических моделей являются то, что они не учитывают такие критические для композитов показатели как агрегацию исходного нанонаполнителя и межфазные взаимодействия. Всё сказанное выше делает необходимым анализ перспектив использования нанонаполнителей разных типов для разработки конструкционных наноматериалов, для которых основным критерием эффективности служат механические свойства. Относительный модуль упругости (или степень усиления) E_n/E_m полимерных наноматериалов при трактовке в рамках перколяционной модели даётся формулой (1.6). Напомним, что межфазные слои в полимерных нанокомпозитах трактуются как армирующий (усиливающий) элемент их структуры и этот постулат было доказано экспериментальными методами на примере нанокомпозита на основе бутадиен-стирольного каучука, наполненного дисперсным наношунгитом - в рассматриваемом случае модульных разных слоев только на 20% ниже этого показателя для нанонаполнителя, но в 6 раз больше, чем соответствующая

характеристика матричного полимеров [124]. Как показано выше, при таком подходе структура поверхности нанонаполнителя приобретает особую важность. Указанная структура наиболее точно описывается ее фрактальной размерностью d_n , которая служит определяющим фактором для относительной фракций межфазных $\varphi_{\text{мф}}$ слоев (формула (3.21)) и степени усиления $E_{\text{н}}/E_{\text{м}}$ [6]:

$$\frac{E_{\text{н}}}{E_{\text{м}}} = 15 \left[1 - (d - d_n)^{1/1.7} \right], \quad (5.16)$$

где d – размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в нашем случае $d = 3$).

Из формулы (3.21) и (5.16) следует увеличение относительного модуля или степени усиления $E_{\text{н}}/E_{\text{м}}$ при повышении размерности d_n , величину которой можно рассчитать теоретически согласно описанной в главе 5 методике (уравнения (3.3), (3.11) и (3.19)). Согласно, приведенным в главе 5 причинам в дальнейшем будет использована эффективная величина d_n ($d_n^{\text{эф}}$), определяемая по уравнению (3.20). По своему физическому смыслу упомянутая выше закономерность выражает корреляцию удельной поверхности нанонаполнителя S_u и поперечного сечения осаждаемых молекул σ [116]:

$$S_u \sim \sigma^{\frac{(2-d_n^{\text{эф}})}{2}}. \quad (5.17)$$

Определенные по формуле (3.19) значения d_n , а также формулам (3.21) и (5.16) величины $d_n^{\text{эф}}$ позволяют сделать вывод, что соотношение (3.20) достаточно хорошо описывает взаимосвязь указанных размерностей.

В настоящее время хорошо известно [13], что в полимерных микрокомпозитах частицы (агрегаты частиц) наполнителя образуют структурный каркас с размерностью D_k , изменяющиеся в пределах $2 \div 3$, который по существу представляет собой аналог решетки в компьютерном моделировании, в котором определяется конечная структура полимерной матрицы. Указанное явление определяет различие структур исходного матричного полимера и полимерной матрицы нанокомпозита, где последняя описывается своей фрактальной размерностью d_f . Показатели $\varphi_{\text{мф}}$ и D_k взаимосвязаны между собой следующим уравнением [13]:

$$\varphi_{\text{мф}} = \frac{D_{\text{к}} + 2,55d_0 - 7,10}{4,18} \quad (5.18)$$

где d_0 – размерность поверхности исходных (неагрегированных) частиц нанонаполнителя, в дальнейшем принимаемая равной d_n .

Соотношение между $\varphi_{\text{мф}}$ и $\varphi_{\text{н}}$ для разных типов нанонаполнителя дает уравнение (1.5), где коэффициент c равен 0,260 для дисперсных наночастиц с диаметром $D_{\text{ч}} = 80\text{нм}$, 1,910 и 0,955 – для эсфолиированной и интеркалированной органоглины, соответственно, и 1,86 – для УНТ [6].

Как известно [67], размерность любого реального фрактала не может превышать размерность объемлющего евклидова пространства. Следовательно, заменив в уравнении (5.18) величину $\varphi_{\text{мф}}$ на $c\varphi_{\text{н}}$ и полагая $D_{\text{к}} = d = 3$, можно оценить максимальную степень заполнения $\varphi_{\text{н}}^{\text{max}}$ для рассматриваемых типов нанонаполнителя. Для дисперсно-наполненных нанокомпозитов физически нереальная величина $\varphi_{\text{н}}^{\text{max}} = 2,33$ ($\varphi_{\text{н}} < 1$) означает, что условие $D_{\text{к}} = 3$ для них недостижимо. Поскольку $\varphi_{\text{н}}^{\text{max}}$ определяется уравнением [6]:

$$\varphi_{\text{н}}^{\text{max}} = 1 - \varphi_{\text{мф}} = 1 - 0,26\varphi_{\text{н}}^{\text{max}}, \quad (5.19)$$

и это позволяет получить результат равный 0,794. Введение этой величины формулу (3.18) даёт максимальную предельную величину $D_{\text{к}} = 1,33$. Другими словами, частицы дисперсного нанонаполнителя в матрице нанокомпозита не в состоянии сформировать объемную ($D_{\text{к}} = 1$) структуру каркаса и поэтому, они образуют разветвленные в той или иной степени цепочки наночастиц, что является хорошо известными явлением для нанокомпозитов этого класса на примере резин [76]. Результатом формирования таких цепочек является неизменность структуры матричного полимера при введение любого вида наполнителя, что выражается в равенстве фрактальных размерностей исходного маточного полимера и нанокомпозита [6].

Затем комбинация формул (1.5) и (1.6) дает возможность определить максимально возможную степень усиления $(E_{\text{н}}/E_{\text{м}})^{\text{max}}$ при $\varphi_{\text{н}} = \varphi_{\text{н}}^{\text{max}}$ для исследуемых

классов нанонаполнителя. Цитируемые в работе [162] величины $(E_H/E_M)^{\max}$ показывают, что при значении $(E_H/E_M)^{\max}$ для полимерных композитов вообще, равное 12, реализуется только в случае нанокompозитов с дисперсными нанонаполнителем, а другие классы этих материалов дают значения $(E_H/E_M)^{\max}$ значительно ниже 12. Возникающие при критерии $\varphi_H > \varphi_H^{\max}$, явления легко прослеживаются в случае нанокompозитов полимер/органоглина применением комбинации формул (1.5) и (5.18). Полученные для интеркалированной и эсфолиированной органоглины коэффициенты $c = 0,955$ и $1,910$ выведены в рамках следующей трактовки [6]. При образовании агрегата (тактоида), состоящего из двух пластин нанонаполнителя, формируются два межфазных слоя на один тактоид вместо двух таких слоев на одну отдельную пластину, что приводит к уменьшению коэффициента c вдвое, при образовании «пачки», состоящий из трёх пластин - уменьшению в 3 раза и т.п. Если учесть постоянство правой части формулы (5.18) (при $D_K = 3$), то повышение величины φ_H , в левой части этой формулы приводит к уменьшению c , что определяет в рамках вышеприведенной трактовки агрегацию пластин нанонаполнителя [6].

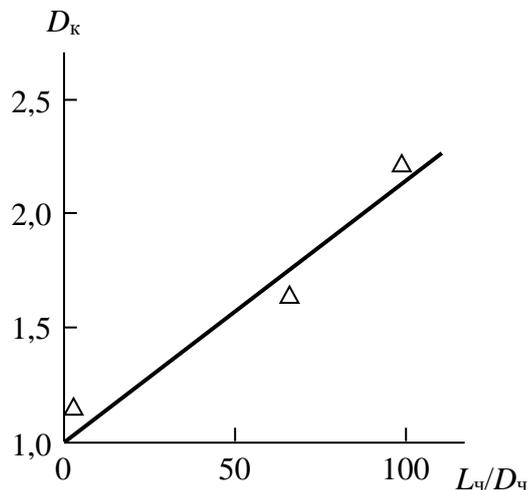


Рис. 5.11. Соотношение размерности скелета частиц (агрегатов частиц) нанонаполнителя D_K и уровни их анизотропии $L_{\text{ч}}/D_{\text{ч}}$

Затем необходимо исследовать воздействие степени анизотропии наночастиц нанонаполнителя на размерность это D_K . Эта степень характеризуется отно-

шением длины L_c и диаметра D_c наночастиц наполнителя, которое принято называть аспектным отношением. В случае 2- D - нанонаполнителя (органоглины) в качестве D_c принимается его толщина. На рис. 5.11 показано соотношение D_k (L_c/D_c), которое предполагает линейный рост размерности D_k при повышении степени анизотропии наночастиц наполнителя [162].

В качестве вывода следует указать, что использование разного рода методик снижения степени агрегации нанонаполнителя (например, применение ультразвуковой обработки [100], использование поверхностно-активных веществ [74], смешивании компонент нанокомпозитов во вращающемся электромагнитном поле [6] и др.) не приведет к изменению цитированных выше выводов, что обусловлено общим постулатом $D_k \leq d$. В том случае, если D_k превысит размерность евклидова пространства d , реализуется рост плотности его агрегатов в систему уравнения из-за того, что агрегат уже не помещается в указанном выше трехмерном пространстве [163]. Такое явление общеизвестно как эффект свертывания крови [164], а также как образование глобул эпоксидных полимерах [165].

Выводы к главе 5

Показана зависимость степени межфазных взаимодействий коэффициента термического расширения в настоящее время разработаны ряд способов вариативности структуры кольцеобразных образований, которые формируют углеродные нанотрубки в полимерной матрице.

Разработана трактовка, позволяющая предсказание коэффициента термического расширения нанокомпозитов на основе полимеров, образуемых углеродными нанотрубками. Предложена модель, которая дает возможность предсказать коэффициент теплового расширения полимерных нанокомпозитов достаточно точно.

В случае нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки на базе аморфно-кристаллического полимера, наполненных углеродными нанотрубками, обнаружено, что степень кристалличности полимерной матрицы определяется степенью молекулярной подвижности.

Было выяснено что трактовки, разработанные для теоретического прогнозирования реологических характеристик микрокомпозитов не позволяют адекватного описания реологических свойств в случае нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки. Корректную трактовку зависимости вязкости расплава от содержания нанонаполнителя в случае рассматриваемых нанокомпозитов дает применение течения вязкой жидкости в рамках фрактального анализа. Эта трактовка имеет принципиальные отличия от моделей, применяемых для моделирования реологии полимерных микрокомпозитов. Например, для полимерных нанокомпозитов наполненных углеродными нанотрубками, следует принимать в расчёт формирование кольцеподобных структур нанонаполнителя, а также структуру его поверхности, характеризуемую ее фрактальной (эффективной) размерностью.

Приведенные результаты, показывают, что формирование объемного «скелета» (каркаса) наночастиц наполнителя реализуется исключительно в случае анизотропных нанонаполнителей, а в случае дисперсного нанонаполнителя образуются более или менее разветвленные цепочки частиц, что не влияет на структуру полимерной матрицы нанокомпозита относительно матричного полимера. Было также выяснено, что каждый класс нанонаполнителя имеет ограничения применительно к максимально возможному объемному содержанию, что ограничивает в конечном счете и максимально достижимую степень усиления этих наноматериалов.

Заключение

Используя выполненные экспериментальные исследования разработанные теоретические модели, можно представить следующие общие выводы:

1) Применением экспериментальных и теоретических методов продемонстрировано, что при изготовлении нанокомпозитов углеродные нанотрубки и нановолокна образуют кольцеобразные формирования в полимерной матрице. Важной характеристикой указанных формирований является их радиус, который зависит от геометрических показателей нанонаполнителя определяет структуру и свойства нанокомпозитов как целого.

2) Показано, что процесс агрегации углеродных нанотрубок имеет две основные формы: образование кольцеобразных формирований и жгутов. Обнаружено что вторая форма агрегации углеродных нанотрубок реализуется только при их содержаниях, превышающих порог перколяции. Продемонстрировано, что способ диспергирования рассматриваемых нанонаполнителей обработкой ультразвуком работает исключительно в случае кольцеобразных формирований.

3) Характеристика поверхности нанотрубок (их фрактальная размерность) определена экспериментальным методом, показавшим очень высокую шероховатость указанной поверхности в атомном масштабе. Предложена трактовка процесса кристаллизации полимерной матрицы в рамках фрактального анализа, которая показала, что уровень кристалличности указанной матрицы определяется степенью молекулярной подвижности, которая является функцией структуры поверхности углеродных нанотрубок.

4) Предложена обобщенная формула, которая позволяет рассчитать относительную модуль упругости (степени усиления) рассматриваемых нанокомпозитов и принимает во внимание такие показатели этих наноматериалов как молекулярные параметры полимера и степень числа взаимодействий. Кроме того, получена скейлинговая трактовка, позволяющая установить взаимосвязь структуры кольцеобразных формирований углеродных нанотрубок и степени усиления нанокомпозитов.

5) Применение концепции дробного дифференцирования и интегрирования продемонстрировало, что в случае нанокompозитов, наполненных углеродными нанотрубками, их предел текучести определяется двумя основными характеристиками: состоянием структуры полимерной матрицы, которое характеризуется с помощью фрактальной размерности, и жесткостью нанокompозита. Показано, что реологические свойства (вязкость расплава) исследуемых нанокompозитов не является функцией объемного содержания нанонаполнителя и корректно трактуется только структурной (фрактальной) моделью. Обнаружено, что хорошо известный критерий Табора работает только в случае твёрдых тел, имеющих евклидову структуру, а для фрактальных структур (например, исследуемых нанокompозитов) именно она определяет величину отношения микротвердости и предела текучести.

6) Показано, что в случае полимерных нанокompозитов, наполненных углеродными нанотрубками, линейный коэффициент термического расширения определяется структурой кольцеобразных формирований нанонаполнителя, что позволило получить метод его прогнозирования.

7) Применение современных физических моделей (фрактальной и перколяционной концепций) позволяют выявить реализацию потенциала нанонаполнителей разных типов в полимерных нанокompозитах.

Литература

1. Андриевский, Р.А. Наноструктуры в экстремальных условиях / Р.А.Андриевский // Успехи физических наук. – 2014. – Т.184. – №10. – С. 1017-1032.
2. Schaefer, D.W. How nano are nanocomposites? / D.W.Schaefer, R.S.Justice // *Macromolecules*. – 2007. – V. 40. – №24. – P. 8501-8523.
3. Ahmed, S. A review of particulate reinforcement theories for polymer composites / S.Ahmed, F.R.Jones // *Journal of Materials Science*. - 1990. – V.65. – №3-4. – P. 491-516.
4. Thostenson, E.T. Nanocomposites in context / E.T.Thostenson, Li.Chunyu, T.W.Chou // *Composites Science and Technology*. - 2005. - V.65. - №3-4.-P. 491-516.
5. Moniruzzaman, M. Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes / M.Moniruzzaman, K.I.Winey // *Macromolecules*. - 2006. - V.39. - №16. - P.5194-5205.
6. Микитаев, А.К. Полимерные нанокомпозиты: многообразие структурных форм и приложений / А.К.Микитаев, Г.В.Козлов, Г.Е.Зайков. – М.: Наука, 2009. – 278с.
7. Kozlov, G.V. Polymers as natural nanocomposites: the missing opportunities / G.V.Kozlov // *Recent Patents on chemical Engineering*. – 2011. – V.4. - №1. – P.53-77.
8. Козлов, Г.В. Описание степени усиления нанокомпозитов полипропилен/углеродные нанотрубки в рамках микромеханических моделей / Г.В.Козлов, Л.Г.Гринева // Сборник статей IX Международной Научно-технической конференции «Материалы технологии XXI века». - Пенза. ПГУ: - 2011. - С. 12-14.
9. Bridge, B. Theoretical modeling of the critical volume fraction for percolation conductivity in fibre-loaded conductive polymer composites / B.Bridge // *Journal of Materials Science*. - 1989. - V.8 - №2. - P.102-103.
10. Ткаченко, Л.И. Композит полиацетилена одностенными углеродными нано-

- трубками и исследование электрохимических свойств / Л.И.Ткаченко, А.П.Лисицкая, О.С.Рощупкин, Г.И.Зверева, А.В.Крестинин, О.Н.Ефимов // *Высокомолекулярные соединения*. - 2006. - Т.48(А). - №8. - С. 1462-1467.
11. Бобрышев, А.Н. Синергетика композитных материалов / А.Н.Бобрышев, В.Н.Козомазов, Л.О.Бабин, В.И.Соломатов. - Липецк: НПО ОРИУС, 1994. - 154 с.
 12. Новиков, В.У. Фрактальная параметризация структуры наполненных полимеров / В.У.Новиков, Г.В.Козлов // *Механика композитных материалов*. - 1999. - Т.35. - №3. - С. 269-290.
 13. Козлов, Г.В. Структура и свойства дисперсно-наполненных полимерных композитов: фрактальный анализ / Г.В.Козлов, Ю.Г.Яновский, Ю.Н.Карнет. - М.: Альянс-трансатом, 2008. - 363 с.
 14. Wu, S.H. Mechanical, thermal and morphological properties of glass fiber and carbon fiber reinforcement polyamide-6 and polyamide-6/clay nanocomposites / S.H.Wu, F.Y.Wang, C.C.M.Ma, W.C.Chang, C.T.Kuo, H.C.Kuan, W.J.Chen. - *Materials Letters*. - 2001. - V.49, №7.-P.327-333.
 15. Koerner, H. Deformation-morphology correlations in electrically conductive carbon nanotube-thermoplastic polyurethane nanocomposites / H.Koerner, W.Liu., M.Alexander, P.Mirau, H.Dowty., R.A.Vaia // *Polymer*. - 2005. - V. 46. - №12. - 4405-4420.
 16. Лозаренко, М.В. Структурные и теплофизические характеристики межфазного слоя наполненных эластомеров / М.В.Лозаренко, С.В.Баглюк, Н.В.Рокочий, Н.И.Шут // *Каучук и резина*. - 1988.- №11.-С. 17-19.
 17. Blond, D. Enhancement of modulus, strength and toughness in poly (methyl methacrylate) based composites by the incorporation of poly (methyl methacrylate) – functionalized nanotubes / D.Blond, V.Barron, M.Ruether, K.P Ryan., V.Nicolosi, W.J.Blau, J.N.Coleman // *Advanced Functional Materials*. - 2006. - V. 16. - №12. - P.1608-1614.
 18. Комаров, Б.А. Эпоксисаминные композиты со сверхмалыми концентрациями однослойных углеродных нанотрубок / Б.А.Комаров, Э.А.Джавадян, В.И

- Иржак., А.Г.Рябенко, В.А.Лесничая, Г.И.Зверева., А.В.Крестинин // Высокомолекулярные соединения. - 2011. - Т. 53(А). - №6. - С. 897-905.
19. Kozlov, G.V. The experimental and theoretical estimation of interfacial layer thickness in elastomeric nanocomposites / G.V.Kozlov, Yu.G.Yanovskii, G.E.Zaikov // In book: Polymer Yearbook-2011.-Polymers, Composites and Nanocomposites/Ed. Zaikov G.E., Sirghie C., Kozlowski R.M. – New York: Nova Science Publishers.-Inc., 2011. – P.167-173.
 20. Яновский, Ю.Г., Фрактальное описание механизма усиления дисперсно-наполненных полимерных композитов / Ю.Г.Яновский, Г.В.Козлов, Ю.Н.Карнет // Механика композиционных материалов и конструкций. - 2011. - Т.17. - №2. - С. 203-208.
 21. Yanovskii, Yu.G. Fractal description of the reinforcement mechanism of disperse filled polymer composites / Yu. G.Yanovskii, G.V.Kozlov, Yu.N.Karnet // Nanomechanics Science and technology. - 2011. - V.2. - №2. - P.85-90.
 22. Козлов, Г.В. Фрактальная модель усиления эластомерных нанокомпозитов / Г.В.Козлов, А.И.Буря, Ю.С Липатов. // Механика композитных материалов. - 2006. - Т.42. - №6. - С. 797-802.
 23. Hentschel, H.G.E. Flory-type approximation for the fractal dimension of cluster-cluster aggregation / H.G.E.Hentschel, J.M.Deutch // Physical Review A. - 1984. - V.29. - №12. - P.1609-1611.
 24. Новиков, В.У. Фрактальный подход к межфазному слою в наполненных полимерах / В.У.Новиков, Г.В.Козлов, О.Ю.Бурьян // Механика композитных материалов. - 2000. - Т. 36. - №1. - С. 3-32.
 25. Mylvadanam, K. Chemical bonding in polyethylene-nanotube composites: a quantum mechanics prediction / K.Mylvadanam, L.C.Zhang // The Journal of Physical Chemistry B. - 2004. - V.108. - №17. - P.5217-5220.
 26. Gao, M.F. Direct intertube cross-linking of carbon nanotubes at room temperature / M.F.Gao, H.Chen, J.Ge, J.Zhao,Q.Li, J.-X.Tang, Y.Cui, L.Chen //Nano Letters. – 2016. – V.16. - №10, P.6541-6547.
 27. Liu L. Comparison of covalently and nanocovalently functionalized carbon nano-

- tubes in epoxy / L.Liu, K.C.Etika, K.-S.Liao, L.A Hess., D.E Bergbreiter., J.C.Grunlan// *Macromolecular Rapid Communications*. - 2009. - V.30. - №8. - P.627-632.
28. Hanemann, T. Polymer-nanoparticles composites: from synthesis to modern applications / T.Hanemann, D.V.Szabo // *Materials*. - 2010. - V.3. - №6. - P.3468-3517.
29. Supova, M. Effect of nanofiller dispersion in polymer matrixes: a review / M.Supova, G.S.Maztynkova, K.Barabaszova // *Science of Advanced Materials*. - 2011. - V.3. - №1. - P.1-25.
30. Paul, D.R. Polymer nanotechnology: nanocomposites / D.R.Paul, L.M.Robeson // *Polymer*. - 2008. - V.49. - №15. - P.3187-3204.
31. Холлидей, Л. Тепловое расширение полимерных композиционных материалов / Л.Холлидей, Дж.Робинсон // *Промышленные полимерные композиционные материалы*/ Ред. М.М.Ричардсон. - Химия. - 1980. - С.241-283.
32. Козлов, Г.В. Структура и свойства дисперсно-наполненных нанокомпозитов фенилон/аэросил / Г.В.Козлов, Ю.Г.Яновский, А.И.Буря, З.Х.Афашагова // *Механика композиционных материалов и конструкций*. - 2007. - Т.13. - №4. - С.479-492.
33. Аскадский, А.А., Влияние фазового состояния и размера дисперсных частиц на модуль упругости композитов на основе смесей полимеров / А.А.Аскадский, Т.А.Мацевич, В.И.Кондращенко // *Высокомолекулярные соединения (А)* – 2015. – Т.57. - №5. – с.448-465.
34. Яхьяева, Х.Ш. Молекулярная модель эффекта аутогезии / Х.Ш.Яхьяева, Г.В.Козлов, Г.М.Магомедов// *Сборник статей VI Международной научно-технической конференции «Математическое и компьютерное моделирование естественнонаучных и социальных проблем»*. Пенза. ПГУ: 2012. - С.136-139.
35. Козлов, Г.В. Теоретическое описание эффекта наноадгезии в дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитах: фрактальная модель / Г.В.Козлов, З.Х.Афашагова, А.И.Буря // *Нано - и микросистемная техника*. – 2008. – №3(92). – С. 45-48.
36. Бучаченко, А.Л. Нанохимия – прямой путь к высоким технологиям нового

- века / А.Л.Бучаченко // Успехи химии. - 2003. - Т.72. - №5. - С.419-437.
37. Власов, Д.В. Получение композитов с чередующимися слоями поливинилхлорида и одностенных углеродных нанотрубок, однородно диспергированных в карбоксиметилцеллюлозе / Д.В.Власов, В.И.Крыштоб, Т.В.Власова, С.Н.Бокова, О.П.Шкарова, Е.Д.Образцова, Л.А.Апресян, В.И.Конов // Высокомолекулярные соединения. – 2012. – Т.54(А). – №1. – С.39-43.
 38. Zhand, Z. Adsorption Properties Of Comb-like polymers on nanotube surface / Z.Zhand, C.C.Zuo, Q.Q.Cao, L.J.Li, M.F.Gao // Высокомолекулярные соединения. – 2012. – Т.54(А) – №1. – С.44-51.
 39. Буря, А.И. Агрегация частиц нанонаполнителя в полимерных дисперсно-наполненных наноккомпозитах / А.И.Буря, З.Х.Афашагова, Г.В.Козлов, Н.Т.Арламова, А.К.Микитаев // Полимерный журнал. - 2007. - Т.29. - №3. - С.214-217.
 40. Sumita, M. Tensile yield stress of polypropylene composites filled with ultrafine particles / M.Sumita, Y.Tsukumo, K.Miyasaka, K.Ishikawa // Journal of Materials Science. - 1983. - V.18. - №5. - P.1758-1764.
 41. Елецкий, А.В. Механические свойства углеродных нанотрубок / А.В.Елецкий // Успехи физических наук. - 2007. - Т.177. - №3. - С.223-274.
 42. Auad, M.L. Functionalization of carbon nanotubes and carbon fibers used in epoxy/amine matrices that avoid partitioning of the monomers at the fiber interface / M.L.Auad, M.A.Mosiewicki, C.Uzunpinaz, P.J.J.Williams // Polymer Engineering & Science. - 2010. - V.50. - №1. - P.183-190.
 43. Thakre, P.R. Electrical and mechanical properties of carbon nanotube-epoxy nanocomposites / P.R.Thakre, Y.Bisrat, D.C.Lagoudas // Journal of Applied Polymer Science. - 2010. - V.116. - №1. - P.191-202.
 44. Hui, C.Y. Simple Formulae For the effective moduli of unidirectional aligned composites / C.Y.Hui, D.Shia // Polymer Engineering & Science. - 1998. - V.38. - №5. - P.774-782.
 45. Luo, D. Application of homogenization method on the evaluation and analysis of the effective stiffness for noncontinuous carbon nanotube/polymer composites /

- D.Luo, W.-X.Wang, Y.Takao // *Polymer Composites*. - 2007. - V.28. - №5. - P.688-695.
46. Cadek, M. Reinforcement of polymers with carbon nanotubes: the role of nanotube surface area / M.Cadek, J.N.Coleman, K.P.Ryan, V.Nicolosi, G.Bister, A.Forseca, J.B.Nagy, K.Szostak, F.Beguin, W.J.Blau // *Nano Letters*. - 2004. - V.4. - №2. - P.353-356.
47. Martone, A. The effect of the aspect ratio of carbon nanotube on their effective reinforcement modulus in an epoxy matrix / A.Martone, G.Faiella, V.Antonucci, M.Giordano, M.Zarrelli // *Composite Science and Technology*/ - 2011. – V.71. – №8. – P.1117-1123.
48. Wu, S. Chain structure and entanglement / S.Wu // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. - 1989. - V.24. - №4. - P.723-741.
49. Будтов, В.П. Физическая химия растворов полимеров / В.П.Будтов - СПб.: Химия, 1992. - 384с.
50. Афашагова, З.Х. Прогнозирование степени усиления дисперсно наполненных полимерных нанокомпозитов / З.Х.Афашагова, Г.В.Козлов, А.И.Буря, А.К.Микитаев // *Материаловедение*. – 2007 - №9. - С.10-13.
51. Chen, J.-S. Study of the interlayer expansion mechanism and thermal-mechanical properties of surface-initiated epoxy nanocomposites/ J.-S.Chen, M.D.Poliks, C.K.Ober, Y.Zhang, U. Wiesner, E.Giannelis // *Polymer*. - 2002. - V.43. - №14, P.4895-4904.
52. Козлов, Г.В. Структура аморфного состояния полимеров / Г.В.Козлов, Е.Н.Овчаренко, А.К.Микитаев. - М.: Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2009. - 392с.
53. Калинин, Э.Л. Свойства и переработка термопластов / Э.Л.Калинин, М.Б.Саковцева. - Л.: Химия, 1983. - 288с.
54. Aharoni, S.M. Correlation between chain parameters and failure characteristics of polymers below their glass transition temperature / S.M.Aharoni // *Macromolecules*. - 1985. - V.18. - №12. - P.2624-2630.
55. Aharoni, S.M. On entanglements of flexible and rodlike polymers / S.M.Aharoni //

- Macromolecules. - 1983. - V.16. - №9. - P.1722-1728.
56. Puglia, D. Analysis of the cure reaction of carbon nanotubes/epoxy resin composites through thermal analysis and Raman spectroscopy / D.Puglia, L.Valentini, L.M.Kenny // Journal of Applied Polymer Science. - 2006. - V.102. - №6. - P.5248-5254.
57. Xie, H. Cure kinetics of carbon nanotubes/tetrafunctional epoxy nanocomposites by isothermal differential scanning calorimetry / H.Xie, B.Liu, Z.Yuan, J.Shen, R.Cheng // Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. - 2004. - V.42. - №20. - P.3701-3712.
58. Иржак, Т.Ф. Эпоксидные нанокомпозиты / Т.Ф.Иржак, В.И.Иржак // Высокомолекулярные соединения(А). - 2017. - Т.59. - №6. - С.485-522.
59. Shady, E. Effect of nanotube geometry on the elastic properties of nanocomposites / E.Shady, Y.Gowayed // Composite Science and Technology. - 2010. - V70. - №10. - P.1476-1481.
60. Раков, Э.Г. Получение тонких углеродных нанотрубок каталитическим пиролизом на носителе / Э.Г.Раков // Успехи химии. - 2007. - Т.76. - №1. - С.3-19.
61. Иванова, В.С. Синергетика и фракталы. Универсальность механического поведения материалов / В.С.Иванова, И.Р.Кузеев, М.М.Закирничная - Уфа: изд-во УГНТУ, 1998. - 366с.
62. Магомедов, Г.М. Синтез, структура и свойства сетчатых полимеров и нанокомпозитов на их основе / Г.М.Магомедов, Г.В.Козлов. - М.: Академия Естествознания, 2010. - 464 с.
63. Kozlov, G.V. Influence of feedback in the structure of carbon plastics on their properties / G.V.Kozlov, A.I.Burya, G.E.Zaikov // Journal of Applied Polymer Science. - 2006. - V.100. - №4. - P.2817-2820.
64. Kozlov, G.V. Influence of feedback in the structure of carbon plastics on their properties / G.V.Kozlov, A.I.Burya, G.E.Zaikov // Journal of the Balkan Tribological Association. - 2007. - V.13. - №1. - P.61-66.
65. Буря, А.И. Формирование структуры углепластиков в электромагнитном поле: синергетика и фрактальный анализ / А.И.Буря, Г.В.Козлов // Вопросы хи-

- мии и химической технологии. - 2005. - №3. - С.106-112.
66. Kozlov, G.V. Formation synergetics of structure of nanocomposites filled by carbon nanotubes / G.V.Kozlov, A.I.Burya, G.E.Zaikov // Journal of the Balkan Tribological Association. - 2007. - V.13. - №4. - P.475-479.
 67. Федер, Е. Фракталы. Е.Федер – М.: Мир.- 1991 – 248 с.
 68. Кузеев, И.Р. Сложные системы в природе и технике / И.Р.Кузеев, Г.Х.Самигуллин, Д.В.Куликов, М.М.Закирничная - Уфа: изд-во УГНТУ, 1997. - 225с.
 69. Kozlov, G.V. Synergetics and fractal analysis of polymer composites filled with short fibers / Kozlov, G.V., Yanovskii Yu. G., Zaikov G.E. New York, Nova Science Publishers, 2011. - 223p.
 70. Козлов, Г.В. Фрактальные оценки механизма усиления полимерных композитов углеродными нанотрубками / Г.В.Козлов, А.И.Буря, Ю.Г.Яновский, Ю.С.Липатов // Механика композиционных материалов и конструкций.- 2007. - Т.13. - №3. - С.331-340.
 71. Sheng, N. Multiscale micromechanical modeling of polymer/clay nanocomposites and the effective clay particle / N.Sheng, M.C.Boyce, D.M.Parks, G. C.Rutledge, J.I.Abes, R.E.Chen // Polymer. - 2003. - V.44. - №18. - P.5323-5339.
 72. Yoon, P.J. Polycarbonate nanocomposites. Part 1. Effect of organoclay structure on morphology and properties / P.J.Yoon, D.L.Hunter, D.R Paul. // Polymer. - 2003. - V.44. - №18. - P.5323-5339.
 73. Яновский, Ю.Г. Тепловое расширение полимерных композитов, наполненных углеродными нанотрубками / Ю.Г.Яновский, Г.В.Козлов, А.И.Буря, Ю.С.Липатов // Физическая мезомеханика. - 2007. - Т.10. - №6. - С.63-67.
 74. Shao, L.H Prediction of effective moduli of carbon nanotube reinforced composites with waviness and debonding / L.H.Shao, R.Y.Luo, S.L.Bai, J.Wang // Composite Structures. – 2009. – V.87. - №3. – P.274-281.
 75. Козлов, Г.В. Влияние степени диспергирования нанотрубок на уровень межфазной адгезии в полимерных нанокомпозитах/ Г.В.Козлов, З.Х.Афашагова // Сборник статей VI Международной научно-технической конференции «Ма-

- териалы и технологии XXI века». - Пенза, ПГУ: 2008. - С.15-17.
76. Липатов, Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров. М.: Химия. - 1991. - 259с.
 77. Yu, Z. Nylon/Kevlar compositesI. Mechanical properties / Z.Yu, A.Ait-Kadi, J.Brisson // Polymer Engineering & Science - 1991. - V.31. - №16. - P.1222-1227.
 78. Буря, А.И. Сравнительный анализ эффективности наполнения нано- и микрокомпозитов / А.И.Буря, Г.В.Козлов, А.Г.Ткачев // Новые материалы и технологии в металлургии и машиностроении. - 2007. - №2. - С.61-63.
 79. Kozlov, G.V. Efficiency of short fibers in filling polymer composites / G.V.Kozlov, A.I.Burya, G.E.Zaikov // Journal of Applied Polymer Science. - 2006. - V.101. - №6. - P.3979-3982.
 80. Козлов, Г.В. Структурный анализ пластичности полимерных нанокомпози- тов, наполненных углеродными нанотрубками / Г.В.Козлов, А.И.Буря, З.Х.Афашагова, А.К.Микитаев // Нанотехника. - 2008. - №2(14). - С.33-36.
 81. Zaikov, G.E. Plasticity structural analysic of polymer nanocomposites filled with carbon nanotubes / G.E.Zaikov, G.V.Kozlov, Z.Kh.Aphashagova, A.K.Mikitaev // Journal of Applied Polymer Science. - 2009. - V.111. - №5. - P.2621-2624.
 82. Zaikov, G.E. The plasticity structural analysis of polymer nanocomposites filled by carbon nanotubes / G.E.Zaikov, G.V.Kozlov, Z. Kh.Aphashagova, A.K.Mikitaev// Chemistry and Biochemistry. From pure to applied Science. New horizons. /Ed. Pearce E.M., Zaikov G.E., Kirshenbaum G. - New York: Nova Science Publishers. - Inc., 2009. - P.1-7.
 83. Козлов, Г.В. Кластерная модель аморфного состояния полимеров / Г.В.Козлов, В.У.Новиков // Успехи физических наук. - 2001. - Т.171. - №7. - С.717-764.
 84. Новиков, В.У. Структура и свойства полимеров в рамках фрактального под- хода / В.У.Новиков, Г.В.Козлов // Успехи химии. - 2000. - Т.69. - С.572-599.
 85. Маламатов, А.Х. Механизмы упрочнения полимерных нанокомпозитов / А.Х.Маламатов, Г.В.Козлов, М.А.Микитаев. - М.: Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2006. - 240 с.

86. Козлов, Г.В. Фрактальная геометрия цени и деформируемость аморфных стеклообразных полимеров / Г.В.Козлов, В.Д.Сердюк, И.В.Долбин // Материаловедение. - 2000. - № 12. - С.2-5
87. Пфейфер, П. Взаимодействие фракталов с фракталами: адсорбция полистирола на пористой поверхности Al_2O_3 . / П.Пфейфер // Фракталы в физике. Ред. Пьетронеро Л., Тозатти Э.М.: Мир, 1988. – С.72-81.
88. Баланкин, А.С. Синергетика деформируемого тела / А.С.Баланкин. - М.: Изд-во Министерство обороны СССР, 1991.- 404с.
89. Кауш, Г. Разрушение полимеров / Кауш Г. - М.: Мир, 1981.- 440с.
90. Козлов, Г.В. Ангармонические эффекты и физико-механические свойства полимеров / Г.В.Козлов, Д.С.Сандитов. - Новосибирск: Наука, 1994. - 261с.
91. Абаляева, В.В. Композитные материалы на основе полианилина и многостенных углеродных нанотрубок. Морфология и электрохимическое поведение / В.В.Абаляева, В.Р.Богатыренко, И.В.Аношкин, О.Н.Ефимов // Высокомолекулярные соединения. - 2010. - Т.52(Б). - №4. - С.724-735.
92. Коренькова, С.Ф. К вопросу о фрактальной размерности нанотехнологического сырья / С.Ф.Коренькова, Ю.В.Сидаренко // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. - 2010. - №3. - С.26-32.
93. Иванчев, С.С. Наноструктуры в полимерных системах / Иванчев С.С., Озерин А.Н. // Высокомолекулярные соединения. - 2006. - Т.48(Б). - №8. - С.1531-1544.
94. Ашрапов, А.Х. Исследование поливинилхлоридных композиций с углеродными нанотрубками / А.Х.Ашрапов, Л.А.Абдрахманова, Р.К.Низамов, В.Г.Хозин // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. - 2011. - 33. - С.13-24.
95. Смирнов, В.А. Размерные эффекты и топологические особенности наномодифицированных композитов / В.А.Смирнов, Е.В.Королев, А.И.Альбакасов // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет журнал. - 2011. - 34.- С.17-27.
96. Эстрин, Я.И. Свойства нанокompозитов на основе сшитого эластомерного полиуретана и ультрамалых добавок однослойных углеродных нанотрубок /

- Я.И.Эстрин, Э.Р.Бадамшина, А.А.Грищук, Г.С.Кулагина, В.А.Лесничая, Ю.А.Ольхов, А.Г.Рябенко, С.Н.Сульянов // *Высокомолярные соединения.* - 2012. - Т.54(А). - №4. - С.568-577.
97. Li, X. Eрохуnanocomposites coreinforced by two dimensionally different nanoscale particles / X.Li, Z.Y.Zhan, G.R.Reng, W.K.Wang // *Высокомолярные соединения.* - 2011. - Т.53(Б). - №11. - С.2022-2027.
98. Бокшицкий, М.Н. Длительная прочность полимеров / М.Н.Бокшицкий. - М.: Химия, 1978. - 308с.
99. Жирикова, З.М. Геометрия углеродных нанотрубок в полимерных нанокompозитах / З.М.Жирикова, Г.В.Козлов, В.З.Алоев, А.К.Микитаев. Материалы VII Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы. - Нальчик, КБГУ. – 2011. - с.77-81.
100. Sun, X. Developing polymer composite materials: carbon nanotuber or graphen? / X.Sun, H.Sun, H.Li, H.Peng // *Advanced Materials.* – 2013. – V.25. - №37. – P.5153-5177.
101. Zhirikova, Z.M. Carbon nanotubes and reinforcement degree of polymer nanocomposites/ Z.M.Zhirikova, V.Z.Aloev, G.V.Kozlov, G.E. Zaikov // «The Problems of Nanochemistry for the creation of New Materials»/ Ed. Lipatov A.M., Kodolov V.I., Kubica S., Zaikov G.E. - Torun, REKPOL. - 2012. - P.37-43.
102. Козлов, Г.В. Усиление полимер-полимерных композитов / Г.В.Козлов, Л.О.Шоранова, А.К.Микитаев. Сборник статей VI Международной научно-технической конференции «Проблемы исследования и проектирования машин». - Пенза: ПГУ: 2010. - С. 96.
103. Brady, L.M. Fractal growth of copper electrodeposits / L.M.Brady, R.C.Ball // *Nature.* - 1984. - V.309. - №5965. - P.225-229.
104. Шогенов, В.Н. Фрактальные кластеры в физико-химии полимеров / В.Н.Шогенов, Г.В.Козлов. - Нальчик: Полиграф-сервис и Т. - 2002. - 268с.
105. Meakin, P. Diffusion limited aggregation on two-dimensional percolation clusters / P.Meakin// *Physical Review B* - 1984. - V.29. - №8. - P.4327-4330.
106. Meakin, P. Effect cluster trajectories on cluster-cluster aggregation: A comparison

- of linear and Brownian trajectories in two and three-dimensional simulations / Meakin P. // *Physical Review A* - 1984. - V.29. - №2. - P.997-999.
107. Matsushita, M. Generalization and the fractal dimensionality. Of diffusion-limited aggregation / M.Matsushita, K.Honda, H.Toyoki, Y.Hayakawa, H.Kondo // *Physical Society of Japan*. - 1986. - V.55. - №5. - P.2618-2626.
108. Pfeifer, P. Scaling behavior of surface irregularity in the molecular domain: from adsorption studies to fractal catalysts / P.Pfeifer, D.Avnir, D.Farin // *Journal of Statistical Physics*. - 1984. - V.36. - №5/6. - P.699-716.
109. Van Damme, H. Monolayer adsorption of fractal surfaces: a simple two-dimensional simulation/ H.Van Damme, P.Levitz, F.Bergaya, J.F.Alcover, L.Gatineau, J.J.Fripiat // *The Journal of Chemical Physics* - 1986. - V.85. - №1. - P.616-625.
110. Козлов, Г.В. Структурный анализ реакционной способности саж/ Г.В.Козлов, Г.Б.Шустов // *Химическая технология*. - 2006. - №1. - С.24-26.
111. Козлов, Г.В. Экспериментальная оценка фрактальной размерности поверхности наполнителя в дисперсно-наполненных полимерных композитах/ Г.В.Козлов, Ю.Г.Яновский, А.К.Микитаев // *Поверхность*.- 1999. - №8. - С.43-46.
112. Hansen, J.P. Fractal pore space and rock permeability implications/ J.P.Hansen, A.T.Skjeitorp // *Physical Patr B - B*. - 1988. - V.38. - №4. - P.2635-3638.
113. Zhirikova, Z.M. The structure of carbon nanotubes surface: fractal analysis / Z.M.Zhirikova, G.V.Kozlov, V.Z.Aloev, G.E.Zaikov. - *Nanostructured Polymers and Nanochemistry. Research Progress*. Torun, REKPOL: 2012. - P.52-59.
114. Встовский, Г.В. Мультифрактальный анализ особенностей разрушения приповерхностных слоев молибдена / Г.В.Встовский, Л.Г.Колмаков, В.Ф Терентьев // *Металлы*. - 1993. - №4. - С.164-178.
115. Берштейн, В.А. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров / В.А.Берштейн, В.М.Егоров - Л.: Химия: 1990, 256с.
116. Farin, D. Applications and limitations of boundary line fractal analysis of irregular surfaces: proteins, aggregates and porous materials / D.Farin, S.Peleg, D.Yavin,

- D.Avnir // *Langmuir*. - 1985. - V.1. - №4. - P. 399-407.
117. Pfeifer, P. Fractal dimension as working tool for surface – roughness problems / P.Pfeifer // *Applied Surface Science*. - 1984. - V.18. - №1. - P. 146-164.
118. Козлов, Г.В. Синергетика формирования структуры и свойства нанокompозитов полипропилен/углеродные нанотрубки / Г.В.Козлов, З.М. Жирикова, В.З.Алоев // *Нанотехнологии: наука и производство*. - 2011. - №6(15). - С. 50-56.
119. Kozlov, G.V. Structure formation sinergetics and properties of polypropylene/carbon nanotubes nanocomposites / G.V.Kozlov, G.E.Zaikov // *Chemistry and Chemical Technology*. - 2012. - V.6. - №2. - P. 179-182.
120. Тугов, И.И. Модуль упругости дисперсно-наполненных композитов / И.И.Тугов, А.Ю.Шаулов // *Высокомолекулярные соединения* - 1990. - Т. 32(Б). - №7. - С. 527-529.
121. Чуков, Н.А. Исследование механических свойств нанокompозитов полипропилен/многослойные углеродные нановолокна / Н.А.Чуков, Г.О.Молоканов, Б.Ж.Джангуразов, Г.М.Данилова-Волковская, С.Ю.Хаширова, А.К.Микитаев. - Материалы II Международной научно-практической конференции «Наноструктуры в полимерах и полимерные нанокompозиты». - Нальчик, КБГУ: 2009. - С. 147-150.
122. Жирикова, З.М. Нанокompозит полимер/углеродные нанотрубки: прогнозирование степени усиления / З.М.Жирикова, Г.В.Козлов, В.З.Алоев // *Наноиндустрия*. - 2012. - №3. - С. 38-41.
123. Микитаев, А.К. Зависимость степени усиления нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки от размерности нанонаполнителя / А.К.Микитаев, Г.В.Козлов // *Доклады АН* // 2015. – Т.462. - №1. – С.41-44.
124. Козлов, Г.В. Геометрия углеродных нанотрубок в среде полимерных композитных матриц / Г.В.Козлов, Ю.Г.Яновский, З.М.Жирикова, В.З.Алоев, Ю.Н.Карнет // *Механика композиционных материалов и конструкций* - 2012. - Т.18. - №1. - С. 131-153.
125. Жирикова, З.М. Возможность реализации потенциала углеродных нанотру-

- бок в полимерных нанокompозитах / З.М.Жирикова, Г.В.Козлов, В.З.Алоев // Труды Международного междисциплинарного симпозиума «Физика поверхностных явлений, межфазных- границ и фазовые переходы». - Ростов-на-Дону, Изд-во СКНЦ ВШ ЮФУ. АПСН: 2012, С. 72-74.
126. Жирикова, З.М. Усиление эпоксиполимеров малыми содержаниями углеродных нанотрубок / З.М.Жирикова, Г.В.Козлов, Х.Ш.Яхьяева, В.З.Алоев Материалы 32-й Международной конференции «Композиционные материалы в промышленности». Ялта, 4-8 июля: 2012. - С.203-205.
127. Kozlov, G.V. Polymer as natural nanocomposites: the missing opportunities / G.V.Kozlov, G.E.Zaikov // Recent Patents on Chemical Engineering. - 2011.-V.4. - №1. - P.53-77.
128. Жирикова, З.М. Механизм усиления нанокompозитов полипропилен/углеродные нанотрубки на надсегментальном уровне / З.М.Жирикова, В.З.Алоев, Г.В.Козлов // Сборник научных трудов Международной научно-практической конференции «Наука сегодня: теоретические аспекты и практика применения» - Тамбов, Изд-во «Бизнес – наука – общество»: 2011. - С. 65-67.
129. Жирикова, З.М. Прогнозирование усиления нанокompозитов полидиметилсилоксан/углеродные нанотрубки / З.М.Жирикова, Г.В.Козлов, В.З.Алоев // Сборник статей XI Международной научно - технической конференции «Эффективные строительные конструкции. Теория и практика». - Пенза, ПГУ: 2011. - С. 46-48.
130. Mandelbrot, B.B. The Fractal Geometry of Nature / B.B.Mandelbrot // San-Francisco: Freeman and Company. - 1982. - 459 p.
131. Oldham, K. Fractional Calculus / K.Oldham, J.Spanier // London, New York: Academic Press - 1973. - 412 p.
132. Самко, С.Г. Интегралы и производные дробного порядка и некоторые их приложения / С.Г.Самко, А.А.Килбас, О.И.Маричев // Минск: Наука и техника. - 1987. - 688с.
133. Нигматуллин, Р.Р. Дробный интеграл и его физическая интерпретация /

- Р.Р.Нигматуллин // Теоретическая физика. - 1992. - Т.90. - №3. - С. 354-367.
134. Omid, M. Prediction of the mechanical characteristics of multi-walled carbon nanotube/epoxycomposites using a new form of the rule of mixtures M.Omid, H.Rokni, A.Milani, R.Seethaler, R.Arasteh // Carbon. – 2010. – V.48. - №11. – P.3218-3228.
135. Микитаев, А.К. Фрактальная механика полимерных материалов / А.К.Микитаев, Г.В.Козлов // Нальчик: Изд-во КБГУ: 2008. - 312с.
136. Алоев, В.З. Физика ориентационных явлений в полимерных материалах / В.З.Алоев, Г.В.Козлов // Нальчик: Полиграфсервис и Т: 2000. - 288с.
137. Мейланов, Р.П. К теории фильтрации в пористых средах с фрактальной структурой / Р.П.Мейланов // Письма в ЖТФ. - 1996. - Т.22. - №23. - С. 40-42.
138. Кехарсаева, Э.Р. Модель деформационно-прочностных характеристик хлорсодержащих полиэфилов на основе производных дробного порядка / Э.Р.Кехарсаева, А.К.Микитаев, Т.С.Алероев // Пластические массы. - 2001. - №3. - С. 35.
139. Adams, G.W. Latent energy of deformation of amorphous polymers / G.W.Adams, R.J.Farris // 1. Deformation calorimetry. Polymer. - 1989. - V.30. - №10. - P. 1824-1828.
140. Козлов, Г.В. Фрактальный анализ процесса газопереноса в полимерах / Г.В.Козлов, Г.Е.Зайков, А.К.Микитаев // М.: Наука. - 2009. - 199с.
141. Козлов, Г.В. Моделирование текучести экструдатов полимеризационно-наполненных композиций на основе производных дробного порядка / Г.В.Козлов, В.З.Алоев, Ю.Г.Яновский // Инженерная физика. - 2003. - №3. - С. 31-33.
142. Бакнелл, К.Б. Ударопрочные пластики / К.Б.Бакнелл // Л.: Химия. - 1981. - 328с.
143. Козлов, Г.В. Структурная модель ударной вязкости дисперсно-наполненных полимерных нанокомполитов / Г.В.Козлов, R.D.K.Misra, З.Х.Афашагова // Нанотехника. - 2009. - №2(18). - С. 71-74.
144. Belta-Calleja, F.J. Microhardness and surface free energy in linear polyethylene:

- the role of entanglements / F.J.,Belta-Calleja, C.Santa Cruz, R.K.Bayer, H.G.Kilian // Colloid and Polymer Science. - 1990. - V.268. - №5. - P.440-446.
145. Perry, A.J. The microhardness of composite materials / A.J.Perry, D.J.Rowcliffe // Journal of Materials Science Letters - 1973. - V.8. - №3. - P.904-907.
146. Kohlstedt, D.L. The temperature dependence of microhardness of the transition metal carbides / D.L.Kohlstedt // Journal of Materials Science. - 1973. - V.8. - №6. - P.777-786.
147. Жирикова, З.М. Структурный анализ микротвердости полимерных наноком-
позитов, наполненных углеродными нанотрубками и нановолокнами /
З.М.Жирикова, Г.В.Козлов, В.З.Алоев // Фундаментальные проблемы совре-
менного материаловедения. - 2012. - Т.9. - №1. - С.82-85.
148. Афашагова, З.Х. Теоретическая оценка микротвердости дисперсно-
наполненных полимерных нанокомпозитов / З.Х.Афашагова, Г.В.Козлов,
А.И.Буря, Г.Е.Заиков // Теоретические основы химической технологии. -
2007. - Т.41. - №6. - С.699-702.
149. Suwanprateeb, J. Calcium carbonate filled polyethylene: correlation of hardness
and yield stress / J.Suwanprateeb // Composites Part A: - 2000. - V.31. - №3. -
P.353-359.
150. Джангуразов, Б.Ж. Структурный анализ микротвердости нанокомпозитов по-
лимер/органоглина / Б.Ж.Джангуразов, Г.В.Козлов, А.Х.Маламатов,
А.К.Микитаев // Вопросы материаловедения. - 2010. - №2(62). - С.40-44.
151. Бартенев, Г.М. Физика полимеров / Г.М.Бартенев, С.Я.Френкель // Л.: Химия.
- 1990. - 432с.
152. Заиков, Г.Е. Структурная релаксация в нанокомпозитах полипропи-
лен/углеродныенанотрубки / Г.Е.Заиков, Т.Р.Дебердеев, Н.В.Улитин,
О.В.Стойнов, З.М.Жирикова, Г.В.Козлов, В.З.Алоев // Вестник КНИТУ. -
2012. - №5 - С.64-67.
153. Соломко, В.П. Наполненные кристаллизующиеся полимеры / В.П. Соломко
Киев: Наукова Думка. - 1980. - 264с.
154. Navet, G. Rheology of silica-filled polystyrene: from microcomposites to nano-

- composites / G.Navet, A.I.Isaev / Высокомолекулярные соединения (А) // 2012. – Т.54. - №6. – С.877-893.
155. Долбин, И.В. Кинетика кристаллизации полимерной матрицы углепластиков: фрактальная трактовка / И.В.Долбин, А.И.Буря, Г.В.Козлов // Композиционные материалы. - 2008. - Т.2. - №1. - С.3-7.
156. Жирикова, З.М. Кинетика кристаллизации нанокompозитов полипропилен – углеродные нанотрубки: фрактальная модель / З.М.Жирикова, Г.В.Козлов, В.З.Алоев // Наноинженерия - 2012. - 33(9). - С.19-22.
157. Вундерлих, Б. Физика макромолекул. Т.2. Зарождение, рост и отжиг кристаллов / Б.Вундерлих М.: Мир. - 1979. - 574с.
158. Афашагова З.Х., Козлов Г.В., Маламатов А.Х. Кинетика кристаллизации нанокompозитов полиэтилен/карбонат кальция: фрактальная модель / З.Х.Афашагова, Г.В.Козлов, А.Х.Маламатов // Нанотехнологии: наука и производство. - 2009. - №1(2). - С.40-44.
159. Жирикова, З.М. Фрактальная модель вязкости расплава нанокompозитов полипропилен – углеродные нанотрубки / З.М.Жирикова, Г.В.Козлов, В.З.Алоев // Теплофизика высоких температур. - 2012. - Т.50. - №6. - С.785-789.
160. Mills, N.J. The rheology of polymers / N.J.Mills // Journal of Applied Polymer Science. - 1971. - V.15. - №1. - P.2791-2805.
161. Гольдштейн, Р.В. Течение фрактально-битого льда / Р.В.Гольдштейн, А.Б.Мосолов // Доклады АН. - 1992. - Т.324. - №3. - С. 576-581.
162. Козлов, Г.В. Перспективы применения полимерных нанокompозитов разных типов в качестве конструкционных материалов / Г.В.Козлов, З.М.Жирикова, В.З.Алоев //Нанотехнологии: наука и производство. - 2011. - №6(15). - С.57-62.
163. Баланкин, А.С. Фрактальная кинетика самоорганизации диссипативных структур в процессе механического легирования в атриторах / А.С.Баланкин, В.С.Иванова, А.А.Колесников, Е.Е.Савицкая // Письма В ЖТФ. - 1991. - Т.17. - №14. - С.27-30.

164. Гроссберг, А.Ю. Физика в мире полимеров / А.Ю.Гроссберг, А.Р.Хохлов // М.: Наука. - 1989. - 208с.
165. Козлов, Г.В. Кинетика формирования диссипативных макроструктур в процессе отверждения сетчатых полимеров / Г.В.Козлов, М.В.Бурмистер, В.А.Кореняко, Г.Е.Зайков // Вопросы химии и химической технологии. - 2002. - №6. - С.77-81.