

На правах рукописи

Жирикова Заира Муссавна

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

02.00.06 – высокомолекулярные соединения

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Нальчик – 2017

Работа выполнена на кафедре «Техническая механика и физика» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кабардино-Балкарский государственный аграрный университет им. В.М. Кокова».

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Алоев Владимир Закиевич

Официальные оппоненты: **Рехвиашвили Серго Шотович**
доктор физико-математических наук,
ФГБНУ «Институт прикладной математики
и автоматизации», зав. отделом математи-
ческой физики фракталов

Ахриев Алихан Султанович
кандидат физико-математических наук,
доцент, ФГБОУ ВО «Ингушский государ-
ственный университет», заведующий
кафедрой теоретической физики

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Донской государственный
технический университет»

Защита диссертации состоится «___» _____ 2017 г. в 15.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.076.09 в Кабардино-Балкарском государственном университете им. Х.М. Бербекова по адресу: 360004, КБР, г. Нальчик, Чернышевского, 173, главный корпус, аудитория № 203.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова» (<http://diser.kbsu.ru>)

Автореферат разослан «___» _____ 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,

Борукаев Т.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В настоящее время исследованию полимерных нанокомпозитов всех классов и особенно наполненных углеродными нанотрубками (нановолокнами) уделяется очень много внимания, как в России, так и во всем мире. Получено большое число указанных нанокомпозитов с матрицами, представляющими полимеры разных классов. Однако, их теоретическое описание и, следовательно, прогнозирование структуры и свойств нанокомпозитов существенно отстает от практических приложений. В основном для описания характеристик полимерных нанокомпозитов используются многочисленные микромеханические модели, исчерпавшие свой потенциал. Несмотря на широкое применение современных экспериментальных методик, теоретические методы крайне разноречивы и не дают комплексного понимания соотношений структура-свойства для рассматриваемых наноматериалов.

В связи с изложенным выше представляется очевидной необходимостью более полного теоретического исследования нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки (нановолокна).

Цель работы заключается в комплексном теоретическом исследовании структуры, свойств и перспектив применения нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки (нановолокна) с использованием современных экспериментальных методик и физических концепций с учетом специфики этого класса наноматериалов. В соответствии с поставленной целью необходимо было решить следующие задачи:

- разработка структурной модели агрегации углеродных нанотрубок (нановолокон), учитывающей их высокую степень анизотропии и низкую поперечную жесткость;
- предложить метод количественного описания уровня межфазной адгезии (наноадгезии) в рассматриваемых нанокомпозитах;
- разработка перколяционной и фрактальной моделей усиления и других механических свойств нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки (нановолокна);
- теоретическое описание теплофизических свойств исследуемых наноматериалов в рамках современных физических моделей;
- прогнозирование предельных характеристик рассматриваемых нанокомпозитов.

Научная новизна диссертационной работы состоит в следующем. Впервые предложена количественная теоретическая модель образования кольцеобразных структур углеродных нанотрубок (нановолокон) в полимерной матрице и рассмотрено их влияние на свойства нанокомпозитов. Дано количественное определение уровня межфазной адгезии и выяснено его влияние на степень усиления. Показано, что степень усиления исследуемых нанокомпозитов контролируется структурным состоянием полимерной матрицы. Дана принципиально новая двухуровневая трактовка процесса агрегации углеродных нанотрубок (нановолокон). Рассмотрена фрактальная модель кристаллизации нанокомпозитов полипропилен/углеродные нанотрубки. Обнаружен эффект снижения

вязкости расплава нанокомпозитов по мере увеличения содержания наполнителя и предложена количественная фрактальная модель для его описания.

Практическая ценность работы. Предложена скейлинговая модель для прогнозирования степени усиления нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки, позволяющая прогнозировать их текущий модуль упругости. Перколяционная модель позволяет определить предельно достижимые механические характеристики рассматриваемых наноматериалов. Определена область концентраций углеродных нанотрубок, в которой возможно их эффективное диспергирование под действием ультразвука. Показана возможность управления вязкостью расплава нанокомпозитов, вариацией структуры нанонаполнителя, что дает возможность использования стандартного оборудования для их переработки.

Методы диссертационного исследования. Для установления количественной взаимосвязи между молекулярными характеристиками, параметрами надмолекулярной структуры и свойствами полимерных нанокомпозитов, наполненных углеродными нанотрубками (нановолокнами), использованы современные физические концепции (фрактальный анализ, теория перколяции, скейлинговая и кластерная модели) и комплекс современных экспериментальных методов.

Основные положения, выносимые на защиту:

- количественная модель формирования кольцеобразных структур углеродных нанотрубок (нановолокон) в полимерной матрице и их влияния на свойства нанокомпозитов;
- потенциал нанонаполнителя в увеличении модуля упругости нанокомпозитов;
- двухуровневая модель агрегации углеродных нанотрубок (нановолокон) в полимерных нанокомпозитах;
- скейлинговая и перколяционная модели усиления полимерных нанокомпозитов, наполненных углеродными нанотрубками;
- фрактальная модель микротвердости нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки (нановолокна);
- фрактальная трактовка вязкости расплава исследуемых нанокомпозитов.

Обоснованность и достоверность результатов определяется использованием современного экспериментального оборудования и проверенных математических методов; хорошей согласованностью экспериментальных результатов с теоретическими данными.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были доложены и обсуждены 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 поли-

мерам 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 32 печатных работ, из которых 10 статей в журналах, рекомендованных ВАК РФ, 22 в рецензируемых и зарубежных журналах и изданиях.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из общей характеристики работы, обзора литературы, экспериментальной части, трех глав собственных исследований, выводов и списка цитируемой литературы из 165 наименований отечественных и зарубежных авторов. Работа изложена на 152 страницах машинописного текста, содержит 60 рисунков и 10 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель работы и основные положения, выносимые на защиту, показаны новизна и практическая ценность результатов полученных в работе.

В **первой главе** приведен критический литературный обзор, посвященный современному состоянию методов получения и описания структуры и свойств нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки (нано волокна).

Во **второй главе** дано краткое описание полимеров, используемых в качестве полимерной матрицы, и углеродных нанотрубок (нано волокон), используемых в качестве наполнителя. Также приведено описание экспериментальных методик, используемых для исследования структуры и свойств нанокompозитов. В заключение главы рассмотрена статическая обработка экспериментальных данных.

В **третьей главе** исследованы два ключевых структурных аспекта для полимерных нанокompозитов, наполненных нанотрубками: агрегация нанотрубок (нано волокон) и межфазная адгезия, которая тесно связана с процессом формирования межфазных областей в указанных нанокompозитах.

Высокая степень анизотропии углеродных нанотрубок (УНТ) и нано волокон (УНВ) (для исследуемых нано наполнителей отношение их длины L_n к диа-

метру D_n составляет $80 \div 120$) приводит к образованию кольцеобразных структур. В рамках перколяционной модели показано, что радиус указанной структуры R_n связан с объемной степенью наполнения φ_n следующим соотношением:

$$\varphi_n = \frac{L_n \pi r_n^2}{2R_n^3}, \quad (1)$$

где r_n – радиус УНТ (УНВ).

Формирование углеродными нанотрубками (нановолокнами) кольцеобразных структур в полимерном нанокомпозите влияет на свойства этих наноматериалов, в частности, на уровень межфазной адгезии, характеризуемый параметром b_α . Взаимосвязь b_α и R_n дается следующим уравнением:

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

где R_n дается в мкм.

Предложено использовать для определения модуля упругости нанокомпозитов полимер/УНТ модифицированное правило смесей, которое в первоначальном варианте дает верхнее предельное значение модуля упругости нанокомпозитов:

$$E_n = E_m(1 - \varphi_n) + b_p E_{\text{унт}} \varphi_n, \quad (3)$$

где E_m и $E_{\text{унт}}$ – модули упругости матричного полимера и УНТ, соответственно, $b_p < 1$ – коэффициент, отражающий степень реализации свойств УНТ в полимерном нанокомпозите. Параметр $b_p E_{\text{унт}}$ по существу представляет собой эффективный модуль УНТ или, более того, модуль агрегатов (жгутов) УНТ $E_{\text{жг}}$.

Расчет коэффициента b_p согласно уравнению (3) показал его снижение в пределах $0,052 \div 0,010$ в интервале массового содержания УНТ $W_n = 0,25 \div 3,0$ масс.%. Это означает, что эффективная величина $E_{\text{жг}} = b_p E_{\text{унт}} = 10 \div 52$ ГПа при условии $E_{\text{унт}} = 1000$ ГПа. Отметим, что приведенные выше значения $E_{\text{жг}}$ дают определенные основания для использования правила смесей или уравнения (3). Это правило корректно в случае равенства деформаций в обеих фазах композита. Трудно ожидать подобного равенства для нанокомпозитов полимер/УНТ, для которых модули упругости полимерной матрицы и нанонаполнителя различаются на три порядка. Снижение модуля упругости $E_{\text{жг}}$ жгутов УНТ по сравнению с отдельной УНТ на два порядка приближает нанокомпозит к корректному применению правила смесей, хотя строгое его использование возможно только для полимер/полимерных композитов (например, полиэтилен низкой плотности/полиэтилен высокой плотности).

Диаметр жгута УНТ $D_{\text{жг}}$ можно рассчитать с помощью уравнения:

$$\frac{1}{E_{\text{жг}}} = \frac{1}{E_{\text{унт}}} + \frac{10}{3G} \frac{D_{\text{жг}}^2}{L_{\text{жг}}^2}, \quad (4)$$

где G – модуль сдвига жгута и $L_{\text{жг}}$ – его длина. Второе слагаемое правой части уравнения (4) учитывает сдвиг входящих в жгут нанотрубок друг относительно друга.

Величина G была принята равной 1 ГПа, а $L_{\text{жг}}$ - длине нанотрубки $L_{\text{н}} = 2$ мкм. Расчет согласно уравнению (4) при сделанных выше предположениях показал увеличение $D_{\text{жг}}$ в пределах $0,148 \div 0,345$ мкм в интервале $\varphi_{\text{н}} = 0,0037 \div 0,0449$. На рис. 1 приведена зависимость $D_{\text{жг}}$ от объемного содержания УНТ $\varphi_{\text{н}}$, которая описывается следующим уравнением:

$$D_{\text{жг}} = 2\varphi_{\text{н}}^{1/2}, \text{ мкм} \quad (5)$$

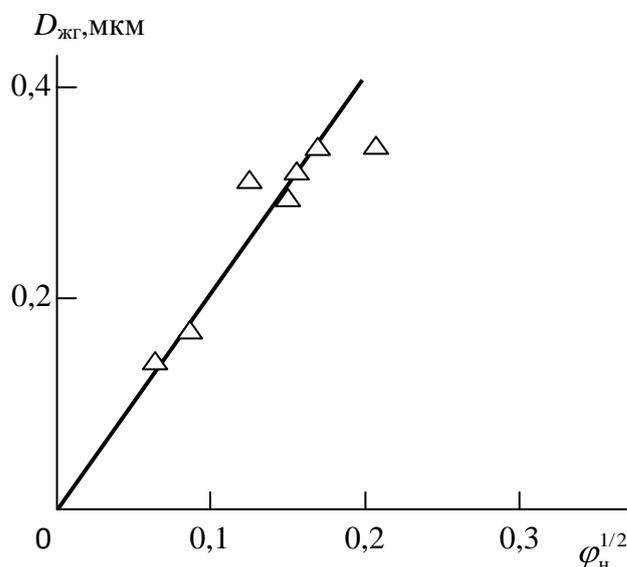


Рис. 1. Зависимость диаметра жгута УНТ $D_{\text{жг}}$ от объемного содержания нанонаполнителя $\varphi_{\text{н}}$ для нанокомпозитов полимер/УНТ

Как известно, повышение площади поверхности нанонаполнителя приводит к росту степени усиления нанокомпозитов полимер/УНТ. Очевидно, что общая площадь поверхности УНТ будет пропорциональна произведению $S_u \varphi_{\text{н}}$, где S_u – удельная поверхность нанонаполнителя. На рис. 2 приведена зависимость степени усиления $E_{\text{н}}/E_{\text{м}}$ от комплексного параметра $S_u \varphi_{\text{н}}^{1/2}$, где S_u дается в $\text{м}^2/\text{г}$. Такая форма зависимости $E_{\text{н}}/E_{\text{м}}$ от S_u и $\varphi_{\text{н}}$ выбрана с целью ее линеаризации, а степень $1/2$ для произведения $S_u \varphi_{\text{н}}$ указывает на примерно одинаковое влияние этих параметров на величину $E_{\text{н}}/E_{\text{м}}$. Как можно видеть, зависимость $E_{\text{н}}/E_{\text{м}}$ ($S_u \varphi_{\text{н}}^{1/2}$) оказалась линейной, проходящей через начало координат и описывается следующим уравнением:

$$\frac{E_{\text{н}}}{E_{\text{м}}} = 1 + 0,50 S_u \varphi_{\text{н}}^{1/2}. \quad (6)$$

Уравнение (6) корректно описывает результаты и для других нанокомпозитов полимер/УНТ.

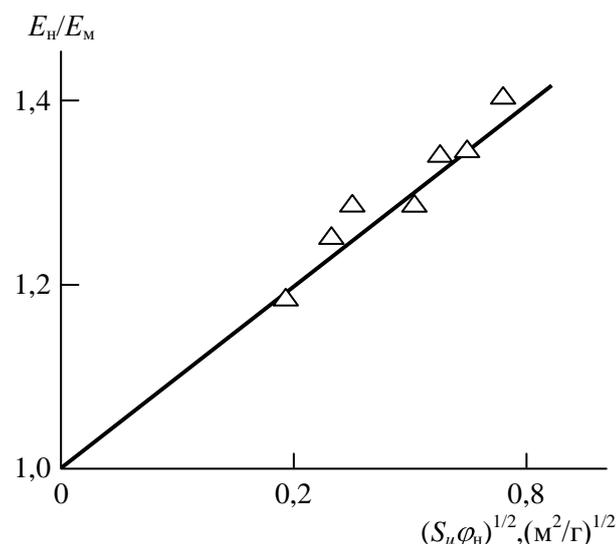


Рис. 2. Зависимость степени усиления E_n/E_m от комплексного параметра $S_u \varphi_n^{1/2}$ для нанокомпозитов в полипропилен/УНТ

Показано, что формирование жгутов УНТ реализуется только при содержаниях УНТ выше порога перколяции. Воздействие ультразвука распространяется только на геометрию УНТ и заключается в сильном (почти на порядок) увеличении радиуса кольцевых структур УНТ. При содержании УНТ ниже порога перколяции его увеличение компенсируется снижением указанного радиуса, что приводит к практически постоянной величине модуля упругости нанокомпозитов.

В четвертой главе предложены количественные структурные модели усиления нанокомпозитов (перколяционная и скейлинговая), а также дано описание ряда наиболее важных механических свойств рассматриваемых нанокомпозитов.

На рис. 3 приведены зависимости степени усиления E_n/E_m от величины комплексного параметра $W_n^{1/4} l_{ст}$ для нанокомпозитов на основе полипропилена (ПП): ПП/УНТ и ПП/УНВ.

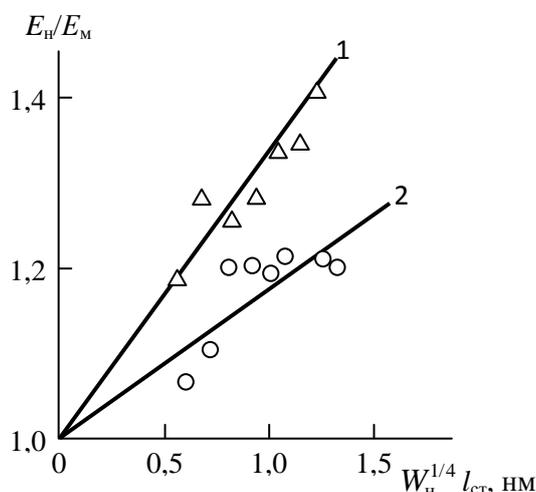


Рис. 3. Зависимости степени усиления E_n/E_m от комплексного параметра $W_n^{1/4} l_{ст}$ для нанокомпозитов ПП/УНТ (1) и ПП/УНВ (2)

Как можно видеть, для обоих нанокomпозитов получены линейные зависимости $E_H/E_M (W_H^{1/4}l_{ст})$, где $l_{ст}$ – длина статического сегмента полимерной цепи матрицы нанокomпозита, но наклон указанной зависимости для нанокomпозитов ПП/УНТ существенно выше, чем для ПП/УНВ. Это различие обусловлено меньшим средним диаметром УНВ по сравнению с УНТ – 25 и 45 нм, соответственно. Последний фактор определяет более сильное искажение геометрии (сворачивание УНТ и УНВ в кольцеобразные структуры) для УНВ, т.е., меньший радиус таких структур (см. уравнение (1)). Поэтому в уравнение для прогнозирования степени усиления нанокomпозитов полимер/УНТ должен входить диаметр УНТ D_H , исходя из принципа: чем больше D_H , тем выше E_H/E_M . Тогда уравнение для прогнозирования степени усиления нанокomпозитов полимер/УНТ может быть записано так:

$$\frac{E_H}{E_M} = 1 + 0,05D_H^{1/2}W_H^{1/4}l_{ст}, \quad (7)$$

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

Уравнение (7) в равной степени хорошо описывает данные для нанокomпозитов ПП/УНТ и ПП/УНВ.

Поскольку уравнения, аналогичные формуле (7), получены и для других классов полимерных нанокomпозитов, то можно записать следующее обобщенное уравнение:

$$\frac{E_H}{E_M} = 1 + cD_H^mW_H^n l_{ст}, \quad (8)$$

где $c = 0,19; 0,32$ и $0,05$, $m = -1/2, 0$ и $1/2$, $n = 1, 1/2$ и $1/4$ для дисперсного нанонаполнителя, органоглины и углеродных нанотрубок (нановолокон), соответственно. Важно отметить, что формулы типа уравнения (8) в настоящее время являются единственными соотношениями, учитывающими молекулярные характеристики полимерной матрицы.

В рамках скейлинговой модели показано, что степень усиления нанокomпозитов полимер/УНТ дается следующим соотношением:

$$\frac{E_H}{E_M} = 1 + 0,65\alpha^{-2}W_H, \quad (9)$$

где W_H дается в масс.%, а параметр α определяется следующим образом:

$$\alpha = \frac{R_H^{\max}}{R_H}, \quad (10)$$

где R_H^{\max} и R_H – максимальный и текущий радиусы кольцевых структур, которые формируют УНТ(УНВ), соответственно. Сравнение экспериментальных и рассчитанных согласно уравнениям (9) и (10) величин E_H/E_M показало их хорошее соответствие (среднее расхождение теории и эксперимента составляем 5,6%).

В последнее время было предложено рассматривать структуру аморфного состояния полимеров как естественный нанокомпозит. В рамках кластерной модели структуры аморфного состояния полимеров предполагается, что указанная структура состоит из областей локального порядка (нанокластеров), погруженных рыхлоупакованную матрицу. В свою очередь, нанокластеры состоят из нескольких коллинеарных плотноупакованных статистических сегментов разных макромолекул. В этом случае нанокластеры играют роль наноаппликации, а рыхлоупакованная матрица – роль матрицы нанокомпозита. Характерно, что размерный эффект нанокластеров идентичен указанному эффекту дисперсного наноаппликации в полимерных нанокомпозитах – уменьшение размеров и нанокластеров, и дисперсных наночастиц приводит к резкому повышению модуля упругости нанокомпозита.

На рис. 4 приведена зависимость модуля упругости нанокомпозитов ПП/УНТ E_n от размера нанокластеров, характеризуемого числом статических сегментов в них $n_{кл}$, из которой следует повышение E_n по мере уменьшения $n_{кл}$. Такое поведение нанокомпозитов ПП/УНТ полностью идентично поведению естественных нанокомпозитов (полимеров).

Получено корректное описание процесса текучести нанокомпозитов ПП/УНТ в рамках концепции дробных производных. Величина предела текучести контролируется двумя факторами: модулем упругости и структурным состоянием нанокомпозита, характеризуемым фрактальной размерностью его структуры. Дробный показатель идентифицирован как дробная часть фрактальной размерности структуры нанокомпозита, которая является основным информатором относительно состояния указанной структуры.

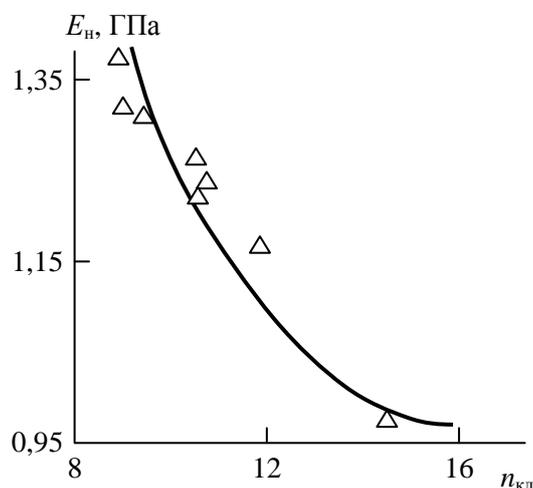


Рис. 4. Зависимость модуля упругости E_n от числа статических сегментов в одном нанокластере $n_{кл}$ для нанокомпозитов ПП/УНТ

Примерное постоянство ударной вязкости A_p при вариации содержания наноаппликации для нанокомпозитов ПП/УНТ и ПП/УНВ обусловлено неизменностью уровня молекулярной подвижности, характеризуемого фрактальной размерностью участка цепи между точками ее фиксации (нанокластерами), в указанных наноматериалах. В свою очередь, последнее условие определяется

антибатным изменением уровня локального порядка и степени гибкости цепи полимерной матрицы при вариации содержания нанонаполнителя.

Получены два фрактальных уравнения для описания отношения микротвердости HV и предела текучести σ_T :

$$\frac{HV}{\sigma_T} = \frac{2}{3} \left\{ 1 + \ln \left[\frac{2d_f}{(4-d_f)(3-d_f)} \right] \right\}, \quad (11)$$

$$\frac{HV}{\sigma_T} = \left[0,07 + 0,6 \ln \left(\frac{3d_f}{3-d_f} \right) \right] \quad (12)$$

для случая трехмерного евклидова пространства.

Из уравнения (11) и (12) следует, что отношение HV/σ_T определяется только структурным соотношением нанокompозита, которое характеризуется его фрактальной размерностью d_f . Показано, что критерий Табора ($HV/\sigma_T \approx 3$) выполняется только для евклидовых твердых тел.

Пятая глава посвящена структурной трактовке основных теплофизических свойств нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки (нановолокна), а именно, теплового расширения, процесса кристаллизации и вязкости расплава, а также теоретическому анализу перспектив применения разных типов нанонаполнителя для создания конструкционных полимерных материалов.

На рис. 5 приведена зависимость линейного коэффициента теплового расширения α_n от радиуса кольцеобразных структур УНТ R_n , определенного согласно уравнению (1) для нанокompозитов фенилон/УНТ.

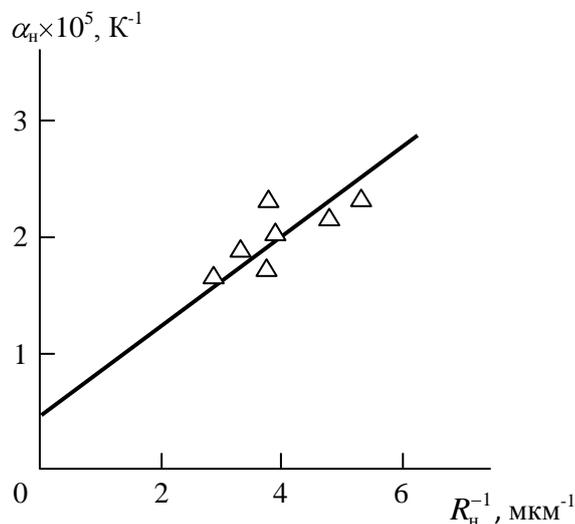


Рис. 5. Зависимость линейного коэффициента теплового расширения α_n от радиуса кольцеобразных структур УНТ R_n для нанокompозитов фенилон/УНТ

Для удобства была построена зависимость α_n от обратной величины R_n . Как можно видеть, минимально возможная величина $\alpha_n = 0,5 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ достигается при $R_n^{-1} = 0$ или $R_n = \infty$, т.е., для полностью распрямленных УНТ. При $R_n \approx 200 \text{нм}$ величина α_n становится равной коэффициенту теплового расширения

для матричного полимера, т.е., достигает своего максимального значения $\alpha_n = 2,3 \times 10^{-5} K^{-1}$. Следовательно, полученные результаты показали зависимость коэффициента теплового расширения от геометрии углеродных нанотрубок для нанокомпозитов полимер/УНТ.

Изменение степени кристалличности K полимерных материалов тесно связано с кинетикой их кристаллизации, которую количественно можно описать хорошо известным уравнением Колмогорова – Аврами:

$$K = 1 - e^{-zt^n}, \quad (13)$$

где z – константа скорости кристаллизации, t – продолжительность процесса кристаллизации, n – показатель Колмогорова – Аврами, характеризующий для данного полимерного материала тип зародышеобразования и растущих кристаллических структур.

Как показано ранее, показатель n связан с фрактальной размерностью $D_{ц}$ участка цепи между областями локального порядка (нанокластерами) следующим образом:

$$n = 3(D_{ц} - 1) + 1, \quad (14)$$

Величину $D_{ц}$ которая характеризует уровень молекулярной подвижности полимерного материала, можно рассчитать с помощью следующего уравнения:

$$\frac{2}{\varphi_{кл}} = C_{\infty}^{D_{ц}}, \quad (15)$$

где $\varphi_{кл}$ – относительная доля нанокластеров, C_{∞} – характеристическое отношение, которое является показателем статической гибкости полимерной цепи.

На рис. 6 приведена зависимость $K(n)$ для нанокомпозитов ПП/УНТ.

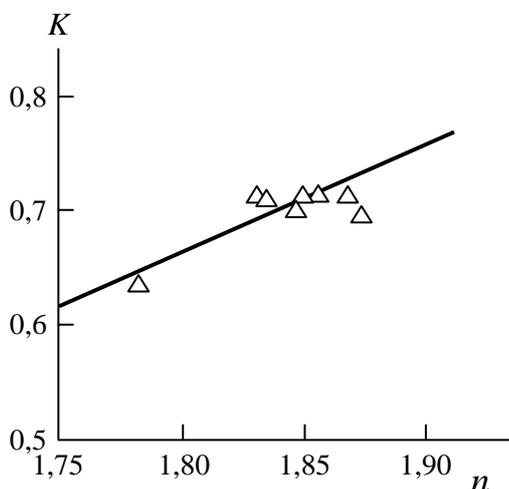


Рис. 6. Зависимость степени кристалличности K от показателя Колмогорова – Аврами n для нанокомпозитов ПП/УНТ

Как и следовало ожидать, наблюдается рост K по мере увеличения n . Эта зависимость описывается следующей эмпирической аппроксимацией:

$$K = 0,83(n - 1), \quad (16)$$

Как следует из уравнения (16), величина $K = 0$ достигается при $n = 1$ или, согласно уравнению (14), при $D_{ц} = 1,0$, т.е., полностью подавленной молекулярной подвижности. Величина $K = 1,0$ достигается при $n = 2,20$ или $D_{ц} = 1,40$.

Поскольку углеродные нанотрубки одновременно являются зародышеобразователем в процессе кристаллизации матрицы нанокомпозита, то следует ожидать увеличения показателя n по мере роста содержания УНТ φ_n . Этот эффект описывается следующим эмпирическим соотношением:

$$n = n_{пп} + 2,90\varphi_n, \quad (17)$$

где $n_{пп}$ – величина n для исходного ПП, равная 1,78.

Показатель n определяет морфологию формирующей кристаллической фазы полимерных материалов. Для исследуемых нанокомпозитов рост n при увеличении φ_n означает повышение роли термического механизма зародышеобразования, т.е., усиление роста кристаллических областей на углеродных нанотрубках. Кроме того, для исследуемых нанокомпозитов предельная величина $n \approx 2,25$ предполагает, что в них невозможно формирование сферических кристаллических структур (сферолитов).

Обнаружено, что классические модели вязкости расплава полимерных композитов, основанные на использовании микромеханических моделей, не описывают адекватно указанное свойство для нанокомпозитов полимер/УНТ. Это обстоятельство требует применения принципиально отличающегося подхода. Таким подходом может быть фрактальный анализ, в рамках которого получено следующее соотношение для оценки вязкости η фрактальной жидкости:

$$\eta(l) \sim \eta_0 l^{2-d'_f}, \quad (18)$$

где l – характерный линейный масштаб течения, η_0 – константа, d'_f – фрактальная размерность.

В качестве l был принят радиус кольцеобразных структур R_n , формируемых УНТ. Известно, что макромолекулярная цепь полимерной матрицы не в состоянии «воспроизвести» высокую шероховатость (фрактальность) поверхности УНТ и поэтому она «воспринимает» указанную поверхность как гораздо более гладкую. В этом случае следует использовать эффективную величину d_n принятую в качестве d'_f ($d_n^{\text{эф}}$), которая равна:

$$d_n^{\text{эф}} = 5 - d_n, \quad (19)$$

При $\eta_0 = 1,1$ и замене знака пропорциональности в соотношении (18) на знак равенства можно рассчитать теоретически вязкость расплава нанокомпозитов ПП/УНТ, характеризуемую показателем текучести расплава ПТР_н.

На рис. 7 приведено сравнение полученных указанным образом величин ПТР_н с экспериментальной зависимостью ПТР_н(W_n), из которого следует хорошее соответствие теории и эксперимента.

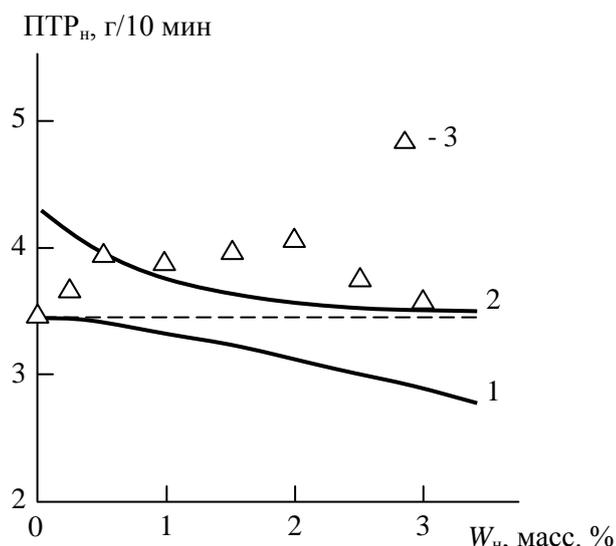


Рис. 7. Зависимости показателя текучести расплава ПТР_н от массового содержания нанонаполнителя W_n для нанокомпозитов ПП/УНТ. 1 - расчет согласно микромеханическим моделям; 2 – расчет согласно уравнению (18); 3 – экспериментальные данные.

Соотношение (18) позволяет сделать ряд выводов. Так, при сохранении упомянутых, выше условия увеличение R_n приводит к снижению вязкости расплава нанокомпозита. Аналогичное влияние оказывает повышение d_n , т.е., увеличение степени шероховатости поверхности УНТ, в силу использования уравнения (19).

Таблица 1 – Характеристики основных типов полимерных нанокомпозитов

Нанонаполнитель	d_n	$d_n^{\text{эф}}$	φ_n^{max}	E_n/E_m^{max}
Дисперсные наночастицы	2,60	2,20	2,33	12,0
Органоглина (эсфолиированная)	2,78	2,30	0,246	7,23
Органоглина (интеркалированная)	2,78	2,15	0,374	7,21
Углеродные нанотрубки	2,73	2,27	0,239	6,76

Указанные факторы, критические для УНТ, не учтены в континуальной трактовке вязкости расплава для полимерных микрокомпозитов.

Проведен теоретический анализ перспектив применения полимерных нанокомпозитов разных классов.

Показано, что фрактальная размерность поверхности наночастиц (d_n и $d_n^{\text{эф}}$, табл.1), оказывающая сильное влияние на формирование межфазного слоя в полимерных нанокомпозитах, определяется способностью полимерных макромолекул «воспроизводить» рельеф этой поверхности. Образование объемного каркаса наночастиц возможно только для анизотропных нанонаполнителей (органоглины и углеродных нанотрубок). Дисперсные нанонаполнители формируют «цепочки» наночастиц, не изменяющие структуру полимерной матрицы

по сравнению с матричным полимером. Для каждого типа нанонаполнителя существует предельная степень объемного наполнения $\varphi_{\text{н}}^{\text{max}}$, определяющая в конечном счете предельную степень усиления нанокompозита $E_{\text{н}}/E_{\text{м}}^{\text{max}}$.

Заключение

На основании проведенных исследований и полученных результатов можно сделать следующие выводы:

1. Теоретически и экспериментально показано, что углеродные нанотрубки (нановолокна), в процессе получения нанокompозита формируют кольцеобразные структуры. Радиус кольцеобразных структур определяется геометрией углеродных нанотрубок (нановолокон) и критическим образом влияет на структуру и свойства нанокompозита.

2. Обнаружено два вида агрегации углеродных нанотрубок: формирование их жгутов и кольцеобразных структур. Продемонстрировано, что формирование жгутов происходит только выше порога перколяции углеродных нанотрубок. Показано, что диспергирование углеродных нанотрубок с помощью ультразвука распространяется только на кольцеобразные структуры.

3. Экспериментально определена фрактальная размерность поверхности углеродных нанотрубок, продемонстрировавшая их высокую шероховатость на атомном уровне. В рамках фрактальной модели кристаллизации полимеров показано, что уровень молекулярной подвижности, определяемый структурой поверхности углеродных нанотрубок, контролирует степень кристалличности полимерной матрицы.

4. Получено обобщенное уравнение для определения степени усиления нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки, учитывающее уровень межфазной адгезии и молекулярные характеристики полимерной матрицы. Разработана скейлинговая модель, определяющая зависимость степени усиления от радиуса кольцеобразных структур.

5. В рамках теории дробных производных показано, что предел текучести нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки контролируется их модулем упругости и структурным состоянием полимерной матрицы, характеризуемым ее фрактальной размерностью. Продемонстрировано, что вязкость расплава нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки не зависит от содержания нанонаполнителя и корректно описывается только в рамках фрактальной модели. Показано, что отношение микротвердости и предела текучести определяется только структурой нанокompозита, а критерий Табора справедлив только для евклидовых твердых тел.

6. Обнаружено, что коэффициент теплового расширения исследуемых нанокompозитов контролируется радиусом кольцеобразных структур и предложена методика его прогнозирования.

7. В рамках перколяционной и фрактальной моделей исследованы перспективы применения разных типов нанонаполнителя для создания конструкционных полимерных материалов.

**Публикации в ведущих научных журналах рекомендованных
Минобрнауки ВАК РФ**

1. Жирикова, З.М. Геометрия углеродных нанотрубок в среде полимерных композитных матриц [текст] / 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.
2. Жирикова, З.М. Фрактальная модель вязкости расплава нанокompозитов полипропилен-углеродные нанотрубки [текст] / З.М.Жирикова, Г.В.Козлов, В.З.Алоев // Теплофизика высоких температур. - 2012. - Т. 50. - № 6. - С. 785-788.
3. Жирикова, З.М. Структурный анализ микротвердости полимерных нанокompозитов, наполненных углеродными нанотрубками и нановолокнами [текст] / З.М.Жирикова, Г.В.Козлов, В.З.Алоев // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. - 2012. - Т. 9. - № 1. - С. 82-86.
4. Жирикова, З.М. Особенности механизма усиления нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки [текст] / З.М.Жирикова, Г.В.Козлов, В.З.Алоев., Г.Е.Заиков // Химическая физика и мезоскопия. - 2012. - Т. 14. - № 2. - С.266-270.
5. Жирикова, З.М. Нанокompозит – полимер/углеродные нанотрубки: прогнозирование степени усиления [текст] / З.М.Жирикова, Г.В.Козлов, В.З.Алоев // Наноиндустрия. - 2012. - № 3. - С. 38-41.
6. Жирикова, З.М. Зависимость степени усиления полимерных нанокompозитов от геометрии углеродных нанотрубок (нановолокон) [текст] / З.М.Жирикова, Г.В.Козлов, В.З.Алоев // Нано- и микросистемная техника. - 2012. - № 5. - С. 5-7.
7. Zhirikova, Z.M. The crystallization kinetics of nanocomposites polypropylene/carbon nanotubes: fractal model [текст] / G.V.Kozlov, Z.M.Zhirikova, V.Z.Aloev, A.N.Bob, G.E.Zaikov, O.V.Stoyanov, K.S.Abzaldinov // Вестник Казанского технологического университета. - 2012. - Т. 15. - № 21. - С. 58-60.
8. Жирикова, З.М. Структурная релаксация в нанокompозитах полипропилен/углеродные нанотрубки [текст] / Г.Е.Заиков, Т.Р.Дебердеев, Н.В.Улитин, О.В.Стойанов, З.М.Жирикова, Г.В.Козлов, В.З.Алоев // Вестник Казанского технологического университета. - 2012. - № 5. - С. 64-67.
9. Жирикова, З.М. Исследование свойств нанокompозитов на основе полипропилена и углеродных нанотрубок [текст] / З.М.Жирикова, Г.В.Козлов, В.З.Алоев, Г.Е.Заиков // Конструкции из композиционных материалов. - 2013. - Вып. 1(129). - С. 61-64.
10. Жирикова, З.М. Прогнозирование степени усиления для нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки [текст] / З.М.Жирикова, Г.В.Козлов, В.З.Алоев // Пластические массы. - 2013. - № 7. - С. 29-31.

Публикации в рецензируемых журналах, сборниках и материалах конференций в России

11. Жирикова, З.М. Синергетика формирования структуры и свойства нанокompозитов полипропилен/углеродные нанотрубки [текст] / Г.В.Козлов, З.М.Жирикова, В.З.Алоев // Нанотехнологии: наука и производство. - 2011. - № 6(15). - С. 50-56.

12. Жирикова, З.М. Геометрия углеродных нанотрубок в полимерных нанокompозитах [текст] / 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.

13. Жирикова, З.М. Прогнозирование усиления нанокompозитов полидиметилсилоксан/углеродные нанотрубки [текст] / З.М.Жирикова, Г.В.Козлов, В.З.Алоев // Международная научно-практическая конференция «Эффективные строительные конструкции: теория и практика». - Пенза: 2011. - С. 46-48.

14. Жирикова, З.М. Межфазная адгезия в полимерных нанокompозитах, наполненных углеродными нанотрубками (нановолкнами) [текст] / З.М.Жирикова, Г.В.Козлов, В.З.Алоев // XV Международная научно-практическая конференция «Современные технологии в машиностроении». - Пенза: 2011. - С. 74-76.

15. Жирикова, З.М. Усиление эпоксиполимеров малыми содержаниями углеродных нанотрубок [текст] / З.М.Жирикова, Г.В.Козлов, Х.Ш.Яхьяева, В.З.Алоев // «Композиционные материалы в промышленности» Материалы Тридцать второй ежегодной международной конференции. - Киев: 2012. - С. 203-208.

16. Жирикова, З.М. Возможности реализации потенциала углеродных нанотрубок в полимерных нанокompозитах [текст] / З.М.Жирикова, Г.В.Козлов, В.З.Алоев // «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы». Труды международного междисциплинарного симпозиума. - Нальчик – пос. Лоо: 2012. - С. 72-74

17. Жирикова, З.М. Кинетика кристаллизации нанокompозитов полипропилен – углеродные нанотрубки: фрактальная модель [текст] / З.М.Жирикова, Г.В.Козлов, В.З.Алоев // Наноинженерия. - 2012. - № 3(9). - С. 19-22.

18. Жирикова, З.М. Описание процесса текучести для нанокompозитов полипропилен/углеродные нанотрубки в рамках дробных производных [текст] / З.М.Жирикова, Г.В.Козлов, В.З.Алоев // Известия КБГАУ им. В.М. Кокова. - 2013. - № 1. - С. 148-152.

19. Жирикова, З.М. Возможности реализации потенциала углеродных нанотрубок в полимерных нанокompозитах [текст] / З.М.Жирикова, Г.В.Козлов, В.З.Алоев // Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы. [Электронный журнал]. - 2014. - № 1. - С. 1-4.

20. Жирикова, З.М. Перспективы реализации потенциала углеродных нанотрубок в электронике [текст] / В.З.Алоев, З.М.Жирикова И.В.Шомахов // Материалы IV Межвузовской научно-практической конференции сотрудников,

студентов и магистрантов аграрных вузов Северо-Кавказского федерального Округа. - Нальчик: 2015. - С. 8-11.

21. Жирикова, З.М Исследование ударной вязкости полимерных наноком-
позитов [текст] / З.М.Жирикова, В.З.Алоев // Материалы V Всероссийской кон-
ференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективные иннова-
ционные проекты молодых ученых». - Нальчик: 2015. - С. 35-39.

22. Жирикова, З.М Влияние параметров углеродных нанотрубок на струк-
туру и свойства полимерных нанокомпозитов [текст] // З.М.Жирикова,
В.З.Алоев // Материалы XII Международной научно-практической конферен-
ции «Новые полимерные композиционные материалы». – Нальчик: 2016. - С.
119-128.

Публикации в зарубежных журналах, изданиях и материалах Конференций

23. Zhirikova, Z.M. The fractal model of nanocomposites polypropylene/carbon
nanotubes melt viscosity [текст] / G.V.Kozlov, Z.M.Zhirikova, V.Z.Aloev,
G.E.Zaikov // Polymer Research Journal. Nova Science Publishers. - 2012. - V. 6. -
№ 3. - P. 267-273.

24. Zhirikova, Z.M. Prediction of reinforcement degree for nanocomposites po-
lymer/carbon nanotubes [текст] / Z.M.Zhirikova, G.V.Kozlov, V.Z.Aloev // 6 The
International Conference on Times of Polymers (TOP) and Composites. - Italy. -
2012. - P. 335-337.

25. Zhirikova, Z.M. The fractal model of nanocomposites polypropylene/carbon
nanotubes melt viscosity [текст] / G.V.Kozlov, Z.M.Zhirikova, V.Z.Aloev,
G.E.Zaikov // Polymers Research Journal. - 2012. - V. 6. № 3. - P. 267-273.

26. Zhirikova, Z.M. Feature of nanocomposites polypropylene/taunite rein-
forcement mechanism [текст] / Z.M.Zhirikova, G.V.Kozlov, V.Z.Aloev, G.E.Zaikov
// In: Organic Chemistry, Biochemistry, Biotechnology and Renewable Resources.
Research and Development. Editors: G.E. Zaikov, O.V. Stoyanov, E.L. Pekhtasheva.
- New York: 2013. - V.2. - P. 209-216.

27. Zhirikova, Z.M. The Influence of Ultrasound Processing on the Structure of
Carbon Nanotubes in Polymer Nanocomposites [текст] / G.V.Kozlov,
Z.M.Zhirikova, V.Z.Aloev, G.E.Zaikov // Advances in Sustainable Petroleum Engi-
neering Science. - 2013. - V. 5. - № 1. P. 43-48.

28. Zhirikova, Z.M. Prediction of reinforcement degree for nanocomposites po-
lymer/carbon nanotubes [текст] / Z.M.Zhirikova, G.V.Kozlov, V.Z.Aloev // Polymer
for advanced technologies. Processing, characterization and applications. Editors:
G.E. Zaikov, L.I. Bazyljak, J.N. Aneli. New York: 2013. - P. 175-178.

29. Zhirikova, Z.M. Geometry and Reinforcement Degree of Carbon Nanotubes
in Polymer Nanocomposites [текст] / Z.M.Zhirikova, V.Z.Aloev, G.V.Kozlov,
G.E.Zaikov // In book: The Science and Engineering of Sustainable Petroleum. Edi-
tor: Rafiq Islam. - New York: Nova Science Publishers, Inc., 2013. - Chapter 13. - P.
115-121.

30. Zhirikova, Z.M. A Study on Carbon Nanotubes Structure In Polymer Nanocomposites [текст] / Z.M.Zhirikova, V.Z.Aloev, G.V.Kozlov, G.E.Zaikov // In book: Key Engineering Materials. Current State of the Art on Novel Materials. - Editors: D. Balköse, D. Horak, L. Šoltés. - Toronto: Apple Academic Press, Inc., 2014. - V. I. - Chapter 29. - P. 478-484.

31. Zhirikova, Z.M. Carbon nanotubes geometry and reinforcement degree of polymer nanocomposites [текст] / Z.M.Zhirikova, V.Z.Aloev, G.V.Kozlov, G.E.Zaikov // Journal of Balkan Tribological Association. - 2014. - V. 20. - № 2. - P. 250-255.

32. Zhirikova, Z.M. The ultrasound processing influence on carbon nanotubes structure in polymer nanocomposites [текст] / G.V.Kozlov, Z.M.Zhirikova, V.Z.Aloev, G.E.Zaikov // Chemistry & chemical technology. - 2014. - V. 8. № 1. P. 57-59.

Подписано в печать 18.04.2017 г.
Гарнитура Таймс. Печать трафаретная. Формат 60×84 ¹/₁₆.
Бумага писчая. Усл. п. л. 1,16. Тираж 100.

Типография ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский
государственный аграрный университет
им. В.М. Кокова»

360030, г. Нальчик, пр. Ленина, 1в