

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 – 2018

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: **Баженов Сергей Леонидович**,
доктор физико-математических наук, профессор, ФГБУН «Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН», ведущий научный сотрудник

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

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Донской государственный технический университет»

Защита диссертации состоится «15» ноября 2018 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>). Отзывы на автореферат просим направлять по адресу: 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173, КБГУ, ученому секретарю диссертационного совета Д 212.076.09 (e-mail: i_dolbin@mail.ru)

Автореферат разослан «___» _____ 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,

Долбин И.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 это 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- нанонаполнитель с использованием современных физических представлений;
- предсказание 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- нанонаполнителя 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 процес-

са агрегации 1D- нанонаполнителя. 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 содержаний нанонаполнителя. Предложен способ контроля вязкости расплава нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки вариацией структуры нанонаполнителя, что позволяет применение для их получения стандартного оборудования, предназначенного для переработки полимеров.

Методы диссертационного исследования. С целью получения количественных соотношениях между молекулярными показателями, надмолекулярными характеристиками и свойствами нанокомпозитов 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:

- 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 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 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 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).

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 156 страницах машинописного текста, содержит 60 рисунков и 9 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 (нановолокна).

Во **второй главе** дано краткое описание полимеров, используемых в качестве полимерной матрицы, и углеродных нанотрубок (нановолокон), 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

(нановолокон) и межфазная адгезия, которая тесно связана с процессом формирования межфазных областей в указанных нанокompозитах.

Высокая степень анизотропии углеродных нанотрубок (УНТ) и нановолокон (УНВ) (для исследуемых нанопополнителей отношение их длины L_n к диаметру 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 заполнения 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 нанокompозите 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 нанокompозитов полимер/УНТ модифицированное правило смесей, которое в первоначальном варианте дает верхнее предельное значение модуля упругости нанокompозитов:

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

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

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 $E_{жг} = b_p E_{унт} = 10 \div 52$ ГПа при условии $E_{унт} = 1000$ ГПа. Отметим, что приведенные выше значения $E_{жг}$ 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 нанокompозитов полимер/УНТ, для которых модули упругости полимерной матрицы и нанопополнителя различаются на три порядка. Снижение модуля упругости $E_{жг}$ жгутов УНТ по сравнению с отдельной УНТ на два порядка приближает нанокompозит 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 $D_{жг}$ можно рассчитать с помощью уравнения:

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

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:

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

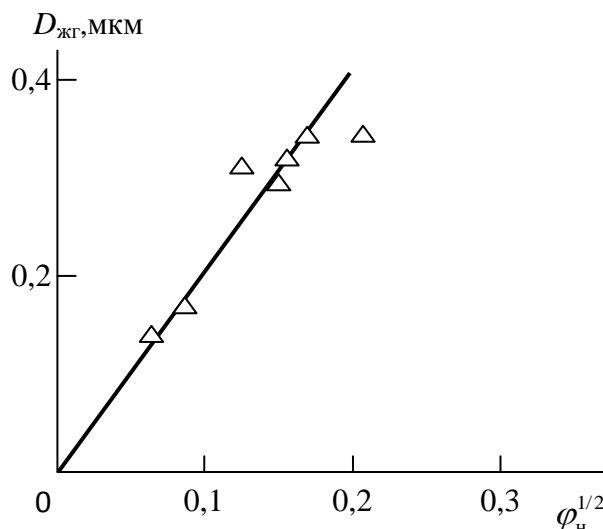


Рис. 1. Взаимосвязь поперечного размера жгута углеродных нанотрубок $D_{\text{жг}}$ и объемной концентрации УНТ $\varphi_{\text{н}}$ для нанокомпозитов ПП/УНТ

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.

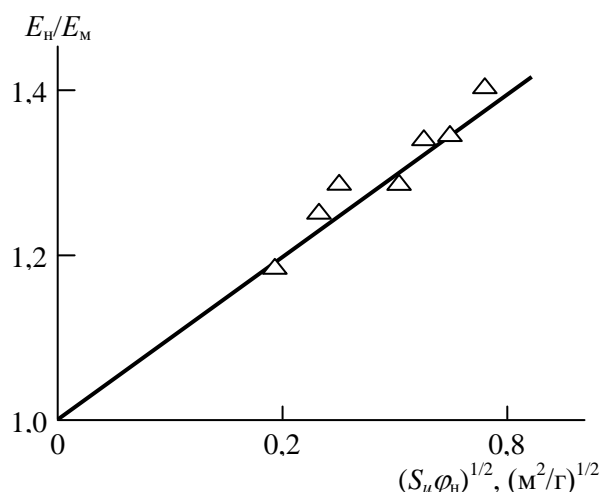


Рис. 2. Зависимость степени усиления $E_{н}/E_{м}$ от комплексного параметра $(S_{и}\varphi_{н})^{1/2}$ для нанокомпозитов в полипропилен/УНТ

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 $E_{н}/E_{м}$ от величины комплексного параметра $W_{н}^{1/4}l_{ст}$ для нанокомпозитов на основе полипропилена (ПП): ПП/УНТ и ПП/УНВ.

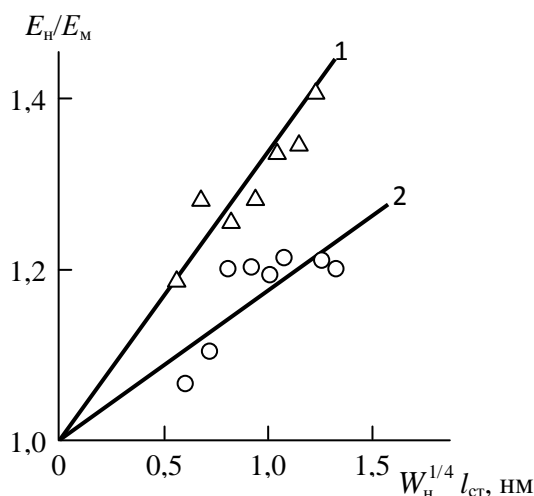


Рис. 3. Корреляция относительного модуля упругости $E_{н}/E_{м}$ и комплексного параметра $W_{н}^{1/4}l_{ст}$ для нанокомпозитов на основе ПП, наполненных УНТ(1) и УНВ(2)

Как можно видеть, для обоих нанокompозитов получены линейные зависимости $E_H/E_M (W_H^{1/4}l_{ст})$, где $l_{ст}$ – длина статического сегмента полимерной цепи матрицы нанокompозита, но наклон указанной зависимости для нанокompозитов 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 нанокompозитов 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 нанокompозитов 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 нанокompозитов ПП/УНТ и ПП/УНВ.

Поскольку уравнения, аналогичные формуле (7), получены и для других классов полимерных нанокompозитов, 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 нанокompозитов 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.

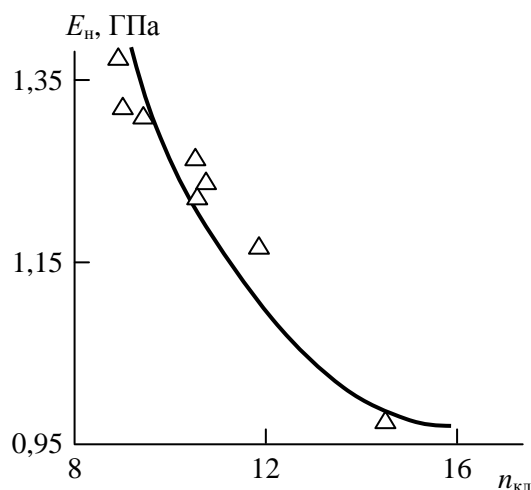


Рис. 4. Зависимость модуля упругости E_n от числа статических сегментов в одном нанокластере $n_{кл}$ для нанокомпозитов ПП/УНТ

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.

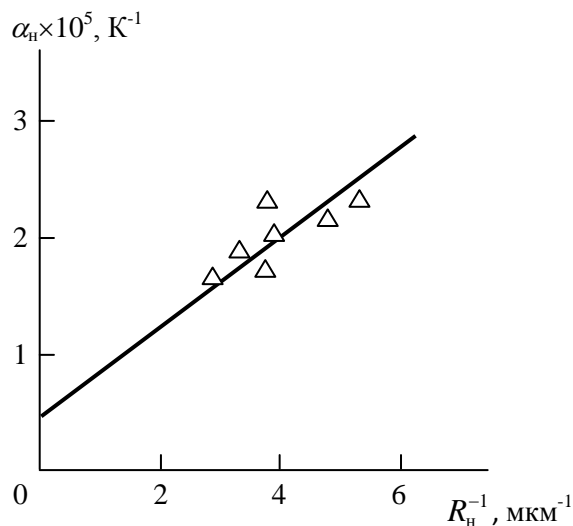


Рис. 5. Корреляция линейного коэффициента теплового расширения α_n и обратной величины радиуса кольцеподобных формирований углеродных нанотрубок R_n для исследуемых наноматериалов

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.

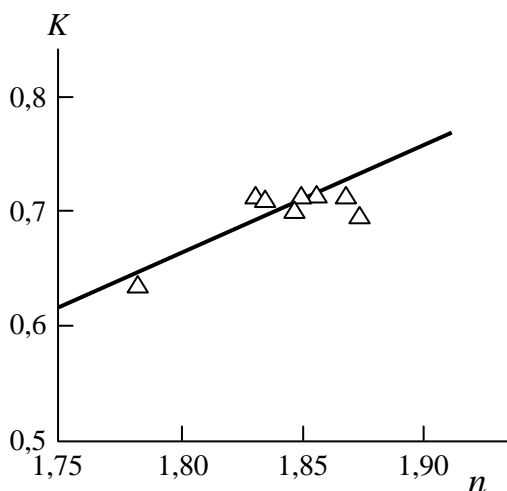


Рис. 6. Корреляция уровня кристалличности K экспоненты Колмагорова–Аврами n для наноматериалов ПП/УНТ

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.

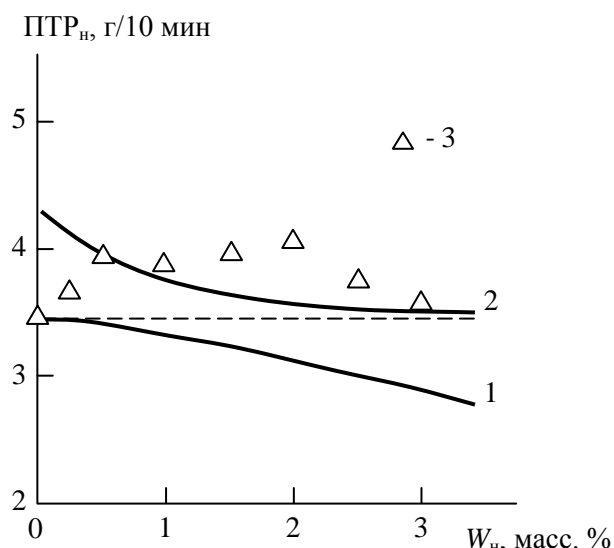


Рис. 7. Зависимость показателя текучести расплава ПТР_н от массовой концентрации углеродных нанотрубок W_н для исследуемых нанокомпозитов. 1 - расчет согласно микромеханическим моделям; 2 – расчет согласно уравнению (18); 3 – экспериментальные данные

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).

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 $d_n^{\text{эф}}$), 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 заполнения φ_n^{max} , определяющая в конечном счете предельную степень усиления нанокомпозита $\left(\frac{E_n}{E_m}\right)^{\text{max}}$.

Заключение

В диссертации проведено комплексное теоретическое исследование структуры, свойств и перспектив применения нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки (нано волокна) с использованием современных экс-

периментальных методик и физических концепций с учетом специфики этого класса наноматериалов. Установлены предельно достижимые механические характеристики рассматриваемых нанокомпозитов и определена область концентраций углеродных нанотрубок, в которой возможно их эффективное диспергирование под действием ультразвука. Несомненное практическое значение имеет предложенная скейлинговая модель для прогнозирования степени усиления нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки, позволяющая прогнозировать их текущий модуль упругости.

На основании проведенных исследований и полученных результатов можно сделать следующие 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 нанокомпозитов, наполненных углеродными нанотрубками, их предел текучести определяется двумя основными ха-

раактеристиками: состоянием структуры полимерной матрицы, которое характеризуется с помощью фрактальной размерности, и жесткостью нанокомпозита. Показано, что реологические свойства (вязкость расплава) исследуемых нанокомпозитов 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 нанокомпозитов) именно она определяет величину отношения микротвердости и предела текучести.

6. Показано, что в случае полимерных нанокомпозитов, 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 нанокомпозитах.

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 нанокомпозитов 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 нанокомпозитов, 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. Нанокомпозит – полимер/углеродные нанотрубки: прогнозирование степени усиления [текст] / З.М.Жирикова, Г.В.Козлов, В.З.Алоев // Наноиндустрия. - 2012. - № 3. - С. 38-41.
5. Жирикова, З.М. Зависимость степени усиления полимерных нанокомпозитов от геометрии углеродных нанотрубок (нановолокон) [текст] З.М.Жирикова, Г.В.Козлов, В.З.Алоев // Нано- и микросистемная техника. - 2012. - № 5. - С. 5-7.
6. Zhirikova, Z.M. The crystallization kinetics of nanocomposites polypropylene/carbon nanotubes: fractal model [текст] / G.V.Kozlov, Z.M.Zhirikova,

- V.Z.Aloev, A.H.Bob, G.E.Zaikov, O.V.Stoyanov, K.S. Abzaldinov // Вестник Казанского технологического университета. - 2012. - Т. 15. - № 21. - С. 58-60.
7. 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.
8. 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.
9. 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.
10. Жирикова, З.М. Влияние углеродных наноструктур на ударную вязкость полимерных нанокompозитов [текст] / З.М.Жирикова // Известия КБГУ. – 2017. – Т. VII, № 2, С. 33-36.
11. Жирикова, З.М. Особенности механизма усиления полимерных композитов углеродными нанотрубками [текст] / З.М.Жирикова // Известия КБГУ. – 2017. – Т. VII, № 2, С. 37-41.

Публикации в рецензируемых журналах, сборниках и материалах конференций в России

12. 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.
13. 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.
14. 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.
15. 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.
16. 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.
17. 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.

Публикации в зарубежных журналах, изданиях и материалах Конференций

18. 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.

19. Zhirikova, Z.M. Prediction of reinforcement degree for nanocomposites polymer/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.

20. Zhirikova, Z.M. Feature of nanocomposites polypropylene/taunite reinforcement 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.

21. 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 Engineering Science. - 2013. - V. 5. - № 1. P. 43-48.

22. Zhirikova, Z.M. Prediction of reinforcement degree for nanocomposites polymer/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.

23. 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. Editor: Rafiq Islam. - New York: Nova Science Publishers, Inc., 2013. - Chapter 13. - P. 115-121.

24. 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.

25. 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.

26. 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.

