

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
ДАГЕСТАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

ДИБИРОВА КАМИЛЯ СОЛТАХАНОВНА
**НАНОСТРУКТУРЫ И СВОЙСТВА АМОРФНО-
КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ И НАНОКОМПОЗИТОВ НА ИХ
ОСНОВЕ**

02. 00. 06 – Высокомолекулярные соединения

Диссертация на соискание учёной степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук,
профессор Магомедов Г.М.

Махачкала – 2016

Оглавление

Введение	4
Глава 1. Обзор литературы	
1.1. Структура и свойства нанокompозитов полимер/органоглиνας аморфно-кристаллической матрицей	9
1.2. Кластерная модель структуры аморфного состояния полимеров	21
1.3. Фрактальный анализ полимерных сред	34
1.4. Моделирование полимеров как естественных нанокompозитов	47
Глава 2. Экспериментальная часть	
2.1. Объекты исследования	53
2.2. Методика приготовления нанокompозитов	54
2.3. Методика получения образцов	54
2.4. Методики проведения испытаний	56
2.4.1. Методика проведения испытаний на растяжение	56
2.4.2. Методика проведения испытаний на микротвёрдость по Шору	58
2.4.3. Методика измерения ударной вязкости по Шарли образцов с надрезом	60
2.5. Статистическая обработка экспериментальных данных	61
Глава 3. Структурные особенности аморфно-кристаллических полимеров и нанокompозитов на их основе	
3.1. Механизмы формирования нанокластеров в аморфной фазе полимеров	64
3.2. Формирование структуры аморфно-кристаллических полимеров и нанокompозитов полимер/органоглина на их основе	70

3.3.	Взаимосвязь структурных уровней для нанокомпозитов полимер/органоглина с аморфно-кристаллической матрицей	86
3.4.	Аморфно-кристаллические полимеры как естественные нанокомпозиты: межфазная адгезия	92
Глава 4.	Усиление аморфно-кристаллических полимеров и нанокомпозитов полимер/органоглина на их основе	99
Глава 5.	Механические свойства аморфно-кристаллических полимеров и нанокомпозитов полимер/органоглина на их основе	
5.1.	Предел текучести	127
5.2.	Поведение нанокомпозитов полимер/органоглина с аморфно-кристаллической матрицей в ударных испытаниях	133
5.3.	Структурный анализ микротвёрдости аморфно-кристаллических полимеров	136
	Заключение	142
	Литература	144

Введение

Актуальность проблемы. По масштабу промышленного производства и широте областей применения (плёнки и волокна, электроизоляционные покрытия, литьевые изделия и т.д.) полиолефины не имеют равных себе среди термопластичных полимеров. Этот класс полимеров, включающий полиэтилены, полипропилен и ряд других полимеров, является в настоящее время самым крупнотоннажным из промышленно выпускаемых полимеров. Это объясняется постоянным улучшением физических и механических свойств этих полимеров и появлением новых материалов на их основе в результате непрерывного совершенствования технологии производства и переработки полиолефинов. Благодаря хорошей перерабатываемости, низкой плотности, диэлектрическим свойствам, достаточно высокой прочности, экологичности и низкой стоимости полиолефины широко применяются в различных областях промышленности.

Однако, для прогнозируемого улучшения свойств как аморфно-кристаллических полимеров, к которым относятся полиолефины, так и нанокompозитов на их основе необходима количественная структурная модель этих материалов и знание соотношений структура - свойства. Решение этой задачи позволяет целенаправленно изменять свойства указанных материалов и определять их предельные характеристики. Одним из способов решения этой проблемы является представление структуры аморфно-кристаллических полимеров (и соответствующих матриц нанокompозитов) как наносистемы, поскольку все основные структурные элементы полимеров (макромолекулярные клубки, кристаллиты и т.п.) имеют размеры нанометрового масштаба. В настоящее время основное внимание при описании структуры аморфно-кристаллических полимеров уделяется кристаллической фазе, а роль некристаллических областей недооценивается. Кроме того, для нанокompозитов на основе аморфно-кристаллических полимеров важной проблемой является роль полимерной матрицы в формировании свойств этих

наноматериалов. Всё вышесказанное однозначно указывает на необходимость дальнейшего исследования структуры и свойств аморфно-кристаллических полимеров и нанокомпозитов на их основе в рамках современных физических моделей.

Цель и задачи работы. Целью диссертационной работы является изучение влияния структуры на свойства аморфно-кристаллических полиолефинов как наносистемы и её модификации при введении нанонаполнителя. В соответствии с поставленной целью было необходимо решить следующие задачи:

- определение роли кристаллической фазы и её морфологии в формировании структуры аморфно-кристаллических полимеров как целого;
- количественное обоснование моделирования аморфно-кристаллических полимеров как наносистемы (естественных нанокомпозитов);
- выяснение роли аморфно-кристаллической полимерной матрицы в формировании свойств нанокомпозитов полимер/органоглина;
- определение структурных факторов, влияющих на уровень межфазной адгезии в нанокомпозитах полимер/органоглина;
- вывод количественных соотношений для расчёта основных механических характеристик аморфно-кристаллических полимеров и нанокомпозитов на их основе.

Научная новизна. Впервые предложена количественная модель, трактующая аморфно-кристаллические полимеры как наносистемы (гибридные естественные нанокомпозиты), в которых роль нанонаполнителя играют области локального порядка (нанокластеры), концентрирующиеся в некристаллических областях, и пластинчатые кристаллиты. Показано, что кристаллическая фаза является аналогом фрактальной решётки, которая определяет структуру и свойства всего, аморфно-кристаллического полимера

(полимерной матрицы нанокомпозита). Обнаружено, что свойства нанокомпозитов полимер/органоглина контролируются структурой полимерной матрицы, модифицированной введением нанонаполнителя. Уровень межфазной адгезии полимерная матрица – поверхность нанонаполнителя определяется двумя факторами: натяжением аморфных цепей, которое реализуется в процессе кристаллизации полимера и физическим и/или химическим взаимодействием на межфазной границе. С использованием современных физических концепций (теория перколяции, кластерная модель структуры аморфного состояния полимеров, фрактальный анализ) получен ряд количественных соотношений структура – свойства для рассматриваемых наноматериалов.

Практическая значимость. Полученные количественные соотношения структура – свойства позволяют прогнозировать механические характеристики аморфно-кристаллических полимеров и нанокомпозитов на их основе. Обнаруженная критическая роль кристаллической морфологии в формировании свойств рассматриваемых материалов позволяет целенаправленно изменять их в нужном направлении. Трактовка аморфно-кристаллических полимеров как естественных нанокомпозитов дает возможность учёта изменения свойств некристаллических областей и видоизменения кристаллической фазы в процессе деформирования, которые критическим образом влияют на свойства рассматриваемых полимерных материалов.

Методы диссертационного исследования. Для установления связи структура-свойства аморфно-кристаллических полимеров и нанокомпозитов на их основе использованы методы фрактального анализа, теория перколяции, кластерная модель структуры аморфного состояния полимеров. Соотношение структура-свойства были получены с использованием широко распространенных методов исследования полимерных материалов: квазистатический метод на одноосное растяжение, микротвердость по методу

Шору, ударная вязкость по методу Шарпи. Статистическая обработка данных проведена нахождением ошибок репрезентативности.

На защиту выносятся следующие основные положения:

- фрактальная модель формирования структуры аморфно-кристаллических полимеров, трактующая кристаллическую фазу как аналог фрактальной решётки;

- представление полимерной матрицы нанокомпозитов как структурной компоненты, формирующей свойства этих наноматериалов;

- трактовка аморфно-кристаллических полимеров как естественных нанокомпозитов;

- количественные соотношения структура – свойства, полученные в рамках фрактального анализа и теории перколяции;

- структурная модель межфазной адгезии.

Обоснованность и достоверность результатов исследования определяется хорошей согласованностью теоретических данных с экспериментальными.

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.

Апробация работы. Основные результаты работы были доложены на: IV Международной научно-практической конференции «Молодые учёные в решении актуальных проблем науки» (Владикавказ, 2013); 33-й Международной конференции «Композиционные материалы в промышленности» (Киев, 2013); IX, X, XI, XII Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы»

(Нальчик, 2013, 2014, 2015, 2016); Международном междисциплинарном симпозиуме «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы» (Ростов-на-Дону, 2013); V Международной конференции «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов, DFMN-2013» (Москва, 2013); Всероссийской научно-технической конференции «Новые химические технологии, защитные и специальные покрытия: производство и применение» (Пенза, 2013).

Публикация результатов. По теме диссертации опубликовано 22 статей, в том числе 6 статей в журналах, рекомендованных ВАК РФ, и 8 докладов в сборниках Международных и Всероссийской конференций.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, трёх глав собственных исследований, выводов и списка использованной литературы (150 наименований). Работа изложена на 160 страницах, содержит 50 рисунков и 5 таблиц.

Глава 1. Обзор литературы

В настоящей главе будет дан критический обзор отечественных и зарубежных научных источников, посвящённых основным теоретическим и прикладным проблемам, рассматриваемым в настоящей диссертации.

1.1. Структура и свойства нанокompозитов полимер/органоглина с аморфно-кристаллической матрицей.

Впервые в патентной литературе исследование нанокompозита полимер/органоглина появилось в 1950г. [1]. Первое упоминание о повышенной термической стабильности полимерных нанокompозитов, наполненных органоглиной, появилось в 1961г., когда Блюмштейн [2] продемонстрировал полимеризацию виниловых мономеров, интеркалированных между пластинами монтмориллонита. Была исследована термостабильность нанокompозитов на основе ПММА. Блюмштейн обнаружил, что интеркалированный между слоями монтмориллонита ПММА проявляет более высокую термостабильность в условиях, при которых должна происходить полная деструкция полимера ($488K$ в атмосфере азота в течении 48 час). Результаты термогравиметрического анализа продемонстрировали, что интеркаляция ПММА между пластинами монтмориллонита повышает начало его термодеструкции на $40-50 K$ по сравнению со стандартными образцами. В работе [3] этот эффект был объяснен повышением количества макромолекул, имеющих концевые двойные связи. Ещё одним предположением являются ограничения, которые налагаются на молекулярную подвижность полимера в ограниченном объеме между пластинами монтмориллонита.

Ещё в 1974г. было сделано предположение, что очень высокое аспектное отношение и толщина, сравнимая с размерным масштабом полимерной макромолекулы, делают пластинчатую (плоскую) структуру глины нанонаполнителем, близким к идеальному [3]. Впервые нанокompозиты полимер/органоглина на основе нейлона-6 для промышленного применения

были получены в Японии в 1993 году (фирма Тойота) [4-6]. В этих нанокompозитах увеличение жесткости и прочности в два раза было достигнуто при малом (менее 4,5 масс. %) содержании органоглины и сопровождалось значительным повышением теплостойкости по сравнению с исходным матричным полимером примерно на 80 К [4, 5]. Последующие исследования продемонстрировали существенное улучшение и других физико-химических свойств нанокompозитов полимер/органоглина [1, 3]. Органоглины (в частности, монтмориллонит) могут формировать в полимерной матрице отдельные очень тонкие пластины при использовании разных типов обработки [7]. Если же органоглина формирует в полимерной матрице агрегаты из нескольких таких пластин, то их называют «пачки» или «тактоиды» (рис. 1.1). Разделение указанных пластин на несколько нанометров проникающим между ними некоторым количеством полимера принято называть эффектом интеркаляции. Полное расслоение пластин органоглины (эсфолиация) реализуется при расстоянии между ними примерно 8-10 нм. При использовании рентгеновских исследований органоглины это расстояние называют межслоевым интервалом d_{001} . Хорошо расслоенный и диспергированный наноуполнитель включает отдельные пластины органоглины, однородно распределенные в полимерной матрице. Указанные случаи схематически показаны на рис. 1.1, а электронные микрофотографии интеркалированного и эсфолиированного Na^+ - монтмориллонита приведены на рис. 1.2.



Рис. 1.1. Схематическая иллюстрация терминологии, применяемой при описании структуры нанокомпозитов полимер/органоглина [7].

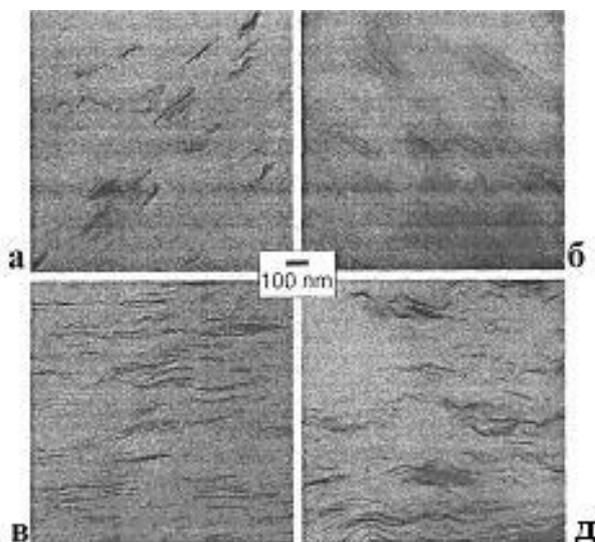


Рис. 1.2. Электронные микрофотографии нанокомпозита полибутилтерефталат/монтмориллонит, иллюстрирующие эсфолированную (а) и интеркалированную (б, в, д) структуру органоглины. Увеличение 30000 х [8].

В настоящее время для получения нанокомпозитов полимер/органоглина использовано большое число полимеров разных классов, в том числе и аморфно-кристаллических: полиэтилены [9,10], полипропилен [11], полибутилентерефталат [8, 12], полиэтилентерефталат [13], полиамиды [7, 14], поликарбонат [15, 16], полиимиды [17-23], термотропный жидкокристаллический полиэфир [24], а также эпоксидный полимер [25, 26] и каучуки [27, 28]. Для получения интеркалированных нанокомпозитов разработан ряд методик: смешивание в расплаве, полимеризация *insitu*, интеркаляция в растворе, золь-гель процесс и прививка мономера/полимера на пластину силиката [12], из которых наиболее широко используются первые два метода.

Следует обратить особое внимание на основные проблемы усиления нанокомпозитов полимер/органоглина, которые являются типичными многофазными системами. Для указанных систем основной проблемой их усиления является межфазная адгезия полимерная матрица - нанонаполнитель [29, 30]. Авторы [31] продемонстрировали, что высокий уровень этого показателя определяет усиление нанокомпозита, а его низкий уровень – исчезновение эффекта усиления, когда модуль упругости нанокомпозита снижается ниже этого показателя для исходного полимера, формирующего его матрицу. Это обстоятельство обусловлено уровнем переноса приложенного механического напряжения от полимерной матрицы к нанонаполнителю. Очень важным и специфическим для полимерных нанокомпозитов фактором является образование межфазных областей на границе раздела полимерная матрица - нанонаполнитель. В дальнейшем мы будем называть межфазной областью слой полимера между поверхностью нанонаполнителя и объемной полимерной матрицей, в котором структура отличается от структуры последней, что обусловлено воздействием нанонаполнителя. Изменение структуры полимера в межфазных областях определяется изменением конформации макромолекул в них от конформации макромолекулярного клубка в свободном состоянии к

более вытянутой на поверхности плоскостных частиц органоглины. Такое изменение структуры межфазных областей за счет сильных взаимодействий с поверхностью органоглины было доказано компьютерным моделированием по методу молекулярной динамики (рис. 1.3) [14]. Однако, достаточно очевидно, что подобная «вытяжка» может быть реализована только за счёт достаточно сильных взаимодействий поверхность нанонаполнителя – полимерная матрица, т.е., за счёт достаточно высокого уровня адгезии на межфазной границе, поскольку отсутствие адгезии приведёт к одинаковой для межфазного слоя и объемной полимерной матрицы конформации полимерной цепи и это означает, что межфазный слой не формируется. Как известно, полимерные композиты, включая нанокомпозиты, имеют достаточно сложную структуру. Это обстоятельство определяет большое число факторов, влияющих на их свойства, которые условно делятся на три основные группы: структурные характеристики исходного матричного полимера и нанонаполнителя и факторы, определяемые их взаимодействием (межфазная адгезия, перенос приложенного механического напряжения и т.п.). Основными характеристиками нанонаполнителя следует считать структуру его поверхности, склонность к агрегации, а также уровень анизотропии его частиц. Что касается полимерной матрицы, то для нее основной характеристикой является жесткость ее макромолекул, что типично для любого полимерного материала.

К настоящему времени накоплен большой объем литературных данных, что дает возможность получить общие выводы относительно воздействия этих факторов на свойства рассматриваемых нанокомпозитов. Сейчас считается, что межслоевой интервал d_{001} или расстояние между отдельными пластинами органоглины, который можно определить с помощью рентгеноструктурного анализа, является одним из наиболее важных структурных показателей нанокомпозита. О влиянии показателя d_{001} существуют два противоположных мнения. По мнению одних авторов (например, [9]) интеркалированная структура органоглины в полимерных нанокомпозитах является оптимальной.

Другие авторы [25] полагают, что увеличение межслоевого интервала оказывает положительное влияние на свойства нанокompозитов и эсфолиированная структура органоглины является идеальной. Следует заметить, что процесс повышения межслоевого интервала с практической точки зрения является достаточно трудоемким, особенно при больших содержаниях органоглины.

Попытки получения прямой корреляции параметра d_{001} и степени усиления нанокompозитов привели к противоречивым результатам. С одной стороны, в работе [15] наблюдался примерно линейный рост модуля упругости нанокompозитов с интеркалированной структурой органоглины по мере роста межслоевого интервала для нанокompозитов на основе поликарбоната, тогда как другие авторы [26] получили противоположную корреляцию этих параметров. В связи с этим авторы [3] построили зависимость E_n/E_m , где E_n и E_m – модули упругости нанокompозита и матричного полимера, соответственно (отношение E_n/E_m принято называть степенью усиления нанокompозита), для четырёх нанокompозитов полимер/ Na^+ -монтмориллонит на основе эпоксидного полимера [26], полиэтилентерефталата [13] и полиамида-6 [34], из которых первый нанокompозит имеет эсфолиированную структуру, а три остальных – интеркалированную, для двух концентраций нанонаполнителя (2 и 5 мас.%), который показан на рис. 1.4.

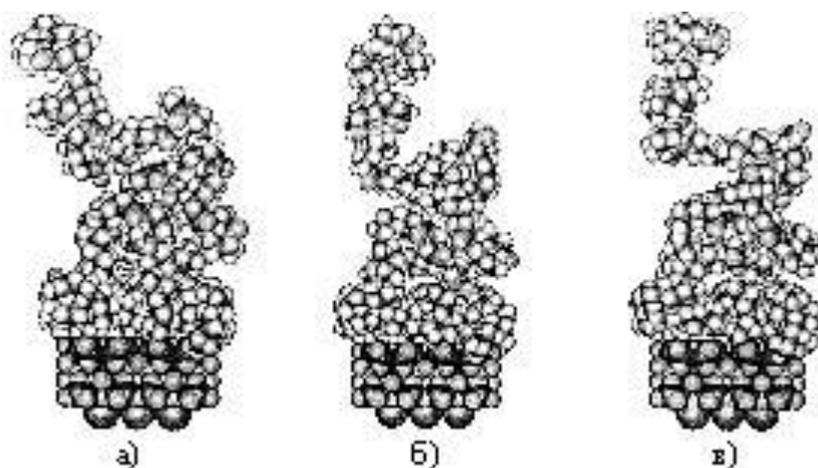


Рис. 1.3. Схема компьютерного моделирования межфазных областей на границе полимер - органоглина, соответствующая временам их формирования: (а) 0 пс, (б) 100 пс и (в) 250 пс. Данные этой схемы предполагают более плотную упаковку макромолекул на дистанции толщины пластины органоглины, т.е. ~ 1 нм [14].

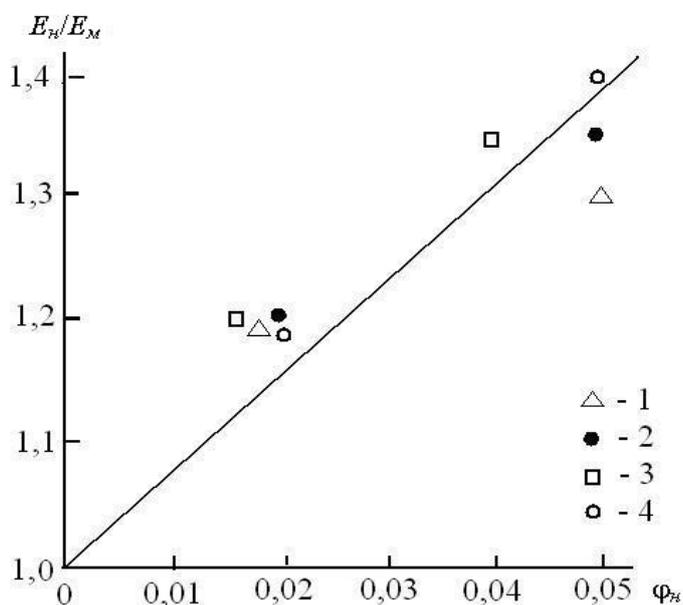


Рис. 1.4. Зависимость степени усиления E_n/E_m от объёмного содержания монтмориллонита ϕ_n для нанокompозитов полимер/органоглина на основе эпоксидного полимера (1), полиэтилтерефталата (2), полилактонной кислоты (3) и полиамида-6 (4) [3].

Из приведенных данных следует, что все полученные результаты можно аппроксимировать одной линейной корреляцией. Это предполагает, что для рассматриваемых нанокompозитов корреляция между степенью усиления и межслоевым интервалом отсутствует. Следовательно, выбор оптимального типа структуры органоглины или оптимального значения d_{001} остается нерешенным [3].

Для линейных полимеров результаты компьютерного моделирования предполагают [35], что величина d_{001} увеличивается по мере повышения полярности поверхностно-активного вещества и молекулярной массы исходного полимера. Также было обнаружено [15], что избыток поверхностно-активного вещества дает снижение межслоевого интервала, т.е. «схлопывание» отдельных пластин органоглины в силу термодеструкции полимерного материала между ними.

Было замечено [36, 37], что наилучшие результаты по упрочнению нанокompозитов со слоистыми нанонаполнителями получены для матриц, состоящих из жёсткоцепных полимеров. В работе [20] была получена предельная степень усиления $E_H/E_M \approx 3,7$ для нанокompозитов, где в качестве матричного полимера использован полиимид, при содержании органоглины всего 3 масс. %. Этот важный с практической точки зрения результат не имеет соответствующей теоретической трактовки, поскольку в работе [20] было дано только общее качественное объяснение. Указанное обстоятельство позволило авторам [36,37] предложить молекулярную модель усиления нанокompозитов полимер/органоглина, в которой степень усиления E_H/E_M является линейной функцией длины статистического сегмента, т.е., степени жёсткости цепи полимерной матрицы.

Для нанокompозитов полимер/органоглина на основе аморфно-кристаллических полимеров дополнительным важным фактором влияния на их модуль упругости является уровень натяжения аморфных цепей, реализуемого

в процессе кристаллизации, где повышение указанного уровня приводит к росту модуля упругости нанокомпозитов [36, 37].

Существует достаточно общий и также практически важный эффект, трактовка которого отсутствует в научной литературе. Неоднократно наблюдалось, что степень усиления нанокомпозитов с эластомерной матрицей (независимо от типа нанонаполнителя) существенно выше этого параметра для такого же нанокомпозита со стеклообразной матрицей. Наглядным примером реализации указанного эффекта являются нанокомпозиты эпоксиполимер/органоглина [26]. Для указанных нанокомпозитов с эластомерной матрицей при температуре выше температуры стеклования на 40K степень усиления достигает $\sim 3,8$, тогда как для этого же нанокомпозита со стеклообразной матрицей указанный параметр не превышает $\sim 1,65$ [26]. Аналогичная тенденция наблюдается и для нанокомпозитов с одним и тем же фазовым состоянием полимерной матрицы, но только за счет повышения температуры испытаний [22].

Известно [38], что в случае композитов с наполнителем микронных размеров (микрокомпозитов) агрегация частиц наполнителя является одним из наиболее важных факторов, во многом определяющим свойства этих полимерных материалов. В случае нанокомпозитов этот эффект выражен еще сильнее. В общем случае при содержании слоистых силикатов больше $3\div 5$ мас. % заметного (или, по крайней мере, соответствующего увеличению концентрации нанонаполнителя) улучшения свойств не происходит.

Далее необходимо оценить основные проблемы имеющихся в настоящее время теорий для трактовки и предсказания степени усиления нанокомпозитов полимер/органоглина. На сегодняшний день получено большое количество как исходных, так и модифицированных микромеханических моделей для описания степени усиления (или модуля упругости) композитов с дискретным наполнителем [39]. В общем случае микромеханические модели используют

такие начальные показатели как упругие константы полимерной матрицы и наполнителя, объёмную долю наполнителя φ_n , отношение размеров анизотропных частиц L/d_{nl} (где L – длина, d_{nl} – толщина пластины силиката, соответственно) и их ориентацию. Частицы нанонаполнителя и полимерная матрица предполагаются линейно упругими, и они могут рассматриваться как изотропные или поперечно изотропные [34]. Было отмечено, что из существующих моделей широко используемые уравнения Хальпина-Цая дали разумные оценки степени усиления, но модель Мори-Танаки даёт наилучшие результаты для наполнителей с большим отношением размеров частиц L/d_{nl} .

Модели для описания макроскопических свойств композитных материалов применяют понятия «частица» и «матрица». Общий пространственный объём композита чётко разделяется на «область частицы» и «область матрицы», как показано на рис. 1.5а; затем каждая область трактуется как гомогенный материал с определёнными упругими свойствами. Основанные на континуальной механике композитные модели оказались успешными в предсказании улучшенных механических свойств композитов с дискретным анизотропным наполнителем, где масштаб длины наполнителя порядка сотен микрон и более. Поэтому в последнее время некоторые из этих моделей стали применяться для оценки свойств полимерных нанокомпозитов [34]. Тем не менее, такие концепции как «частица» и «матрица», которые хорошо определены в обычных двухфазных композитах, более нельзя непосредственно применять к нанокомпозитам полимер/органоглина, что обусловлено иерархической морфологией нанометрового масштаба структуры частиц и окружающей их полимерной матрицы. Такие вопросы как правильное описание механического поведения наночастиц с толщиной атомного уровня, а также правильное преобразование весовой доли нанонаполнителя в объёмную, требуют тщательной трактовки для объяснения зависимости свойств композита от содержания и структуры наноглины. Кроме того, необходимо соответствующим образом учитывать поведение транскристаллизации

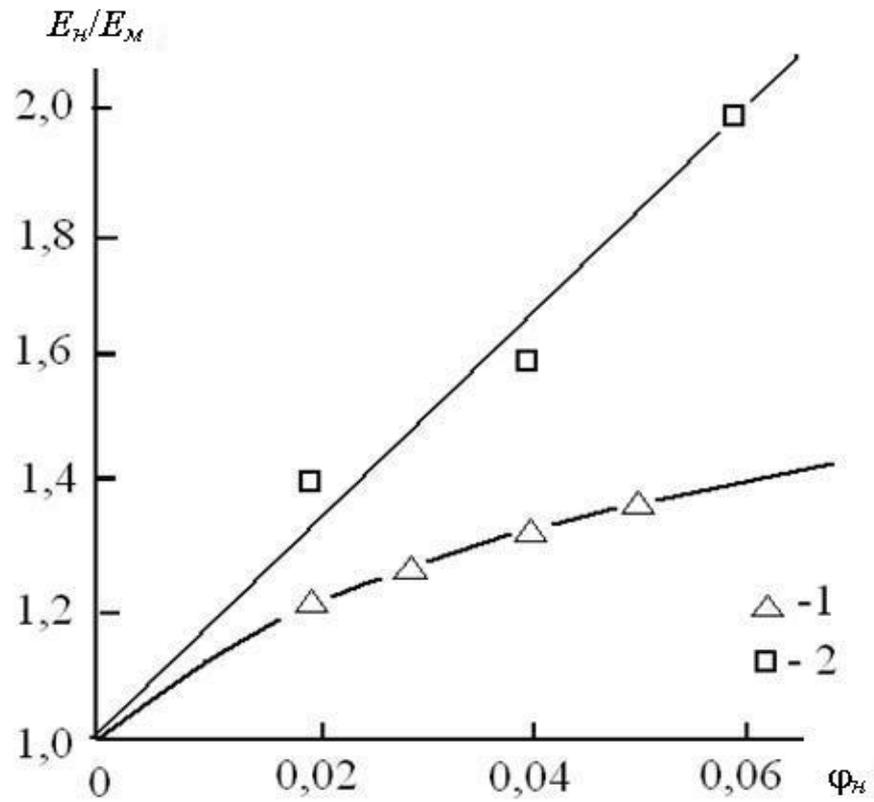


Рис. 1.5. Схематическое изображение областей «частицы» и «матрицы» в обычном композите (а) и нанокompозите (б). Штриховые линии на «б» указывают область пространства «эффективной частицы» [34].

аморфно-кристаллической матрицы для получения всестороннего объяснения усиления нанокompозитов аморфно-кристаллический полимер/органоглина [34].

Следовательно, ясно определённой «области частицы» в интеркалированных нанокompозитах полимер/органоглина не существует; слоевую структуру наноглины (отдельные силикатные слои, разделённые межслоевыми галереями) можно отчётливо идентифицировать на электронных микрофотографиях (см. рис. 1.2). Поэтому авторы [34] использовали идею «эффективной частицы», которая определена как хорошо идентифицированный объём пространства, занятый и силикатными слоями, и межслоевыми галереями, как показано на рис. 1.5б. В работе [34] особое внимание было уделено механическому описанию силикатных слоёв. «Эффективная частица» использована как базовый элемент в континуальных микромеханических моделях при оценке влияния содержания наноглины на общие макроскопические свойства нанокompозитов.

Для количественного анализа «эффективных частиц» применяются данные широкоугольной рентгенографии и электронной микроскопии. Полученные согласно им геометрические особенности вместе с оценкой жёсткости силикатной пластины, полученной согласно компьютерному моделированию молекулярной механики, дают основу для описания эффективных механических свойств частицы органоглины. Микромеханические модели (численные, а также аналитические), которые используют понятие «эффективной частицы силиката», применены для расчёта модуля упругости нанокompозитов полимер/органоглина на основе аморфных и аморфно-кристаллических полимеров, а также для расчёта их корреляции с характерными структурными показателями монтмориллонита, а также взаимосвязи с характеристиками нанонаполнителя и полимерной матрицы. В работе [34] был предложен метод компьютерного моделирования, объясняющий большое различие степени усиления нанокompозитов

полимер/органоглина с эластомерной матрицей, наблюдаемым для нанокомпозитов с аморфной и аморфно-кристаллической (стеклообразной) матрицей. Также в указанной работе предложена трактовка повышения модуля упругости нанокомпозитов с аморфно-кристаллической матрицей за счет воздействия транскристаллизованных слоев, но количественно влияние этого эффекта оказалось небольшим по сравнению с влиянием собственно частиц (агрегатов частиц) нанонаполнителя. Кроме того, был рассмотрен структурный переход нанонаполнителя от интеркалированного к эсфолированному состоянию. Моделирование показало небольшое повышение степени усиления при указанном переходе, хотя экспериментальные данные предполагают в этом случае достаточно резкий скачок.

1.2. Модели локального порядка аморфной полимерной структуры.

Одной из наиболее важных и проблемных тем современной физики полимеров является структура аморфного полимерного состояния, в том числе и структура аморфных областей кристаллизующихся полимеров. Еще 60 лет тому назад доминировало мнение, что в указанном состоянии полимерные макромолекулы обладают стохастическим распределением и по существу структура в аморфной фазе отсутствует. Вместо ее описания использовались так называемые модели «войлока» или «спагетти», основанные на моделировании статистического макромолекулярного клубка. Авторы [40] впервые ввели предположение о наличии в полимерах ближнего (локального) порядка на базе ряда постулатов, а именно, сравнения сегментального объема и плотности структуры аморфного состояния, кристаллизации в твердой фазе и т.п. Указанное предположение послужило основой для широкой дискуссии в рамках двух описанных выше структурных концепций. В основе такой дискуссии лежат два очевидных постулата. Во-первых, эта проблема носит фундаментальный характер, поскольку такая структура, основанная на признании локального порядка, должна контролировать свойства аморфных

полимеров так же, как кристалличность определяет показатели аморфно-кристаллических полимеров. Методологическая причина заключается в отсутствии прямых экспериментальных методов, которые позволили бы однозначно решить рассматриваемую проблему. Одним из наиболее убедительных доказательств теории макромолекулярного клубка считаются данные рассеяния нейтронов в малых углах, на основе которых был сделан вывод, что радиус инерции $\langle R_g^2 \rangle^{1/2}$ макромолекулярного клубка в θ -растворителе и в объёмном полимере имеют примерно одинаковые размеры [41]. Тем не менее, по этому вопросу есть и другие трактовки. Так, в работе [42] приведено схематическое изображение макромолекулярного клубка (рис. 1.6а), демонстрирующее, что существование ближнего порядка не обязательно изменяет характеристические размеры такого клубка. Далее, результаты по рассеянию нейтронов в малых углах обнаружили, что для полиэтиленилосилана, формирующего мезофазу, конформация цепей в растворе и твердой фазе значительно различается [44]. Такое же различие наблюдается и для аморфно-кристаллического полиэтилентерефталата, которое количественно составляет $\sim 15\%$ [45]. Исходя из этих данных, следует предположить, что конформационные изменения в случае образования ближнего порядка будут выражены еще меньше, чем в случае формирования кристаллических доменов или мезофазы. Следовательно, вариация параметра $\langle R_g^2 \rangle^{1/2}$ в аморфном состоянии будет иметь несколько процентов, что совпадает с экспериментальной ошибкой измерения ($\sim 8\%$ [45]) и оценить ее прямыми экспериментальными методами затруднительно. В настоящее время предложено два типа моделей доменов ближнего порядка в аморфных областях полимеров. На первом этапе исследований было сделано предположение, что такой домен аналогичен кристаллиту со складчатыми цепями (КСЦ) [47]. Это предположение выдвинуто под влиянием работы [48], которая обнаружила, что полимерные кристаллиты состоят из монокристаллических пластин (ламелей) со складчатыми цепями. Аналогом этой структуры является «меандровая

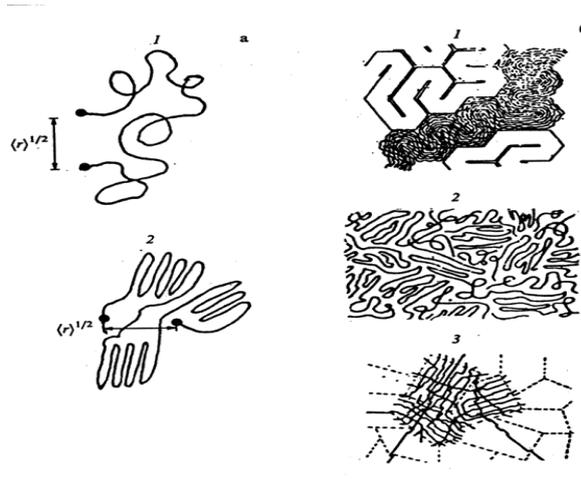


Рис. 1.6. Схемы возможных структур макромолекулярного клубка: (а) (1 – стохастический клубок, 2 – макромолекулярный клубок с областями ближнего порядка [42]); (б) модели доменов ближнего порядка (1 – меандр, 2 – меандр из складчатых цепей, 3 – мицеллярные домены ближнего порядка) [43].

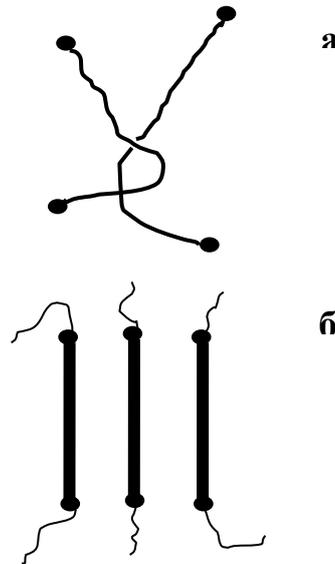


Рис. 1.7. Схематическое изображение макромолекулярного «захлёста» (а) и кластера (б) [46].

модель», предложенная автором [49]. Еще одной моделью доменов ближнего порядка является мицеллярная структура указанных доменов [43]. Мицеллярная модель структурно аналогична кристаллиту с вытянутыми цепями (КВЦ) (рис. 1.7б).

Наиболее убедительные доказательства наличия ближнего порядка в аморфном состоянии полимеров получены из анализа результатов рентгенографического анализа [46, 50]. В работе [50] было показано, что форма аморфного гало на рентгеновских диаграммах в широких углах трактуется как существование какой-либо константы локального порядка, которая является межплоскостным расстоянием для кристаллической фазы полимеров или показателем дальнего порядка. В таком случае число указанных констант или сумма образующих аморфное гало рефлексов является свойством полимера или характеристикой отдельного полимерного образца, что дает возможность описать уровень и характер порядка указанной аморфной фазы. Косвенные свидетельства существования ближнего порядка в аморфной полимерной фазе дают и другие экспериментальные методы: ЯМР [57], инфракрасная спектроскопия [52], термический анализ [53], дифракция электронов [54], рассеяние нейтронов в малых углах [55], исследование термического расширения [56]. Компьютерное моделирование структуры аморфных полимеров по методу Монте Карло показало высокую вероятность существования ближнего порядка даже в рамках такого показателя как плотность упаковки [57]. В настоящее время появилось несколько теоретических моделей, подтверждающих наличие ближнего порядка в конденсированном состоянии полимеров, несмотря на постоянство (как отмечалось выше, в пределах экспериментальной ошибки) $\langle R_g^2 \rangle^{1/2}$ [42] и трактующих постоянное отношение температуры стеклования к температуре плавления для полимеров [58].

Обращаясь к размеру областей ближнего порядка, следует указать, что на начальной стадии исследования их размер полагался очень большим (несколько сот нанометров [59]). Позже произошла переоценка этого параметра в сторону его уменьшения и Бойер, используя данные Робертсона, предположил, что размер областей ближнего порядка составляет менее 5 нм, а дальнего порядка – превышает 10 нм [42]. Очевидно, что указанный параметр не является единственным различием этих областей, поскольку для последних необходимым условием является трехмерная упорядоченность.

Фишер и Деттенмайер представили обзор по природе ближнего порядка в твердофазных полимерах [61]. Прежде всего, было обнаружено, что размер областей ближнего порядка не превышает 1,0 нм (по другим оценкам – 2,0 нм [62]). Далее, ближний порядок в твердых полимерах имеет термофлуктуационную природу, т.е. его уровень зависит от температуры испытаний. Отсюда вытекает, что термин «замороженный порядок ниже температуры стеклования» не следует понимать как некоторое постоянное значение уровня ближнего порядка (в том числе свободного объема [61]) в стеклообразном состоянии. «Замороженный» ближний порядок в указанном состоянии обусловлен большой вязкостью конденсированной структуры в отличие от низкомолекулярных жидкостей, в которых ближний (локальный) порядок является динамической структурой [42]. Кластерная модель аморфного состояния полимеров полностью отвечает этим требованиям [46].

В настоящее время существует практически полное согласие относительно наличия ближнего порядка в аморфном состоянии полимеров. Эта точка зрения в конечном итоге была признана даже Флори [41], который долгое время полагал единственно правильной концепцию статистического макромолекулярного клубка. Однако, Флори ограничил это признание оговоркой, что уровень ближнего порядка в полимерах не превышает таковой для низкомолекулярных жидкостей. В силу указанного обстоятельства первоочередной задачей становится точное определение природы областей

ближнего порядка и разработка на этой основе структурной модели. Такая задача выполнена в рамках кластерной модели аморфного состояния полимеров. Эта модель является количественной, что делает ее пригодной для выполнения основной задачи физики полимеров – получение зависимостей свойств полимеров от их структурного состояния. Указанный подход потребовал пересмотра некоторых постулатов, как к структуре аморфного состояния полимеров, так и к таким свойствам как упругость, текучесть, холодное течение, прочность и т.д. Применение кластерной модели для трактовки разного рода явлений (теплофизических, механических, транспорта газов и жидкостей) в разного типа полимерах в том числе и аморфно-кристаллических, изложено в обзорных работах [46, 48, 63].

Основой для разработки кластерной модели структуры аморфных полимеров стали полученные ранее экспериментальные результаты. Как показал Хавард [64, 65], твёрдофазные полимеры при их деформировании на плато холодного течения, т.е. за пределом текучести, следуют положениям концепции каучуковой эластичности. В указанном случае для моделирования деформационного поведения полимеров при большой вытяжке применяются две модели: Гаусса [65] или Ланжевена [66], которые корректны при вытяжке цепей, близкой к полностью растянутому состоянию. Тогда для однородного одноосного растяжения можно получить взаимосвязь истинного напряжения $\sigma_{ист}$ и кратности вытяжки λ [65]:

$$\sigma_{ист} = G_p(\lambda^2 - \lambda^{-1}), \quad (1.1)$$

где G_p – параметр, который принято называть модулем деформационного упрочнения.

С формальной точки зрения известная величина G_p допускает определение плотности каркаса молекулярных зацеплений ν_3 соответственно известным уравнениям каучуковой эластичности [65]:

$$M_3 = \frac{\rho RT}{G_p}, \quad (1.2)$$

$$v_3 = \frac{\rho N_A}{M_3}, \quad (1.3)$$

где M_3 – молекулярная масса фрагмента полимерной цепи между узлами зацеплений, R – универсальная газовая постоянная, N_A – число Авогадро, ρ – плотность полимера, T – температура испытаний.

Тем не менее, оценки значений M_3 (или v_3) согласно рассчитанным из формулы (1.1) величинам G_p дали нереалистично малые значения M_3 (или неправдоподобно большие величины v_3), которые не согласуются с критерием гауссовой статистики, определяющей, что в фрагменте полимерной цепи между молекулярными зацеплениями должно быть не меньше ~ 13 мономерных звеньев [67]. Авторы [65] довольно подробно рассмотрели факторы, определяющие указанное несоответствие, при трактовке зацеплений как общепринятых молекулярных «перехлестов». В работе [68] была предложена принципиально, различающаяся трактовка рассматриваемой проблемы, которая предполагает, что кроме упомянутых выше «перехлестов» в структуре аморфного полимера формируется еще один класс молекулярных зацеплений, узлы которых представляют собой аналог КВЦ, показанного схематически на рис. 1.7б. Такой предполагаемый узел молекулярных зацеплений обладает большой функциональностью F (функциональностью узла принято называть число цепей, выходящих из него [69]) и далее этот специфический узел зацеплений будет называться кластером. В такой кластер входят сегменты нескольких соседних макромолекул. Длина каждого входящего в кластер сегмента определена равной длине «участка жесткости» полимерной цепи [70] или ее статистического сегмента l_{cm} . В предложенной трактовке реальная (эффективная) молекулярная масса фрагмента полимерной цепи между соседними кластерами $M_{кл}^{эф}$ определяется согласно следующему уравнению [69]:

$$M_{кл}^{эф} = \frac{M_{кл}F}{2}, \quad (1.4)$$

где M_z представляет собой молекулярную массу фрагмента макромолекулы между кластерами, величину которой можно оценить согласно уравнению (1.2).

Из уравнения (1.4) следует, что разумные значения $M_{кл}^{эф}$, которые согласуются с условиями гауссовой статистики, могут быть обусловлены достаточно высокими F . Следовательно, разработанная в работе [68] трактовка постулирует, что структура полимеров в их аморфном состоянии является доменами, которые включают плотноупакованные коллинеарные сегменты, принадлежащие соседним макромолекулам, или кластерами, окруженными рыхлоупакованными областями. Кроме того, кластеры представляют собой многофункциональные узлы каркаса физических зацеплений [46]. В рамках теории каучуковой эластичности значение F можно рассчитать согласно уравнению [48]:

$$F = \frac{2G_{\infty}}{kTv_{кл}} + 2, \quad (1.5)$$

где G_{∞} - сдвиговой модуль, полученный для равновесных условий, а k - константа Больцмана.

На графике рис. 1.8 показана температурная зависимость плотности кластерной сетки макромолекулярных зацеплений $v_{кл}$ для полиэтилена низкой плотности (ПЭНП).

Как можно видеть, наблюдается нелинейное снижение $v_{кл}$ по мере роста T . Как известно [71], формирование кластеров в некристаллических областях аморфно-кристаллических полимеров с расстеклованной аморфной фазой, подобных полиэтиленам и полипропилену, реализуется за счёт натяжения аморфных цепей в процессе кристаллизации. Повышение температуры испытаний приводит к ослаблению натяжения указанных цепей и, как следствие, к снижению $v_{кл}$. При приближении T к температуре плавления

полимера T_{nl} (на рис. 1.8 указана вертикальной штриховой линией 1) величина $\nu_{кл}$ асимптотически стремится к конечному небольшому значению этого параметра, характеризующему остаточную упорядоченность в расплаве ПЭНП [70].

Приведенная на рис. 1.9 температурная зависимость функциональности кластеров F для полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) демонстрирует примерно постоянную величину F до $T \approx 353 K$ и затем достаточно быстрый спад F по мере приближения к T_{nl} . Сравнение приведенных на рис. 1.8 и 1.9 зависимостей предполагает, что увеличение T в первую очередь приводит к диссоциации наиболее мелких кластеров (с меньшими значениями F), сформированных цепями со слабым натяжением [46, 48].

Два основных типа доменов ближнего порядка в случае полимеров, т.е. имеющие вытянутые и складчатые цепи (рис. 1.6), обладают одной общей характерной особенностью: и те, и другие служат узлами каркаса молекулярных физических зацеплений [68]. Различием же является их отклик на механическую деформацию: в случае достаточно больших деформаций «пачки» (домены из складчатых цепей имеют возможность к разворачиванию своих складок и достижению более или менее прямолинейных конформаций, тогда как для кластеров такая реакция недоступна и деформирование полимера должно происходить только путём выстраивания соединяющих кластеры (проходных) участков цепей или, другими словами, ориентацией указанных участков параллельно приложенному напряжению. Сравнивая данную модель с морфологией кристаллических полимеров, следует указать, что большая кратность вытяжки кристаллизующихся полимеров, которая может достигать ~ 20 , формирует разворачивание цепей из складчатых кристаллитов [46]. Следовательно, определить тип доменов ближнего порядка в аморфной полимерной фазе можно использованием величин предельной кратности вытяжки полимеров.

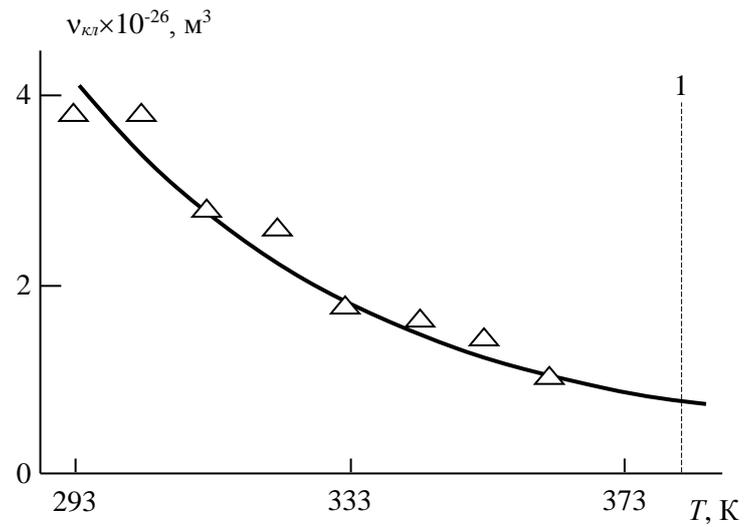


Рис. 1.8. Зависимость плотности кластерной сетки макромолекулярных зацеплений v_{kl} от температуры испытаний T для ПЭНП. Вертикальная штриховая линия указывает температуру плавления $T_{mл}$ [48].

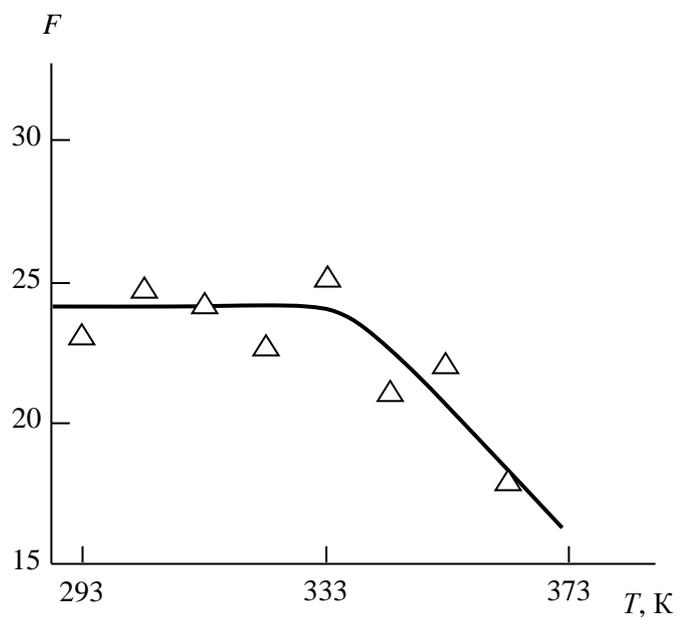


Рис. 1.9. Зависимость функциональности F кластеров в аморфной фазе от температуры T для ПЭВП [46].

В работе [72] сделано предположение, что домены из складчатых цепей могут снабжать пространство между ними (иначе говоря, межпачечные области) фрагментами цепей способом разворачивания складок. Их действие в таком аспекте сходно с поведением кристаллитов аналогичного строения (КСЦ). На этом основании необходимо обратить внимание на очень большую разницу предельных кратностей вытяжки λ_{np} аморфных пластичных полимеров (например, поликарбоната (ПК)) и таких аморфно-кристаллических полимеров как ПЭВП и полипропилен (ПП), для которых развёртывание складок кристаллов в случае больших кратностей вытяжки подтверждено в эксперименте ($\lambda_{np} \approx 13$ для ПЭВП, $\lambda_{np} \approx 6$ для ПП и $\lambda_{np} \approx 1,6$ для ПК; все результаты получены при комнатной температуре [73]). Такая большая разница требует количественной модели для ее трактовки [46].

В работе [73] было сделано предположение, что деформация реализуется вытяжкой аморфных и кристаллических последовательностей макромолекул. Для рассматриваемого случая предельную кратность вытяжки λ_{np} можно описать использованием параметра f , определяющего, сколько раз полимерная цепь включается в одну и ту же «пачку» (или кристаллит):

$$\frac{1}{\lambda_{np}} = \frac{k}{f} + \frac{(1-k)^{1/2}}{n_{cm}^{1/2}}, \quad (1.6)$$

где k - степень кристалличности, n_{cm} - число эквивалентных статистических звеньев между узлами зацеплений в расплаве полимера. Обычно величина n_{cm} варьируется от 100 до 300; поскольку этот параметр не влияет существенно на результаты оценок, то она была принята равной 225 для всех рассмотренных ниже полимеров.

Понятно, что величина f определяет число складок, которое образует макромолекула в КСЦ (или «пачке»). Для образования складок необходимо выполнение условия $f \geq 2$. Оценки f , приведенные в табл. 1.1 для ПП и ПЭВП, обнаружили предполагаемые результаты: полимерная цепь ПП складывается

примерно 5 раз, а ПЭВП – более 50 раз, что хорошо соответствует литературным данным [73].

В случае аморфных полимеров относительное содержание областей локального порядка (кластеров) $\varphi_{кл}$ представляет собой аналог степени кристалличности k . Расчет параметра $\varphi_{кл}$ можно сделать в следующей последовательности [46]. Суммарная длина полимерных цепей на единичный полимерный объем L в случае их плотной упаковки определяется так [74]:

$$L = S^{-1}. \quad (1.7)$$

В уравнении (1.7) S представляет собой молекулярное поперечное сечение.

Оценки длины статистического сегмента $l_{ст}$ макромолекулы можно выполнить следующим образом [75]:

$$l_{ст} = \ell_0 C_\infty, \quad (1.8)$$

где ℓ_0 – длина скелетной связи основной цепи, C_∞ – характеристическое отношение, которое является показателем статистической гибкости макромолекулы [75].

Общая длина сегментов $L_{кл}$, входящих в кластеры, на единицу объёма полимера оценивается согласно уравнению [48]:

$$L_{кл} = \ell_{ст} \nu_{кл}, \quad (1.9)$$

а величина $\varphi_{кл}$ как отношение [46]:

$$\varphi_{кл} = \frac{L_{кл}}{L}, \quad (1.10)$$

Сочетание уравнений (1.7)÷(1.10) позволяет получить окончательную формулу для расчёта величины $\varphi_{кл}$ [46]:

$$\varphi_{кл} = S \ell_0 C_\infty \nu_{кл}. \quad (1.11)$$

Рассчитанные по уравнению (1.11) величины $\varphi_{кл}$ цитированы в табл. 1.1 для случая ПК и полиарилата (ПА_р). Результаты этих расчетов для указанных полимеров, где были использованы величины λ_{np} , полученные экспериментально, продемонстрировали, что всегда $f < 1$. Эти результаты показали, что для этих полимеров макромолекулярные складки в доменах ближнего порядка (узлах каркаса молекулярных зацеплений) отсутствуют.

Таблица 1.1

Оценка параметра складывания f для аморфных и аморфно-кристаллических полимеров [46].

Полимер	T, K	λ_{np}	k	$\varphi_{кл}$	f
ПЭВП	293	13	0,69	-	53
ПП	293	6	0,50	-	4,7
ПК	333	1,91	-	0,33	0,70
	353	2,23	-	0,29	0,73
	373	2,15	-	0,24	0,57
	393	2,36	-	0,19	0,52
	413	2,75	-	0,11	0,35
ПА _р	293	1,66	-	0,50	0,89
	313	1,67	-	0,38	0,68
	333	1,66	-	0,37	0,66
	353	1,76	-	0,31	0,59
	373	1,66	-	0,25	0,45
	393	1,70	-	0,19	0,35
	413	1,75	-	0,16	0,30
	433	1,80	-	0,13	0,25
	453	1,86	-	0,11	0,22
	473	1,97	-	0,01	0,02

Следует заметить, что в аморфно-кристаллических полимерах развёртывание складок из кристаллитов начинается при деформациях порядка

50÷100 % [48]. Если использовать в уравнении (1.6) величину λ_{np} для аморфных областей ПЭВП ~ 2 и $\varphi_{кл} = 0,20$, то получим $f < 1$, а это означает, что складывание макромолекул в аморфно-кристаллических полимерах реализуется только в кристаллических областях [46]. Таким образом, приведенные выше оценки показали, что наиболее вероятным типом надсегментальных структур в аморфном состоянии полимеров является аналог кристаллита с вытянутыми цепями – кластер (рис. 1.7б) [46, 48, 63].

1.3. Фрактальный анализ полимерных сред

Теория фракталов и её приложение к различным физическим и химическим процессам получили в последние 30 лет широкое развитие. Фракталами называют самоподобные объекты, инвариантные относительно локальных дилатаций, иначе говоря, фрагменты структуры, повторяющие одинаковую форму в процессе наблюдения. Впервые понятие фракталов, под которыми подразумевались самоподобные множества, было введено Мандельбротом [76]. Он дал трактовку фрактала как множества, у которого топологическая размерность всегда ниже размерности Безиковича-Хаусдорфа. По определению для помещенного в d -мерное евклидово пространство фрактала его размерность d_f варьируется в пределах $0 \div d$. В настоящее время очевидно, фрактальные объекты представляют собой естественное заполнение структур (множеств) промежутков между хорошо известными евклидовыми структурами, имеющие размерности, выраженные целыми числами 1, 2, 3, ... и т.д. Причиной широкого распространения в науке представлений фрактального (мультифрактального) анализа явился тот факт, что из существующих в природе структур их подавляющее большинство имеют фрактальную природу. Фракталы делятся на следующие основные классы [77]: статистические и детерминистические. К первому классу относятся фрактальные объекты, которые формируются стохастическими (беспорядочными или случайными) процессами. Необходимо отметить, что для значительного числа, а то и большинства объектов и явлений в физике, элемент случайности является

базовым. Мандельброт [76] впервые указал, что сама по себе реализация стохастичности, не предполагающая наличия любых корреляций, уже является достаточным условием для формирования фрактальных объектов. Например, путь беспорядочного блуждания служит классическим примером статистического фрактала. Тем не менее, статистические модели в чистом виде нередко некорректно описывают реальные физические объекты. Известно, что основной причиной такой некорректности часто служит эффект исключенного объема. Физическим смыслом указанного эффекта является чисто геометрическое условие, которое не позволяет двум разным элементам объекта оказаться в одной и той же точке пространства, что делает необходимым учет этого условия при разработке соответствующих моделей [78]. Статистическая перколяция, блуждания без пересечений и так называемые «решеточные звери» служат в качестве типичных примеров указанных моделей.

Если самоподобную структуру можно построить на основании точных базовых правил, то такие фракталы относятся к классу детерминистических. Снежинка Вичека, кривая Кох, ковер Серпинского и «пыль» (множество) Кантора могут служить уже ставшими классическими примерами таких фрактальных объектов. Детерминистические фрактальные объекты позволяют строгий расчет своей размерности и имеют интервал самоподобия от «минус» до «плюс» бесконечности, что является их наиболее важными свойствами. Существует возможность конструирования бесконечно большого числа детерминистических фракталов с разными размерностями в силу того обстоятельства, что любой геометрический объект может делиться на бесконечное число частей самыми разными способами. Этот постулат определяет невозможность классификации указанного типа фракталов, не прибегая к дополнительным параметрам вместе с их фрактальной размерностью.

В каждой области масштабов в зависимости от максимального количества их частей, соединяющихся с другим фрагментом системы,

фракталы обладают разной топологией. Для случая, когда каждый фрагмент фрактала связан максимум с двумя другими элементами, получим фрактал, не обладающий ответвлениями. В работе [77] такой класс фракталов был назван линейными, используя аналогию с линейными полимерами. Для случая формирования ответвлений, полученные фракталы имеют структуру каркаса, что послужило основанием определить их как разветвленные.

В настоящее время хорошо известно [79], что полимерная микроструктура может иметь высокий уровень самоупорядочения и это представляет собой один из предельных случаев. Указанное самоупорядочение может быть сформировано естественно или создано искусственно. Диаметрально противоположным случаем является хаос, т.е. другой предельный вариант. Как правило, фрактальные модели исследуют некоторые промежуточные случаи – с определенной долей как хаоса, так и порядка. В настоящее время установлено, что указанные системы формируются в условиях, удаленных от термодинамического равновесия, и они занимают место между строго упорядоченными (периодическими) структурами и системами, обладающими полным беспорядком (хаосом). Другими словами, фрактальные объекты должны иметь некоторую степень промежуточного упорядочения. В силу чего при исследовании обладающих ближним порядком полимеров [46], которые являются термодинамически неравновесными твердыми телами [81], возникает важнейшая проблема связи степени ближнего порядка в них и уровня фрактальности структуры. Сейчас уже стало полностью понятно, что представления сплошных сред или континуальные модели не могут физически строго описывать полимерную среду [82]. На стадии синтеза и переработки полимеров в них формируется большое число дефектов (микро-, мезо- и макро-), которые прогрессируют при эксплуатации полимерных изделий. Кроме того, в настоящее время установлено, что в процессе деформации исходно однородные объекты становятся иерархическими блочными структурами, которые имеют типичные пространственные масштабы

L_i , удовлетворяющие следующему соотношению с достаточно высокой точностью:

$$L_i = \frac{L_{i+1}}{L_i} = \text{const} , \quad (1.12)$$

где L_i - коэффициент автомодельности; $i = 0, 1, 2, \dots$ [82].

Одной из характеристик особенностей структуры твёрдого объекта служит евклидова размерность d , которая равна: для точечных дефектов $d=0$, для дислокаций (линейные дефекты) $d=1$, плоскостные дефекты $d=2$ (границы зёрен, двойники и т.п.), $d=3$ —трёхмерные (пространственные) формирования. Даже в случае материалов, формируемых в условиях, близких к равновесным, симметричные (высокоупорядоченные) структуры образуются довольно редко. Характеристиками указанных структур являются, евклидовы целочисленные размерности. Термодинамически неравновесные объекты, которые по своей сущности являются аналогом диссипативных динамических структур и образуются в неравновесных средах, классические методики рентгено- и металлографии вообще не могут трактовать корректно [83]. Поскольку твердофазные (аморфно-кристаллические и стеклообразные) полимеры являются термодинамически неравновесными системами, то для них сказанное выше справедливо тем более. Например, квазикристаллическим порядком может обладать неравновесная атомная структура, которая имеет пятый, седьмой, тринадцатый и более высокий порядок элементов симметрии [84]. Согласно теореме Браве, которая служит основой методов, применяемых в классических рентгенографических моделях, эти элементы являются запрещенными. Отметим также, что получено большое количество данных по разрушению [83, 84] и геофизике [85], которые прямо указывают на неевклидовы механизмы разрушения и деформации, а также на фрактальную структуру большого числа твёрдых тел. В силу этого традиционные методы механики сплошных сред, которые основаны на постулате однородных деформаций, трактуемых как отображение деформируемых тел в какое-либо

евклидово пространство, не в состоянии корректно объяснить разрушение и реологическое поведение реальных твердых тел, например, полимеров, проявляющих такие свойства как высокоэластичность и вязкоупругость.

Применение идей фрактального анализа и синергетики твердого тела [84] позволило получить значительные достижения в разрешении этого вопроса. Например, было обнаружено, что кажущиеся абсолютно хаотическими (неупорядоченными) системы, которые формируются в условиях, далеких от равновесных (поверхности разрушения, аморфные фазы и т.д.) на практике демонстрируют признаки своего рода упорядочения [86]. Как известно, кристаллические тела обладают пространственной симметрией и поступательной инвариантностью, но не имеющие квазиравновесной структуры неравновесные объекты могут иметь характеристики хиральности и, что является основным, такие объекты обладают масштабной инвариантностью, распространяющейся на конечные интервалы самоподобия [76, 86]. Размерности Реньи d_q , имеющие как целые, так и дробные величины [76], что отличает их от топологических размерностей, являются количественным показателем свойства самоподобия. Указанные размерности определяются следующим образом:

$$d_q = \begin{cases} \lim_{\varepsilon \rightarrow \infty} \left[\frac{\ln \sum_{i=1}^M P_i^q(\varepsilon)}{(1-q)\ln \varepsilon} \right] & q \neq 1 \\ \lim_{\varepsilon \rightarrow \infty} \left[\frac{\ln \sum_{i=1}^M P_i(\varepsilon) \ln P_i(\varepsilon)}{\ln \varepsilon} \right] & q = 1 \end{cases} \quad (1.13)$$

В уравнении (1.13) величина M представляет собой наименьшее возможное количество кубов с размерностью d и стороной ε , которое требуется для покрытия всех структурных фрагментов, параметр $P_i(\varepsilon)$ является вероятностью принадлежности структурной точки i -му элементу, покрывающему объем ε_d , а q – показатель реформирования меры («коэффициент увеличения»).

В случае евклидовых тел (неразрывных кривых, упорядоченных решёток на плоскости и в объёме и т.п.) справедливо следующее тождество [82]:

$$d_q = d, \quad (1.14)$$

где $-\infty < q < +\infty$.

Для детерминистических (математических или регулярных) фракталов, например, кривых Кох, ковров Серпинского, «пыли» Кантора, которые конструируются рекуррентными способами построения, размерность Реньи не является функцией q , но при этом [82]:

$$d_q = d_n = \text{const} < d, \quad -\infty < q < +\infty, \quad (1.15)$$

где d_n – хаусдорфова размерность (или размерность Безиковича-Хаусдорффа).

Согласно математической трактовке [76], хаусдорфовой размерностью d_n является локальный показатель некоторого множества в избранном промежутке масштабов, если его можно покрыть условными «шарами» произвольного размера при том условии, что размеры всех «шаров» не превышают диаметра исследуемого объекта. Физически определяемый параметр в промежутке масштабов, где части объекта являются самоподобными, т.е. сами по себе являются фракталами, называется фрактальной размерностью объекта. Поскольку промежутки масштабов d_f и d_n совпадают, то $d_f = d_n$ называют фрактальной (хаусдорффовой) размерностью объекта.

Встречающиеся в природе фракталы, например, коллоидные агрегаты, поверхности разрушения твердых тел, пористые среды, облака, дендриты, трещины, аэрозоли, полимеры и т.д., характеризуются только статистическим самоподобием, которое наблюдается только в конечном промежутке пространственных масштабов [76, 82, 86, 87]. Для твердых полимерных материалов было экспериментально обнаружено, что указанный промежуток составляет от нескольких десятых нанометра до нескольких нанометров. Связь

степени ближнего порядка и уровня фрактальности твердых тел с частичной упорядоченностью можно трактовать в достаточно общих математических рамках. В частности, говоря о структуре твёрдых полимеров, следует отметить, что практически все исследователи полагают достоверным существование в них структурных формирований на сегментальном уровне, хотя конкретная форма супрамолекулярных структур в них является предметом дискуссии [70, 71]. Важно отметить некорректность представлений об аморфном состоянии как о полностью лишенном порядка. В рамках теоремы Рамсея [46] было доказано, что произвольное достаточно большое $i > R(i, j)$ объектов или точек (в исследуемом варианте – структурных элементов) с необходимостью включает высокоупорядоченный подобъект, состоящий из $N \leq R(i, j)$ фрагментов. Этот постулат позволяет утверждать отсутствие полностью хаотических структур (объектов). Точно таким же образом можно доказать, что произвольная система, включающая N фрагментов, при $N > B_N(j)$ является совокупностью конечного числа $\leq j$ входящих одна в другую самоподобных систем. В этом случае для указанных систем хаусдорфова размерность не обязательно одинакова. Такой подход предполагает, что произвольная система любой физической природы, которая содержит достаточно большое число фрагментов, в общем случае является мультифракталом, а в частном – монофракталом и описывается набором размерностей Реньи d_q , $q = -\infty \div +\infty$ [46]. Тенденция структур в конденсированном состоянии к их самоорганизации в инвариантно-масштабной фрактальной форме проистекает из фундаментальных основ термодинамики открытых систем, а значения d_q контролируются взаимодействиями между атомами ближнего и дальнего порядка, контролирующими объёмную сжимаемость и сдвиговую жёсткость твёрдых тел соответственно [89].

Ещё одной специфической особенностью фрактальных объектов, которая отличает их от евклидовых твердых тел, является обязательное использование для их описания трех размерностей: d – размерности евклидова пространства, в

которое погружен фрактал, d_f – фрактальной (хаусдорфовой) размерности и d_s – фракционной (спектральной) размерности, которая определяет уровень связности фрактала. В случае евклидовых твердых тел выполняется тождество $d=d_f=d_s$, которое дает возможность трактовать евклидовы объекты в качестве частного или вырожденного варианта фрактальных тел. Данное положение будет неоднократно встречаться далее. Сказанное выше подтверждает тот факт, что для трактовки структуры фрактальных твердых тел (в нашем случае – полимерных материалов), даже если значение d постоянно, требуется знание двух фрактальных размерностей - d_f и d_s . Указанное положение полностью согласуется с известным постулатом неравновесной термодинамики твердофазных полимеров, поскольку для их описания согласно условию Пригожина - Дефая, как минимум, требуется два параметра порядка [81]. Соотношение между плотностью ρ (или массой M) и линейным масштабом L , используемым при измерении, для фрактальных тел имеет следующий вид [89]:

$$M(L) \sim L^{d_m}, \quad (1.16)$$

где d_m является экспонентой скейлинга плотности (массы).

Физические (реальные) фракталы, включая и твердофазные полимеры, имеют предельные масштабы длины L_{\min} и L_{\max} , что отличает их от математических фракталов. Фрактальное поведение наблюдается только в интервале L_{\min} - L_{\max} . Конечный размер элементов структуры определяет величину L_{\min} , а неравновесный переход d_f к предельному значению контролирует величину L_{\max} . Выше было указано [88], что экспериментальные методы дали для L_{\min} величину порядка нескольких десятых нанометров, а для L_{\max} – несколько нанометров в случае полимеров.

Исследования полимеров дают много примеров, когда физически строго полученные уравнения объясняют поведение высокоэластических сред, например, эластомеров, анализируемых обычно при температурах выше их температуры стеклования T_c , но не описывают поведение полимеров,

находящихся в стеклообразном состоянии. Основной причиной этого несоответствия является резкое уменьшение молекулярной подвижности полимерных цепей при $T < T_c$ или переход структуры в «замороженное» состояние [90]. Отметим, что поскольку и в стеклообразном, и в эластомерном фазовом состоянии структура полимера представляет собой набор цепных макромолекул, то принципиальное различие между указанными состояниями отсутствует [91]. Но принципиальное отличие с точки зрения термодинамики состоит в том, что выше T_c полимер находится в квазиравновесном состоянии, а ниже T_c – в неравновесном. Фрактальный анализ трактует указанный переход как изменение структурного состояния полимера от евклидова тела (более точно, тела, очень близкого к евклидову) к фрактальному объекту. Флори [92] полагал, что практически все полимеры, структура которых представляет собой набор длинных макромолекул, при определенных обстоятельствах проявляют тенденцию к большой деформируемости (вытяжке). После удаления приложенного механического напряжения первоначальные характеристики в полной мере восстанавливаются. Указанная особенность, которую принято называть релаксацией напряжения, так или иначе, проявляется и в области стеклообразных структур. Другими словами, макромолекулярная природа полимера оказывает доминирующее воздействие на его физические свойства при деформировании, заставляя среду проявлять такие качества как текучесть, высокоэластичность, стеклообразность. В силу этого можно предположить, что одни и те же фрактальные размерности можно использовать для характеристики объекта в различных физических состояниях [91, 92].

В настоящее время хорошо известно [46, 48], что полимеры имеют структуру, реализуемую на разных уровнях и масштабах. К указанным уровням относятся блочный или флокулярный, супрамолекулярный, молекулярный и топологический, причем все элементы структуры связаны между собой. Более того, внешние воздействия на полимер приводят к формированию новых или вторичных элементов, к которым следует отнести области пластической

деформации, трещины, поверхности разрушения и др. Все упомянутые элементы структуры, равно как и процессы, их образующие, описываются разнородными показателями. В силу этого обстоятельства к настоящему времени их связывают только эмпирические зависимости. Однако если упомянутые процессы или элементы структуры можно было бы описать однородными характеристиками, в качестве которых могут служить фрактальные размерности, то их можно связать количественными корреляциями, не содержащими эмпирических показателей. Очевидно, что это является основополагающим постулатом как для описания поведения полимеров и изделий из них при эксплуатации, так и для прогнозирования их свойств. Следует напомнить, что метод фрактального анализа был применён и оказался полезен при описании явлений высокоэластичности [82] и текучести [89].

Очевидно, что для корректного применения методов, основанных на оценке фрактальных размерностей, необходимо использование физически обоснованных характеристик для трактовки структурных особенностей полимеров, поскольку в данном аспекте существует концептуальное различие фрактальных и евклидовых тел. Если для характеристики первых необходимо не менее трех показателей (размерностей), то вторым для этой цели требуется только размерность евклидова пространства [89].

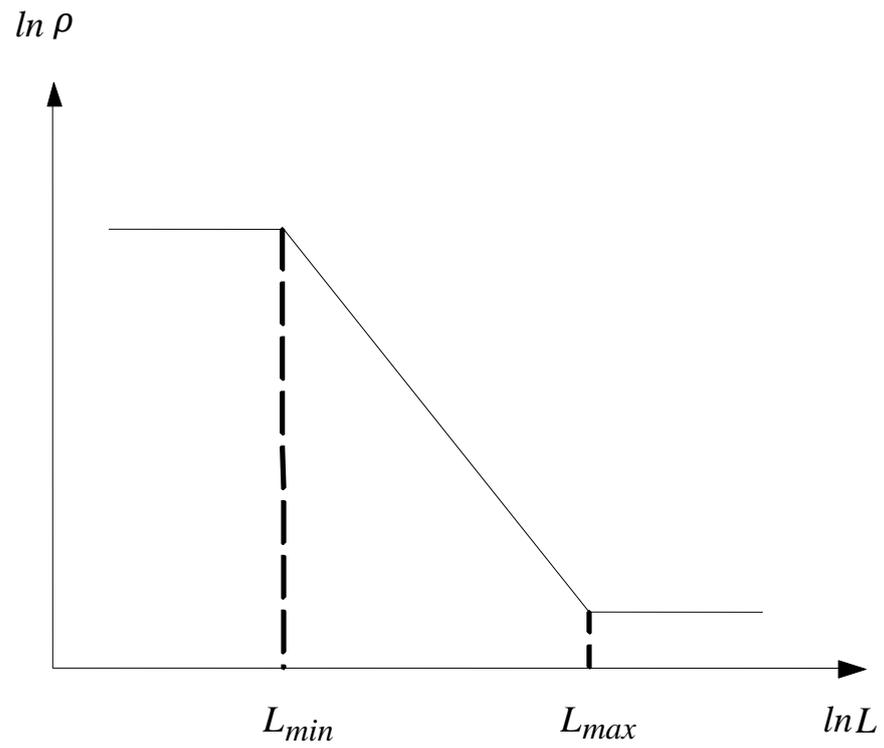


Рис. 1.10. Зависимость плотности ρ от линейного масштаба L реального (физического) фрактала. Интервал L_{min} - L_{max} – область фрактального поведения объекта [89].

Ниже при анализе структуры аморфного состояния полимеров в качестве модели локального порядка будет использоваться кластерная модель [46, 48, 63]. Напомним, эта модель постулирует, что области локального порядка (кластеры), погружённые в рыхлоупакованную матрицу, включает ряд коллинеарных плотноупакованных сегментов, принадлежащих разным соседним макромолекулам (клубкам). В силу такого определения они представляют собой домен, структурно аналогичный кристаллиту с вытянутыми цепями (КВЦ). Постулируется, что длина составляющих кластер сегментов равна длине «участка жесткости» (статистического сегмента) полимерной цепи $l_{ст}$. Кроме того, кластеры рассматриваются в качестве узлов каркаса макромолекулярных зацеплений, обладающих большой функциональностью, с плотностью $\nu_{кл}$. В первом приближении принимается, что число сегментов в кластерах на единицу объёма полимера равно $\nu_{кл}$. Это предположение позволяет определить относительную долю кластеров $\phi_{кл}$ (уравнение (1.11)) [46].

Основной причиной связи ближнего порядка и фрактальности твёрдофазных полимеров является тот факт, что упомянутые фундаментальные особенности твердофазных полимеров контролируются степенью их термодинамической неравновесности. Отметим также, что предельные масштабы кластерной структуры хорошо соответствуют предельным масштабам фрактального поведения, указанным ранее: L_{min} – с длиной статистического сегмента $l_{ст}$, а масштаб L_{max} согласуется с дистанцией между доменами локального порядка $R_{кл}$ [48]. Тем не менее, нужно помнить, что фрактальный (мультифрактальный) анализ является общим математическим аппаратом для описания структуры, который не в состоянии идентифицировать специфические структурные элементы реального полимера. Для адекватной структурной трактовки полимеров, которые являются термодинамически неравновесными системами, разработана кластерная модель структуры аморфных полимеров, которая учитывает как наличие в них областей ближнего

порядка, так и влияние молекулярных характеристик. Эта модель позволяет количественную идентификацию её элементов. Поскольку указанные модели рассматривают структуру полимеров с различных позиций, они являются очень хорошим дополнением одна для другой [46, 91]. Однородные фракталы представляют собой структуры, являющимися фрактальными на небольших масштабах длины и евклидовыми – на больших [93]. Примером указанных фракталов служат перколяционные системы около своего порога перколяции. Авторы работ [46, 63] продемонстрировали, что кластерная структура представляет собой перколяционный кластер и, следовательно, однородный фрактал. Другими словами, существование ближнего порядка в полимерах, находящихся в конденсированном состоянии, служит причиной фрактальной природы структуры полимеров.

В рамках такого соответствия фрактальную размерность структуры полимеров d_f можно определить с помощью уравнения [93]:

$$d_f = d - \frac{\beta}{\nu}, \quad (1.17)$$

где β и ν – критические индексы, определяемые в теории перколяции [93].

Следовательно, условие $\beta \neq 0$, вытекающие из перколяционной концепции [93], а также полученных экспериментально результатов в рамках кластерной модели [46, 48], является причиной фрактальной природы полимерной структуры.

Изложенные определения дают возможность оценить взаимосвязь фрактального показателя d_f и параметра ближнего порядка $\nu_{кл}$ (или $\varphi_{кл}$). Аналитическое соотношение между указанными параметрами имеет вид [46]:

$$d_f = d - 6(\ell_0 \nu_{кл})^{1/2}, \quad (1.18)$$

где ℓ_0 даётся в м, $\nu_{кл}$ – в м⁻³.

Уравнения (1.18) и (1.11) дают две формы аналитического соотношения между d_f и $\nu_{кл}$ (или $\varphi_{кл}$). Отметим важный вывод, следующий из этих уравнений. Фрактальная размерность d_f является функцией не только относительной доли кластеров $\varphi_{кл}$, но и молекулярных параметров полимера (S и C_∞). Это следует из цитированного выше постулата, что необходимо, по крайней мере, два параметра порядка для трактовки структуры полимеров в конденсированном состоянии [81].

Экспериментально подтвержденная фрактальная природа твердых полимеров также является доказательством корректности модели ближнего порядка [88]. Из графика рис. 1.10 вытекает, что фрактальная природа объекта делает необходимым изменение плотности ρ на определенных масштабах длины L ($L_{min} \div L_{max}$). Кластерная модель согласуется с этим критерием, так как плотность доменов ближнего порядка превышает этот параметр для рыхлоупакованных областей, что определяет нужное изменение ρ . Флори предложил так называемую модель «войлока» [69], предполагающую, что полимерная структура является набором беспорядочно переплетенных макромолекулярных клубков и в ней отсутствует ближний порядок. Таким образом, модель «войлока» не предполагает изменения ρ и поэтому не соответствует экспериментально доказанной фрактальной природе полимеров.

Следовательно, между моделями, описывающими фрактальную природу и ближний порядок для структуры полимеров, находящихся в конденсированном состоянии, наблюдается естественная взаимосвязь, которая имеет фундаментальные физические основания и может быть описана аналитически.

1.4. Моделирование полимеров как естественных нанокompозитов

Впервые предположение о возможности трактовки полимеров как композитных материалов было сделано ещё 40 лет тому назад [94]. Предполагалось, что к таким материалам можно отнести аморфно-

кристаллические полимеры, ориентированные термопласты, блок-сополимеры и обладающие определённой гибкостью цепи термореактивные полимеры. Для аморфно-кристаллических полимеров с расстеклованной аморфной фазой наиболее важным результатом явилось признание неидентичности указанной фазы каучуку [95]. Авторы [95] предположили, что жёсткость аморфной фазы полимеров, подобных полиэтиленам и ПП, существенно выше жёсткости истинных каучуков. Этот постулат будет ключевым в предложенной в настоящей работе трактовке. Характерно, что степень усиления аморфно-кристаллических полимеров кристаллической фазой близка к верхней границе, определяемой согласно правилу смесей, что никогда не реализуется в искусственно полученных полимерных композитах [94].

Аморфно-кристаллические полимеры по определению являются гетерогенными материалами, содержащими, по крайней мере две различающиеся области материала или фазы. То же самое можно сказать об ориентированных волокнах, двухфазных сополимерах и полимерных смесях. В каждом случае эти полимерные системы могут быть классифицированы как молекулярные композиты и, следовательно, возможно применение композитных моделей для предсказания их механических свойств [94].

С разработкой более совершенных способов экспериментального изучения материалов (высокоселективной масс-спектропии, электронной микроскопии высокого разрешения, сканирующей зондовой электронной микроскопии и др., что сопровождается более точными методами анализа данных и приготовления образцов для исследований) появилась возможность обнаружения отдельных молекул, а также исследование поведения небольших совокупностей молекул и атомов [96]. Обобщение изучения разных объектов указанными способами позволило получить совершенно новые представления относительно поведения небольших совокупностей молекул и атомов. Эти представления связаны с вариациями как свойств, так и реакционной способности этих совокупностей сравнительно с отдельными атомами или

такими же совокупностями, представляющими собой фазу или непрерывную систему. В итоге появилось новое определение химических объектов как функции размера формирующихся ассоциатов или систем, которые назвали наноструктурами из-за их размера. Как результат, сформировалась новая классификация вещества, которая рассматривает отдельные атомы (молекулы), объекты, обладающие наноструктурой, и непрерывное вещество. Раздел химии, который изучает поведение и свойства наноструктурных объектов, получил наименование нанохимии [97, 98].

Для разных систем предельные размеры наноструктур могут варьироваться в довольно большом интервале. Возможно, чётко говорить о нижнем размерном пределе, определяемом габаритом простых димеризованных молекул и включающий диапазон от нескольких десятых нанометра до нескольких нанометров. Верхний предельный размер наноструктур невозможно оценить точным числом атомов или молекул и, следовательно, точным габаритом. В принципе, указанный габарит может соответствовать размерам коллоидных частиц. Следовательно, размерный диапазон наночастиц разных классов можно оценить как распространяющийся от нескольких ангстрем до нескольких сот нанометров [96]. Важно отметить, что цитированный размерный интервал полностью соответствует указанным выше диапазонам существования кластерной структуры и фрактального поведения в случае полимеров [46].

В итоге полученных за последние десять лет знаний нанохимия стала отдельным разделом химии, обладающим собственными определениями и четкими терминами. Двумя основными понятиями этого раздела химии являются нанореактор и наночастица [97]. Определение нанореактора основывается на функции наночастицы, другими словами, на тех эффектах, которые изменяют реакционную способность, свойства и т.п. наночастиц. Нанореакторами могут служить не только материальные объекты, но и полости нанометрового диапазона в пористых веществах в том случае, если они

демонстрируют отклонение реакционной способности и свойств [96]. При анализе вероятности образования наноструктур в полимерных материалах особое внимание следует уделить характерным чертам структуры полимерных цепей. Согласно современным воззрениям, полимерные макромолекулы являются цепными объектами, которые состоят из многочисленных мономерных звеньев или групп, соединяющихся химическими связями. Полимерные цепи могут быть линейными (гибко- или жесткоцепными), разветвленными с боковыми группами разных видов, сшитыми с разной плотностью химической сетки, а также дендримерами [96]. Полимерные цепи, принимая в расчет разную степень их гибкости, могут иметь различную конформацию как в твердофазном состоянии, так и в растворе. С учетом вышесказанного, очевидно, что полимерную структуру можно довольно полно описать с помощью некоторых дополнительных характеристик: конфигурации полимерной цепи, которая определяется ее химическим строением (только перестройка или разрушение химических связей в состоянии изменить конфигурацию цепи); макромолекулярной конформации, которая описывает распределение атомов макромолекулы с точки зрения геометрии и учитывает вероятность поворотов фрагментов цепи относительно химической связи; локальной упаковки частей макромолекул, зависящей от энергии и типа межмолекулярных связей и описывающей уровень упорядочения полимерных цепей между собой и в пространстве. На основании указанных постулатов полимеры представляют собой специфический вид материальных тел, обладающих очень большим структурным многообразием. Кроме того, сказанное выше следует дополнить известным фактом, что макромолекулярные клубки, кристаллиты, глобулы, пачки, которые представляют собой элементы структуры полимеров и в рамках которых можно рассматривать упомянутые выше структурные характеристики, т.е. локальную упаковку, конфигурацию, конформацию, могут быть включены в более усложненную систему супрамолекулярных формирований. Следовательно, это приводит к понятному

заклучению относительно сложной и имеющей несколько структурных уровней организации полимеров. Таким образом, полимерные материалы имеют сложную внутреннюю супрамолекулярную структуру, предполагающую различное расположение ее элементов друг относительно друга, что сопровождается их разного вида взаимодействиями [96].

Изложенные выше результаты исследований супрамолекулярных формирования определяют важнейший постулат – физические характеристики полимерных материалов кодируются на молекулярном уровне, а реализуются на супрамолекулярном. При учёте шкалы масштабов и разрешающей способности методов исследования структуры полимеров размер наночастицы может изменяться в пределах $1 \div 100$ и более нанометров. Размер кристаллитов полимера составляет $10 \div 20$ нм. Макромолекула может входить в несколько кристаллитов, так как при молекулярной массе $M \approx 6 \cdot 10^4$ её длина составляет более 400 нм. Эти рассуждения указывают на то, что макромолекулярные образования и полимерные системы в силу особенностей своего строения всегда являются наноструктурными системами.

Следовательно, вся история структурных исследований в химии полимеров, проводимых уже более 50 лет – это исследование наноструктур, а полимерные системы в этом смысле по определению являются естественными наноструктурными системами [96].

Естественным развитием изложенных выше взглядов на структуру полимеров является их трактовка как естественных нанокомпозитов. Такая трактовка представлена в монографиях [99, 100] для линейных аморфных полимеров и [101, 102] – для сшитых эпоксиполимеров. Указанная трактовка основана на представлениях кластерной модели структуры аморфного состояния полимеров [46, 48, 63], где кластеры рассматриваются как нанонаполнитель, а рыхлоупакованная матрица структуры полимера – как матрица нанокомпозита [99-102]. Первым и очевидным этапом такой трактовки

является определение кластеров как наночастиц (нанокластеров). Существует простой критерий для определения наночастиц: число атомов N_{am} в них не должно превышать $10^3 \div 10^4$ [103]. Авторы [99, 100] применили этот критерий к кластеру из $n_{cm} = 20$ статистических сегментов на примере поликарбоната и показали, что в этом случае $N_{am} = 186$, т.е., удовлетворяет критерию [103].

Однако, как показано в последнее время понятие «наночастица» (нанокластер) выходит далеко за рамки чисто размерных определений и означает специфику состояния вещества в нанoshкале размеров. Наночастицы, размеры, которых лежат в интервале порядка $1 \div 100$ нм [97], уже не являются классическими макроскопическими объектами. Они представляют собой пограничное состояние между макро- и микромиром и в силу этого имеют ряд специфических качеств, к которым следует отнести следующие [104]:

- 1) наночастицы являются самоорганизующимися неравновесными структурами, подчиняющимися законам синергетики;
- 2) они обладают очень развитой поверхностью;
- 3) наночастицы обладают квантовыми (волновыми) свойствами.

Как показано в работах [99, 100], кластеры обладают всеми указанными выше специфическими свойствами, что позволяет отнести их к разряду истинных наночастиц (нанокластеров).

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1. Объекты исследования

В качестве объектов для исследования аморфно-кристаллических полимеров как естественных нанокompозитов использованы следующие полимеры:

1) газофазный полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) промышленного производства марки ПЭВП-273, ГОСТ 16 338-85 со средневесовой молекулярной массой $2,5 \cdot 10^5$, показателем текучести расплава 1,0 г/10 мин и степенью кристалличности 0,687, определённой по плотности образцов;

2) газофазный ПЭВП промышленного производства марки ПЭВП-276, ГОСТ 16 338-85 со средневесовой молекулярной массой $1,4 \cdot 10^5$, показателем текучести расплава 3,6г/10мин и степенью кристалличности 0,723, определённой по плотности образцов;

3) полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) промышленного производства марки 10 803-02 со средневесовой молекулярной массой $1,5 \cdot 10^5$, показателем текучести расплава 2,2г/10мин и степенью кристалличности 0,448,;

4) полипропилен (ПП) промышленного производства марки 01 030 со средневесовой молекулярной массой $(2 \div 3) \cdot 10^5$, показателем текучести расплава 2,3÷3,6г/10 мин, степенью кристалличности 0,55 и индексом полидисперсности 4,5.

В качестве матричного полимера для изготовления нанокompозитов полимер/органоглина использованы две марки ПЭВП: Lupolen 5031 LQ 449 и EltexA 4009 MFN 1325, имеющие плотность 952 и 960 кг/м³, температуру плавления 404 и 407 К и показатель текучести расплава 6,5 и 0,9 г/10мин, соответственно. Обе марки ПЭВП поставлены в виде мелкого порошка [105].

В качестве нанонаполнителя использована органоглина промышленного производства марки Cloisite 20A и Cloisite 15A на основе Na^+ - монтмориллонита поставленная фирмой Southern Clay Products, Inc., США. Эти марки содержат один и тот же органоимодификатор (диметил – гидрированный аммоний), но в разных количествах: 95 и 125 мэкв/100г , соответственно [105].

В качестве совмещающего агента использован полиэтилен Fusabond E MB 100 D, привитый малеиновым ангидридом, производства фирмы DuPont, США. Этот полиэтилен, содержащий 0,9 мас.% малеинового ангидрида, имел плотность 960 кг/м^3 , показатель текучести расплава 2,0 г/10мин и температуру плавления 407K [105].

2.2. Методика приготовления нанокompозитов

Процесс приготовления был одинаков для всех нанокompозитов ПЭВП/ Na^+ - монтмориллонит (ПЭВП/ММТ) с содержанием нанонаполнителя $1 \div 5$ мас.%. Сначала требуемое количество органоглины смешивалось с порошкообразным ПЭВП и совмещающим агентом в механическом смесителе модели Dispermal F1 при скорости вращения мешалки 500 об/мин в течение 5 мин. Нанокompозиты ПЭВП/ММТ получены смешиванием в расплаве на двухшнековом экструдере Thermo Haake модели Reomex RTW 25/42, производства Великобритании (рис. 2.1).

Смешивание выполнено при температуре 453K и скорости вращения шнека 90 об/мин (сонаправленное вращение шнеков) в течение 17 мин [105].

2.3. Методика получения образцов

Образцы для испытаний получены методом литья под давлением на литьевой машине Test Sample Molding Apparate RR/TS MP (рис. 2.2.) фирмы Ray-Ran (Великобритания) при температуре 503K и давлении 43 МПа.

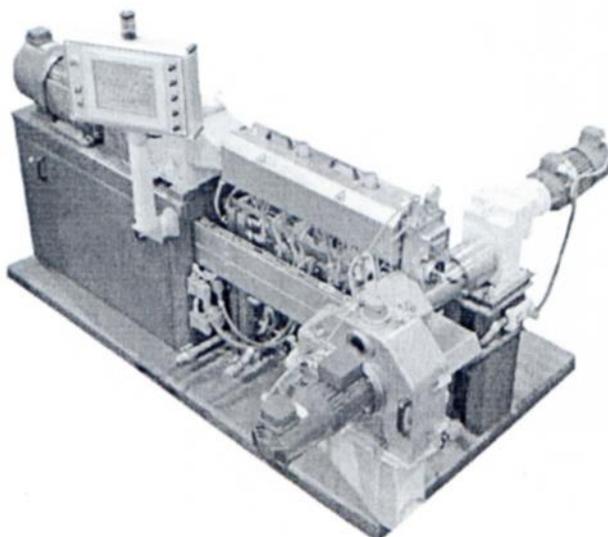


Рис. 2.1. Двухшнековый экструдер ThermoHaake, модель ReomexRTW 25/42 (Великобритания).

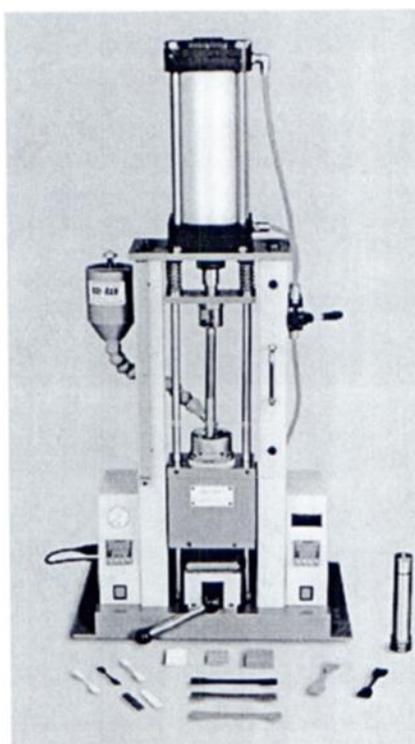


Рис. 2.2. Литьевая машина TestSampleInjectionMoldingApparateRR|TSMP фирмы Ray-Ran (Великобритания).

2.4. Методики проведения испытаний

2.4.1. Методика проведения испытаний на растяжение

Испытания при однократном кратковременном (квазистатическом) нагружении являются наиболее массовыми техническими измерениями механических свойств полимерных материалов.

К этой группе относится испытание на растяжение, в ходе которого производится нагружение образца до разрушения или заданного значения нагрузки (напряжения). Связь между напряжением, деформацией, температурой и временем проявляется в широком диапазоне деформаций и выражается графически в виде диаграммы напряжение-деформация, которая соответствует одной температуре испытаний. Фактор времени учитывается путём определения временного режима деформирования.

В ходе испытаний напряжение и деформация не измеряются непосредственно, поэтому результатом эксперимента является диаграмма нагрузка-смещение, по которой рассчитываются напряжение и деформация. Напряжение рассчитывается на исходное сечение образца, а деформация – на величину базового размера образца до испытаний.

К преимуществам этого метода испытаний относятся простой способ достижения однородного поля деформации в большом объёме материала и возможность реализации характерных для полимеров значений деформации. В измерениях при растяжении происходит не только изменение формы материала, но и его объёма, что может быть важно для оценки поведения материала.

Испытанию подвергались образцы типа «лопатка», тип 2, согласно ГОСТ 11 262-80. Такой тип образцов предназначен для испытания жёстких материалов. Образцы имели гладкую ровную поверхность без вздутий, сколов, трещин, раковин и других видимых дефектов. Использовалось не менее пяти

образцов для каждого опыта, которые кондиционировали не менее 16 час согласно ГОСТ 12 423-66 при температуре $(296 \pm 2)K$ и относительной влажности $(50 \pm 5)\%$.

Диаграммы нагрузка-удлинение, получены на универсальной испытательной машине Testing Machine CT-TCS 2000 (рис. 2.3) производства фирмы GOTECH (Тайвань). Указанные диаграммы получены при скорости деформации $\sim 10^{-3}c^{-1}$.

Модуль упругости E определён согласно уравнению:

$$E = \frac{(F_2 - F_1)\ell_0}{S_0(\Delta\ell_2 - \Delta\ell_1)}, \text{ МПа}, \quad (2.1)$$

где F_1 и F_2 - значения нагрузки, соответствующие деформациям 0,1 и 0,3%, Н; ℓ_0 - расчётная длина образца, мм; S_0 - начальная площадь поперечного сечения образца, мм²; $\Delta\ell_1$ и $\Delta\ell_2$ - удлинения, соответствующие нагрузкам F_1 и F_2 , мм.

За результат испытания принималось среднее арифметическое значение пяти измерений.

Предел текучести σ_T рассчитывали следующим образом:

$$\sigma_T = \frac{F_m}{A_0}, \text{ МПа}, \quad (2.2)$$

где F_m - максимальная (соответствующая «зубу текучести») нагрузка в испытаниях на растяжение, Н; A_0 снова даётся в мм².

Относительное удлинение (деформация) ε определено согласно уравнению:

$$\varepsilon = \frac{\Delta\ell}{\ell_0} \times 100, \%, \quad (2.3)$$

где $\Delta\ell$ - изменение расчётной длины образца, мм; ℓ_0 - начальная расчётная длина образца, мм.

2.4.2. Методика проведения испытаний на микротвёрдость по Шору

Поскольку механические характеристики, определяемые при разрушении, более чувствительны к процессам изменения структуры, то следует ожидать, что показатели микротвёрдости, определяемые с помощью острых индикаторов, должны быть чувствительным структурным индикатором. Одним из наиболее известных методов, использующих подобные индикаторы, является метод определения микротвёрдости по Шору. Принцип измерения микротвёрдости заключается в следующем: измеряют глубину вдавливания в материал конического индикатора под действием нагрузки при заданных условиях. В этом случае микротвёрдость обратно пропорциональна глубине вдавливания и зависит от модуля упругости и вязкоупругих свойств материала.

Образцы для измерения микротвёрдости имели цилиндрическую форму с диаметром 40 мм и высотой 5 мм. Измерения микротвёрдости по Шору (шкала D) выполнены согласно ГОСТ 24 621-91 на твёрдомере Hildebrand 1993 (рис. 2.4), производства Федеративной республики Германия. Проводились измерения максимальной микротвёрдости H_D после 1с. пребывания образца под нагрузкой. Выполнено не менее пяти измерений микротвёрдости 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.



Рис. 2.3. Универсальная разрывная машина Gotech Testing Machine CT-TCS 2000 (Тайвань).

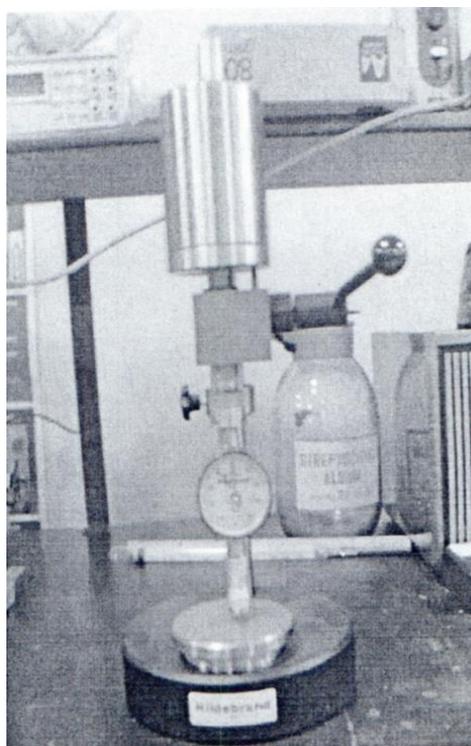


Рис. 2.4. Твёрдомер Hildebrand 1993 по Шору (шкала D) (Германия).

2.4.3. Методика измерения ударной вязкости по Шарпи образцов с надрезом

Ударная вязкость характеризует энергию, затраченную на разрушение образца. Этот показатель определяет способность материала поглощать и рассеивать энергию при деформировании. Сущность метода заключается в испытании, при котором образец, лежащий на двух опорах, подвергается удару маятника, причём линия удара находится посередине между опорами и непосредственно против надреза. Образец должен вплотную прилегать к опорам, а кромка маятника должна соприкасаться с образцом по всей его ширине. Для испытаний использовались образцы типа «планка» размером 80×10×4 мм с V-образным надрезом. Толщина образца под надрезом равна $3,2 \pm 0,2$ мм. Расстояние между опорами прибора (пролёт) – 60мм.

Использован маятниковый копёр модели Gotech Testing Machine GT-7045-MD (рис. 2.5), производство Тайвань, с запасом энергии 1Дж, чтобы при разрушении образца было израсходовано не менее 10% и не более 80% запаса энергии. Измерение энергии удара, затраченного на разрушение образца, определялось как разность между первоначальным запасом потенциальной энергии маятника и энергией, оставшейся у маятника после разрушения испытуемого образца. В расчёт принимались результаты, полученные на образцах, разрушившихся полностью или с разделением на части (удерживающихся на тонкой плёнке).

Ударную вязкость A_p образцов с надрезом в кДж/м² определяли по формуле:

$$A_p = \frac{U_p}{BD}, \quad (2.4)$$

где U_p - энергия, затраченная на разрушение образца с надрезом, Дж; B и D - ширина и толщина образца в его середине, мм, соответственно.

Испытания на удар по этому методу служат для оценки поведения материала под действием ударных нагрузок и определения меры вязкости (хрупкости) полимерного материала.

2.5. Статистическая обработка экспериментальных данных

Основная задача эксперимента, в конечном счёте, сводится к оценке генеральной средней по выборочным данным. Точность такой оценки называется ошибкой репрезентативности [106]:

$$\Delta x = \bar{x} - \bar{X}, \quad (2.5)$$

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 определённой (доверительной) вероятностью P_α , характеризующей вероятность попадания в симметричный доверительный интервал ($\bar{x} - \Delta x < \bar{X} < \bar{x} + \Delta x$).

В условиях измерения механических характеристик удобнее не считать погрешность эксперимента, а определить необходимое число измерений этой характеристики, например, модуля упругости E , в серии N (объём выборки), которое даст требуемую точность. Для этого задаёмся величиной доверительной вероятности P_α , которая здесь принята равной 0,95. Кроме того, необходимо определить размах вариации R в имеющихся экспериментальных данных, величина которого даётся следующим образом [106]:

$$R = x_{max} - x_{min}, \quad (2.6)$$

где x_{max} и x_{min} - соответственно максимальная и минимальная выборочная величина, определяемая в эксперименте.

Чтобы оценить объём выборки N , нужно предварительно определить величину критерия точности (критерия Стьюдента) t_R из уравнения [106]:

$$\Delta x = t_R R . \quad (2.7)$$

Затем определив величину t_R согласно уравнению (2.7), можно найти величину N (при условии $N < 10$) из приведенной странице 94 работы [106] таблицы.

Если мы хотим определить величину E с точностью $\pm 5\%$, т.е., для значения E в случае ПП в пределах 931÷1029 МПа, то из уравнения (2.5) получим $\Delta x = 49$ МПа и из уравнения (2.6) $R = 98$ МПа. Далее согласно уравнению (2.7) определяем критерий Стьюдента, равный $t_R = 2,0$. И наконец, из таблицы на странице 94 работы [106] для указанной величины t_R получим $N = 3$, т.е. для получения точности определения $E \pm 5\%$ с доверительной вероятностью $P_\alpha = 0,95$ требуется определить среднюю величину трёх измерений E .

Обратный расчёт Δx при $N = 5$, используемой в настоящей работе, показал, что реальная точность определения E равна $\pm 2,5\%$ при $\Delta x = 29$ МПа, что соответствует современным требованиям к точности определения механических характеристик [105].

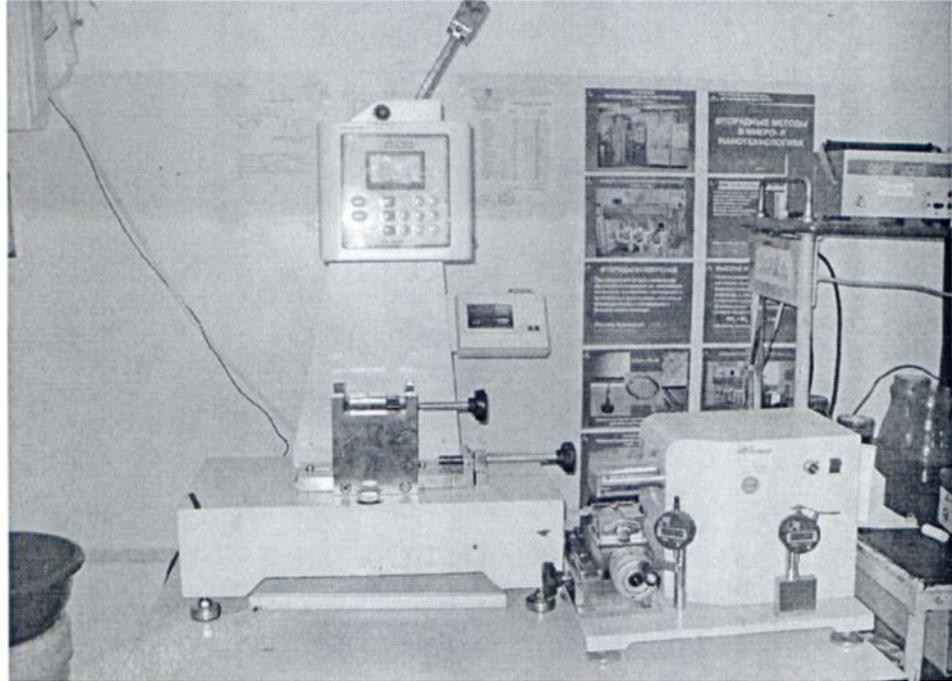


Рис. 2.5. Прибор марки Gotech Testing Machine GT-7045-MD (Тайвань)

Глава 3. Структурные особенности аморфно-кристаллических полимеров и нанокомпозитов на их основе

3.1. Механизмы формирования нанокластеров в аморфной фазе полимеров

Как отмечалось в главе 1, структура аморфных стеклообразных полимеров и аморфной фазы аморфно-кристаллических полимеров (аморфного состояния полимеров) в настоящее время является одной из наиболее дискутируемых проблем [67]. Любой макроскопический полимерный образец состоит из большого числа первичных элементов, под которыми можно понимать макромолекулярные клубки, статистические сегменты и т.п. Поэтому в силу самых общих концепций (например, теоремы Рамсея) структура полимера как система должна содержать упорядоченную подсистему [89]. В рамках кластерной модели структуры аморфного состояния полимеров [46, 48] такой упорядоченной подсистемой являются области локального порядка (нанокластеры). Если в аморфных стеклообразных полимерах нанокластеры имеют термофлуктуационную природу и их относительная доля $\varphi_{кл}$ является функцией температуры [46], то для аморфной фазы таких аморфно-кристаллических полимеров, как полиэтилены и ПП, ситуация несколько сложнее. Как известно [46], нанокластеры представляют собой «замороженный» локальный порядок в стеклообразном состоянии и при температурах T выше температуры стеклования T_c полимера наблюдается их распад. Тем не менее, для полиэтиленов и ПП при T порядка комнатной температуры и выше, т.е., при $T > T_c$ аморфной фазы, предполагается наличие локального порядка в этой фазе [107]. Постулируется, что в указанном случае механизм формирования кластеров связан с натяжением аморфных цепей в процессе кристаллизации [71]. Ранее было показано [108], что структура аморфного состояния полимеров успешно моделируется в рамках модели диффузионно-ограниченной агрегации частица-кластер (модели Виттена-Сандера). Исходя из этого, ниже будет выполнена идентификация механизмов

формирования нанокластерах с привлечением указанных выше моделей как в аморфных стеклообразных полимерах на примере поликарбоната (ПК), так и в аморфной фазе аморфно-кристаллических полимеров (при $T > T_c$) на примере ПЭВП и атактического ПП.

Функциональность нанокластеров F можно определить согласно уравнению (1.5). Поскольку кластер является аморфным аналогом КВЦ [46], то для него можно записать:

$$n_{кл} = \frac{F}{2}, \quad (3.1)$$

где $n_{кл}$ - число сегментов в одном нанокластере.

Как известно [109], для формирования структуры диффузионно-ограниченных агрегатов (ДОА) большое значение имеет стерический фактор p ($p \leq 1$), показывающий, что не все столкновения частиц с кластером происходят с надлежащей для присоединения частицы к кластеру ориентацией. Уменьшение p приводит к образованию более плотной структуры агрегатов ДОА типа частица-кластер, формирующихся согласно модели Виттена-Сандера (агрегатов WS). При этом в центральной части такого агрегата формируется компактная область, которая в рамках кластерной модели идентифицируется как нанокластер [46, 108]. Радиус $r_{кл}$ такого нанокластера (компактной области) определяется согласно уравнению [46]:

$$r_{кл} = \left(\frac{n_{кл} S}{\pi \eta} \right)^{1/2}, \quad (3.2)$$

где S - площадь поперечного сечения макромолекулы, η - плотность упаковки, для монодисперсных кругов равная 0,74 [46].

В свою очередь, величина p связана с $r_{кл}$ следующим соотношением [110]:

$$p \sim \frac{1}{r_{кл}}. \quad (3.3)$$

Из сравнения соотношений (3.2) и (3.3) можно видеть влияние молекулярного параметра S на величину p . Увеличение S при фиксированном $n_{кл}$ приводит к росту $r_{кл}$ и уменьшению p .

Как было показано ранее [46], и для аморфных стеклообразных, и для аморфно-кристаллических полимеров в общем наблюдается тенденция к снижению F и, следовательно, $n_{кл}$ и $r_{кл}$ по мере роста T , хотя для последних эта тенденция выражена гораздо слабее (рис. 3.1). Согласно соотношению (3.3) это означает увеличение p по мере роста T . Таким образом, величина p , которую можно рассматривать как вероятность присоединения частицы (статистического сегмента) к нанокластеру, имеет температурную зависимость, антибатную аналогичной зависимости когезионных характеристик [111]. Поэтому достаточно вероятное предположение об увеличении p по мере роста сил межмолекулярного притяжения не получило подтверждения.

Другим вероятным предположением является то, что усиление молекулярной подвижности по мере роста T , определяя увеличение числа возможных ориентаций статистического сегмента относительно нанокластера, приводит к росту p . Как известно [46], мерой молекулярной подвижности может служить фрактальная размерность $D_{ц}$ участка цепи между нанокластерами, методика расчёта которой дана в [46]. На рис. 3.2 показана зависимость $D_{ц}$ от величины средней энергии теплового движения статистического сегмента U , определяемой так [71]:

$$U = \frac{i}{2}kT , \quad (3.4)$$

где i – число степеней свободы сегмента, принятое равным 6 [71].

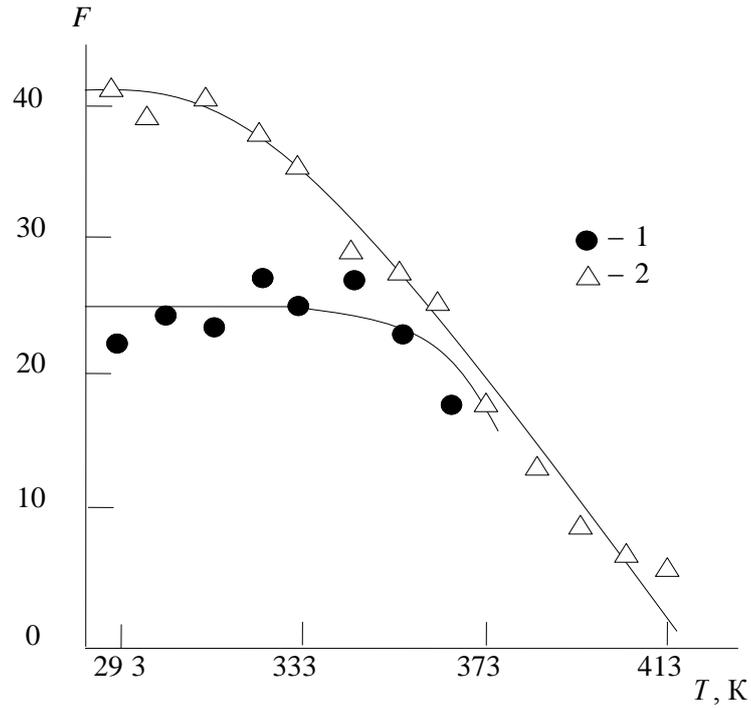


Рис. 3.1. Зависимости функциональности F нанокластеров от температуры T для ПК(1) и ПЭВП(2) [112].

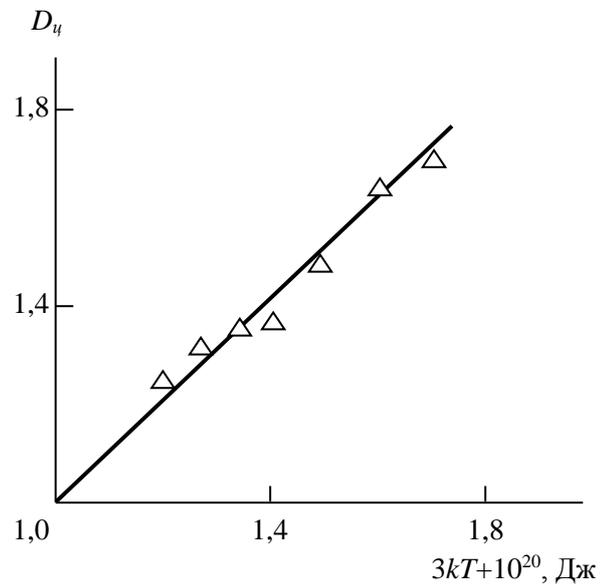


Рис. 3.2. Зависимость фрактальной размерности D_f участка цепи между нанокластерами от энергии теплового движения $3kT$ для ПК [112].

Как следует из данных рис. 3.2, наблюдается линейное увеличение D_u по мере роста U , что говорит о термофлуктуационной природе молекулярной подвижности в ПК. В свою очередь, авторы [46] получили линейную корреляцию $p(D_u)$.

Как можно предположить из данных рис. 3.1, описанный термофлуктуационный механизм уже не работает в случае таких аморфно-кристаллических полимеров как полиэтилены и ПП. Оценить степень натяжения аморфных цепей в процессе кристаллизации можно с помощью параметра β [95], величина которого определяется из соотношения [71]:

$$E = \frac{\rho RT}{M_{кл}} \cdot \frac{\beta^2}{S(1-k)^3}, \quad (3.5)$$

где значения $M_{кл}$ приняты по данным работы [107], k - степень кристалличности.

На рис. 3.3 приведена зависимость функциональность F нанокластеров от параметра β для ПЭВП и ПП. Как можно видеть, эта зависимость хорошо аппроксимируется общей для обоих указанных полимеров линейной корреляцией, проходящей через начало координат. Следовательно, корреляция $F(\beta)$ подтверждает сделанное предположение о том, что основным механизмом формирования областей локального порядка (нанокластеров) в расстеклованной аморфной фазе аморфно-кристаллических полимеров является натяжение цепей в процессе кристаллизации.

Отметим ещё один важный аспект рассматриваемой проблемы. Несмотря на отмеченное выше различие механизмов формирования областей локального порядка для аморфных стеклообразных и аморфно-кристаллических полимеров, для них являются общими закономерности образования агрегатов ДОА (агрегатов WS). Так, для аморфно-кристаллических ПЭВП и ПП усиление натяжения цепей, характеризуемое увеличением β , означает уменьшение

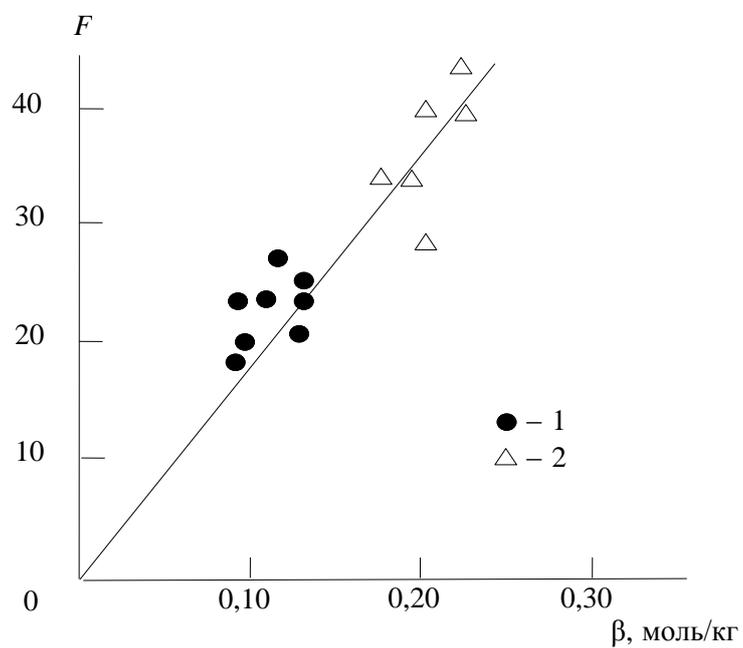


Рис. 3.3. Зависимость функциональности F нанокластеров от параметра β , характеризующего натяжение аморфных цепей в процессе кристаллизации, для ПЭВП(1) и ПП(2) [112].

набора возможных ориентаций статистических сегментов, снижение p и, как следствие, увеличение $r_{кл}$ (или F) согласно соотношению (3.3).

3.2. Формирование структуры аморфно-кристаллических полимеров и нанокомпозитов полимер/органоглина на их основе

Ранее было показано [36, 37], что частицы нанонаполнителя формируют в полимерной матрице каркас, обладающий фрактальными (в общем случае - мультифрактальными) свойствами и характеризуемый фрактальной размерностью D_k . Следовательно, формирование структуры полимерной матрицы в нанокомпозитах может быть описано не в евклидовом, а во фрактальном пространстве. Это обстоятельство самым существенным образом сказывается как на структуре, так и свойствах нанокомпозитов. Отметим, что аморфно-кристаллические полимеры было предположено рассматривать как естественные нанокомпозиты, в которых нанонаполнителем служит кристаллическая фаза [94]. В этом случае указанные полимеры являются аналогом нанокомпозитов полимер/органоглина. Ниже будет выполнен структурный анализ формирования фрактальных пространств (решёток) для аморфно-кристаллических полимеров и нанокомпозитов полимер/органоглина на их основе [113].

Как известно [114], фрактальная размерность объекта является функцией размерности пространства, в котором он формируется. В компьютерном модельном эксперименте эта ситуация рассматривается, как поведение фракталов на фрактальных (а не евклидовых) решётках [115]. Определить размерность каркаса (или фрактальной решётки) D_k можно с помощью следующего уравнения [116]:

$$v_F = \frac{2,5}{2 + D_k}, \quad (3.6)$$

где v_F – показатель Флори, связанный с размерностью макромолекулярного клубка D_f уравнением [116]:

$$v_F = \frac{1}{D_f}. \quad (3.7)$$

В свою очередь, величину размерности D_f для линейных полимеров даёт следующее простое уравнение [46]:

$$D_f = \frac{d_f}{1,5}, \quad (3.8)$$

где d_f - фрактальная размерность структуры полимерного материала, определяемая следующим образом [89]:

$$d_f = (d - 1)(1 + \nu), \quad (3.9)$$

где d - размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в нашем случае $d = 3$), ν – коэффициент Пуассона, оцениваемый по результатам механических испытаний с помощью соотношения [71]:

$$\frac{\sigma_T}{E} = \frac{1 - 2\nu}{6(1 + \nu)}, \quad (3.10)$$

где σ_T - предел текучести, E - модуль упругости.

Как известно [71], в случае аморфно-кристаллических полимеров из расплава в первую очередь формируется кристаллическая фаза, которая в дальнейшем порождает натяжение участков цепей в аморфной фазе (аморфных цепей), что существенно влияет на структуру указанных полимеров в целом (рис. 3.3). Исходя из этого фундаментального постулата, следует предположить, что именно кристаллическая фаза создаёт фрактальный каркас (аналог фрактальной решётки), определяющий в дальнейшем формирование структуры полимера. Как следует из уравнений (3.6)÷(3.8), величину D_k по

существо определяет размерность структуры d_f , которую альтернативно можно оценить следующим образом [117]:

$$d_f = 2 + k . \quad (3.11)$$

В случае ударных испытаний при вариации их температуры T в интервале 213÷333К следует ожидать снижения эффективной величины k по мере роста T [118]. Теоретически эту зависимость можно выразить в рамках модели термического кластера следующим образом [77]:

$$\varepsilon = k = \left(\frac{T_{nl} - T}{T_{nl}} \right)^\beta , \quad (3.12)$$

где ε - параметр порядка, T_{nl} - температура плавления (для ПЭВП $T_{nl} \approx 400\text{K}$ [117]), β - перколяционный критический индекс параметра порядка, равный 0,37 [93].

Далее можно рассчитать величину d_f согласно формуле (3.11) и оценить величину D_k (D_{kl}) для ПЭВП из уравнений (3.6)÷(3.8). На рис. 3.4 приведено сравнение величин D_k и D_{kl} для ПЭВП, из которого следует их хорошее соответствие (среднее расхождение этих размерностей составляет 3,3%), которое подтверждает постулат о том, что кристаллическая структура ПЭВП является аналогом фрактального пространства (решётки), в котором формируется структура этого полимера в целом.

Для нанокомпозитов ПП/ММТ на поверхности пластин органоглины формируются межфазные области, подвергающиеся эпитаксиальной кристаллизации [11] и поэтому уравнение (3.11) можно переписать так [37]:

$$d_f = 2 + k + \varphi_{mf} , \quad (3.13)$$

где φ_{mf} - относительная доля межфазных областей, которую можно определить с помощью следующего перколяционного соотношения [37]:

$$\frac{E_H}{E_M} = 1 + 11(\varphi_H + \varphi_{mf})^{1,7}, \quad (3.14)$$

где E_H и E_M - модули упругости нанокомпозита и матричного полимера, соответственно, φ_H - объёмное содержание нанонаполнителя, определяемое согласно хорошо известному уравнению [37]:

$$\varphi_H = \frac{W_H}{\rho_H}, \quad (3.15)$$

где W_H - массовое содержание нанонаполнителя, ρ_H - его плотность, оцениваемая для наночастиц следующим образом [37]:

$$\rho_H = 188(D_r)^{1/3}, \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}, \quad (3.16)$$

где D_r - размер частицы нанонаполнителя, принимаемый для органоглины равным среднеарифметическому трёх основных размеров её пластины – длины, ширины и толщины (100, 35 и 1 нм, соответственно) [1].

Расчёт величины d_f согласно уравнению (3.13) и последующее определение размерности $D_k(D_{k2})$ согласно формулам (3.6)÷(3.8) показали хорошее соответствие величин D_k и D_{k2} для нанокомпозитов ПП/ММТ (среднее расхождение D_k и D_{k2} составляет 2,2%), что следует из приведенного на рис. 3.4 сравнения этих размерностей.

Определить величину D_k (D_{k3}) непосредственно можно с помощью следующего эмпирического уравнения [116]:

$$\varphi_{mf} = \frac{D_{k3} + 2,55d_0 - 7,10}{3,10}, \quad (3.17)$$

где d_0 - размерность поверхности исходных частиц нанонаполнителя.

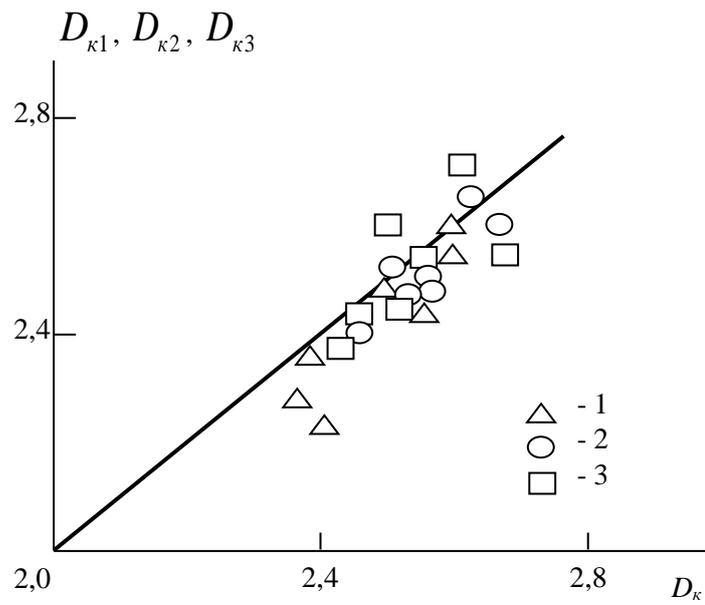


Рис. 3.4. Сравнение размерностей фрактального пространства D_{κ} (уравнение (3.6)) и $D_{\kappa 1}(1)$, $D_{\kappa 2}(2)$, $D_{\kappa 3}(3)$ для ПЭВП-276 (1) и нанокompозитов ПЭВП/ММТ (2, 3) [113].

Для органоглины величина $d_0 = 2,78 \div 2,83$ была определена экспериментально [118]. Однако, полимерная цепь, которая формирует межфазные области, состоит из жёстких статистических сегментов конечной длины и не может «воспроизвести» эту высокую шероховатость поверхности пластин органоглины [37]. Поэтому в данном случае используется эффективная величина d_0 , которая принята равной 2,0 [119]. На рис. 3.4 приведено сравнение размерностей D_k и D_{k3} для нанокомпозитов ПП/ММТ, которое продемонстрировало их хорошее соответствие (среднее расхождение D_k и D_{k3} составляет 3,4%).

Следовательно, приведенные выше оценки показали, что размерность пространства D_k , в котором формируется структура аморфно-кристаллических полимеров и нанокомпозитов полимер/органоглина на их основе, в любом случае определяется их кристаллической структурой. В случае матричного полимера размерность D_k зависит от степени кристалличности собственного полимера, а в случае нанокомпозитов этот фактор усиливается формированием межфазных областей на поверхности пластин органоглины, которые подвергаются эпитаксиальной кристаллизации.

И в заключение отметим, что рассматриваемый в настоящем разделе вопрос имеет не только теоретическое, но и прикладное значение. Так, ранее было показано [37], что одна из наиболее важных механических характеристик, а именно, модуль упругости E , зависит от D_k следующим образом:

$$E^{1/2} = 0,61(D_k - 1), \text{ ГПа.} \quad (3.18)$$

Нетрудно видеть, что увеличение D_k от 2 до 3 приводит к увеличению модуля упругости от 0,23 до 1,82 ГПа, т.е., почти в 8 раз.

На рис. 3.5 приведено сравнение полученных экспериментально E и рассчитанных согласно уравнению (3.18) E^T значений модуля упругости для исследуемых наноматериалов. Хотя эмпирическое уравнение (3.18) было

получено для других нанокомпозитов, но и в рассматриваемом случае оно даёт удовлетворительное соответствие с экспериментом.

Авторы [120] продемонстрировали, что введение органоглины в ПЭВП приводит к изменению кристаллической морфологии матричного полимера, а именно, увеличению размеров сферолитов примерно в два раза. Поэтому далее будет исследовано влияние кристаллической морфологии полимерной матрицы на структуру и свойства нанокомпозитов ПЭВП/ММТ в рамках фрактального анализа [1. 3].

На рис. 3.6 приведена зависимость размерности фрактального пространства (фрактальной решётки) D_k , в котором формируется структура рассматриваемых нанокомпозитов, от среднего диаметра сферолитов $D_{сф}$. Величина D_k определена согласно уравнению (3.6). Как можно видеть, корреляция $D_k(D_{сф})$ линейна и аналитически описывается следующим эмпирическим уравнением [121]:

$$D_k = 2,1 \times 10^{-2} D_{сф} + 2,5, \quad (3.19)$$

где величина $D_{сф}$ даётся в мкм.

Из уравнения (3.19) следует, что минимальная величина D_k достигается при $D_{сф} = 0$ и равна 2,5, что согласно уравнениям (3.6)÷(3.8) соответствует фрактальной размерности структуры $d_f \approx 2,17$. Поскольку максимальная величина любой фрактальной размерности для реальных объектов, в том числе и D_k , не может превышать 2,95 [89], то из уравнения (3.19) можно оценить предельную величину $D_{сф}$ для указанного матричного полимера, которая равна $\sim 21,5$. Отметим также, что большой разброс данных на рис. 3.6 обусловлен трудностью точного определения величины $D_{сф}$ [120].

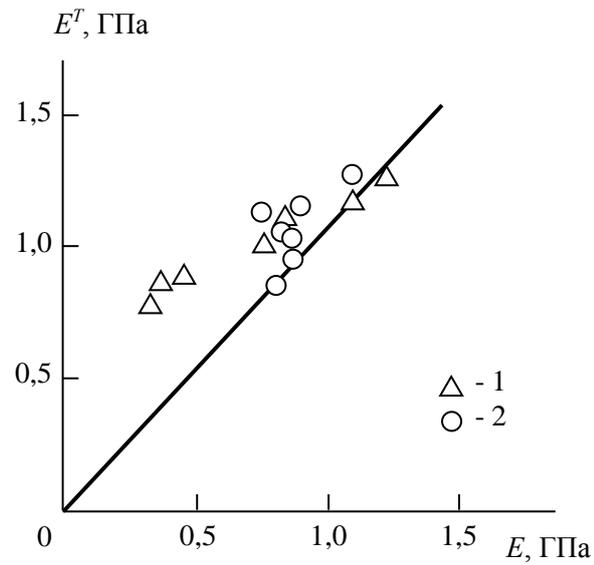


Рис. 3.5. Сравнение экспериментальных E и рассчитанных согласно уравнению (3.18) E^T значений модуля упругости для ПЭВП-276 (1) и нанокompозитов ПП/ММТ (2) [113].

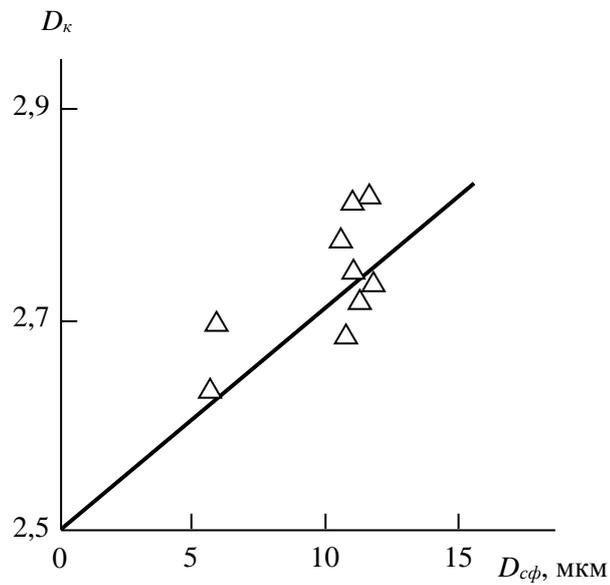


Рис. 3.6. Зависимость размерности пространства D_k от среднего диаметра сферолитов D_{sf} для нанокompозитов ПЭВП/ММТ [121].

Состав рассматриваемых нанокомпозитов и средние значения $D_{сф}$ для них приведены в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Состав и средний диаметр сферолитов нанокомпозитов ПЭВП/ММТ [121].

Условное обозначение образца	Содержание малеинового ангидрида, масс.%	Содержание ММТ, масс.%	Средний диаметр сферолитов, $D_{сф}$, мкм
А	-	-	5,70
В	1,0	-	5,80
С	-	1,0	11,62
Д	-	2,5	10,68
Е	-	5,0	10,75
F	1,0	1,0	11,68
G	2,5	2,5	11,12
Н	5,0	5,0	11,0
I	5,0	2,5	11,30

Как известно [46], в процессе деформирования аморфно-кристаллических полимеров может быть реализовано частичное плавление – рекристаллизация (механическое разупорядочение) кристаллической фазы, которое количественно описывается в рамках фрактальной концепции пластичности [122]. Согласно указанной концепции, значение коэффициента Пуассона в точке текучести ν_T можно оценить следующим образом:

$$\nu_T = \chi\nu + 0,5(1 - \chi), \quad (3.20)$$

где χ - относительная доля упруго деформированного полимера, ν - коэффициент Пуассона в области упругих деформаций, определяемый согласно уравнению (3.10), а величина ν_T принята равной 0,45 [46].

Расчёт относительной доли кристаллической фазы $\chi_{кр}$, подвергшейся механическому разупорядочению, можно выполнить согласно уравнению [46]:

$$\chi_{кр} = \chi - \alpha_{ам} - \varphi_{кл}, \quad (3.21)$$

где $\alpha_{ам}$ - относительная доля аморфной фазы, равная $(1-k)$, а относительная доля нанокластеров $\varphi_{кл}$ определена с помощью следующего фрактального соотношения [46]:

$$d_f = 3 - 6 \left(\frac{\varphi_{кл}}{S C_\infty} \right)^{1/2}, \quad (3.22)$$

где S - площадь поперечного сечения макромолекулы, равная $14,4\text{Å}^2$ для ПЭВП [46], C_∞ - характеристическое отношение, которое является показателем статистической гибкости полимерной цепи [75] и связано с размерностью d_f следующим соотношением [46]:

$$C_\infty = \frac{2d_f}{d(d-1)(d-d_f)} + \frac{4}{3}. \quad (3.23)$$

Как известно [46], параметр $\chi_{кр}$ оказывает существенное влияние на деформационное поведение и механические свойства аморфно-кристаллических полимеров. На рис. 3.7 приведена зависимость $\chi_{кр}(D_k)$ для рассматриваемых нанокомпозитов, которая оказалась линейной, что позволяет описать её аналитически следующим образом [121]:

$$\chi_{кр} = 1,88(D_k - 2,55). \quad (3.24)$$

Из уравнения (3.21) следует, что максимальная величина $\chi_{кр}(\chi_{кр}^{max})$ достигается при следующих условиях: $\chi=1,0$ и $\varphi_{кл}=0$. В этом случае реализуется условие $\chi_{кр}^{max}=k$, что следовало ожидать из самых общих соображений. Для рассматриваемых нанокомпозитов величина $\chi_{кр}^{max}=k=0,72$

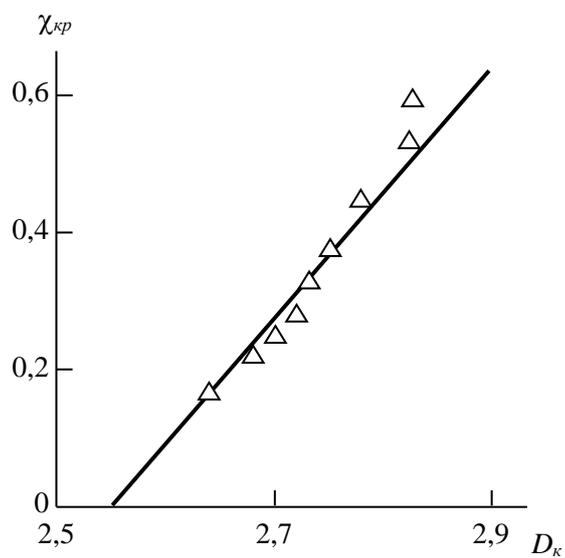


Рис. 3.7. Зависимость относительной доли кристаллической фазы $\chi_{кр}$, подвергающейся механическому разупорядочению, от размерности пространства D_k для нанокомпозитов ПЭВП/ММТ [121].

согласно уравнению (3.24) достигается при $D_k \approx 2,933$, что близко к указанному выше предельному значению $D_k = 2,95$ [89].

Минимальная величина $\chi_{кр} = 0$ согласно уравнению (3.24) достигается при $D_k = 2,55$ или, согласно формулам (3.6)÷(3.8), при $d_f = 2,73$. Величину d_f также можно оценить согласно уравнению (3.11). Из уравнений (3.24) и (3.11) следует, что общая вариация $\chi_{кр} = 0 \div 0,72$ реализуется при постоянной величине $k=0,72$, т.е., этот параметр не зависит от степени кристалличности, а определяется только изменением кристаллической морфологии полимерной матрицы.

Как известно [1], параметр $\chi_{кр}$ оказывает существенное влияние на свойства нанокомпозитов полимер/органоглина. Модуль упругости нанокомпозитов E_n связан с параметром $\chi_{кр}$ следующим соотношением [121]:

$$E_n = (40 + 54,9\chi_{кр}) \sigma_T . \quad (3.25)$$

На рис. 3.8 приведено сравнение полученных экспериментально E_n и рассчитанных согласно уравнению (3.25) E_n^T значений модуля упругости для рассматриваемых нанокомпозитов. Величина $\chi_{кр}$ в этом случае была определена согласно уравнению (3.24). Как следует из данных рис. 3.8, получено удовлетворительное соответствие теории и эксперимента (среднее расхождение E_n и E_n^T составляет $\sim 14\%$), достаточное для выполнения предварительных оценок.

И в заключение оценим степень общности предложенной в настоящем разделе трактовки на примере ПЭВП-276 и нанокомпозитов ПЭВП/ММТ с другой маркой ПЭВП в качестве матричного полимера [105]. На рис. 3.9 приведена зависимость $\chi_{кр}(D_k)$ для ПЭВП-276, которая хорошо аппроксимируется линейной корреляцией и может быть аналитически описана следующим эмпирическим уравнением [123]:

$$\chi_{кр} = 1,02(D_k - 2,25) . \quad (3.26)$$

Рассмотрим два предельных случая, которые даёт уравнение (3.26). Для $\chi_{кр} = 0$ получим $D_k=2,25$ или $d_f=2,50$ согласно уравнениям (3.6)÷(3.8). Как известно [89], условие $d_f=2,50$ определяет переход к хрупкому разрушению материалов, вследствие чего условие $\chi_{кр}=0$ является критерием хрупко-вязкого перехода для рассматриваемого ПЭВП. Кроме того, согласно уравнению (3.11) величина $d_f=2,50$ означает степень кристалличности $k=0,50$, минимальную для полиэтиленов вообще [124]. Второй предельный случай можно получить из уравнения (3.21) при следующих условиях: $\chi=1,0$ и $\varphi_{кл}=0$. Нетрудно видеть, что указанные условия определяют максимально возможную величину $\chi_{кр}$ для аморфно-кристаллических полимеров: $\chi_{кр} = k$.

Как следует из данных рис. 3.9, указанное условие реализуется при $D_k \approx 2,95$ или, согласно уравнениям (3.6)÷(3.8), при $d_f = 2,95$, т.е., максимальной возможной размерности для реальных твёрдых тел [89]. Следовательно, и для ПЭВП-276 оба предельных случая, которые даёт зависимость $\chi_{кр}(D_k)$, соответствуют известным критериям фрактального анализа.

Как известно [46], величина модуля упругости аморфно-кристаллических полимеров E увеличивается по мере роста $\chi_{кр}$ согласно уравнению (3.25). Однако, учитывая формулу (3.26), можно получить прямое соотношение $E - D_k$, которое приведено на рис. 3.10 в форме корреляции $E^{1/3}(D_k)$ (такая форма корреляции выбрана с целью её линеаризации). Как можно видеть, зависимость $E^{1/3}(D_k)$ линейна и аппроксимируется следующим эмпирическим соотношением [123]:

$$E^{1/3} = 0,61(D_k - 1) , \quad \text{ГПа} \quad (3.27)$$

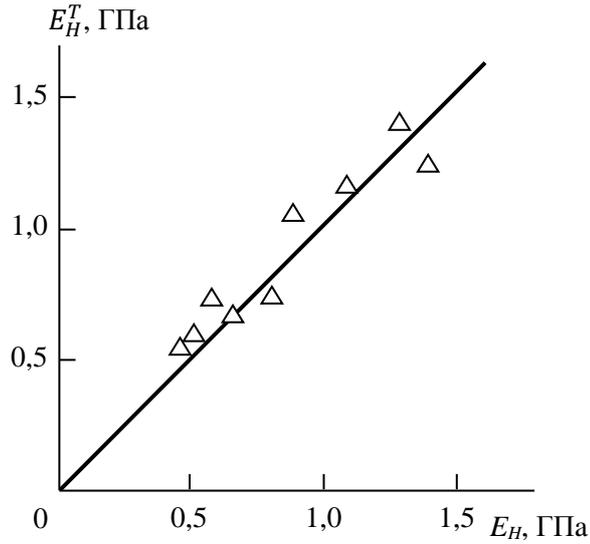


Рис. 3.8. Соотношение между экспериментальными E_H и рассчитанными согласно уравнениям (3.24) и (3.25) E_H^T значениями модуля упругости для нанокompозитов ПЭВП/ММТ [121].

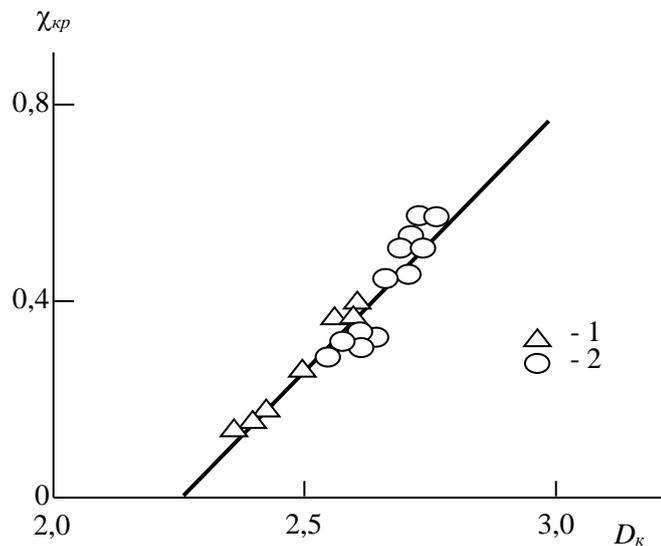


Рис. 3.9. Зависимость относительной доли кристаллической фазы $\chi_{кр}$, подвергающейся механическому разупорядочению, от размерности пространства D_k для ПЭВП (1) и нанокompозитов ПЭВП/ММТ (2) [123].

Рассмотрим предельные случаи, следующие из уравнения (3.27). При максимально возможной для реальных твёрдых тел величине $D_k = 2,95$ [89] максимальное значение $E_{max} \approx 1,68$ ГПа, что несколько превышает величину $E = 1,27$ ГПа, полученную в ударных испытаниях. Указанная величина E_{max} несколько ниже полученного для ПЭВП значения $E_{max} = 2,8$ ГПа в испытаниях с частотой 1,45 МГц [46], но хорошо согласуется со значением $E = 1,57$ ГПа, полученным в ударных испытаниях при температуре жидкого азота ($T = 77\text{К}$) [48]. Величина $E=0$ достигается при $D_k=1,0$ или $d_f = 1,8$. Размерность $d_f = 1,8 < 2,0$ означает пористую структуру полимерного материала. Как известно [125], при критической пористости $P=0,84$ материал теряет структурную связность и в этом случае $E=0$. Таким образом, предельные случаи, полученные согласно уравнению (3.27), также согласуются с известными литературными данными [46, 48, 125].

На рис. 3.9 и 3.10 также показаны данные для нанокompозитов ПЭВП/ММТ. Как можно видеть, приведенные на указанных рисунках зависимости в равной степени хорошо описывают результаты как для матричного ПЭВП, так и нанокompозитов полимер/органоглина на его основе. Нетрудно видеть, что введение органоглины приводит к повышению d_f и соответствующему этому эффекту увеличению D_k , $\chi_{кр}$ и E_n . Иначе говоря, свойства и деформационное поведение нанокompозитов полимер/органоглина определяются структурой полимерной матрицы, видоизменённой введением нанонаполнителя, а не собственно органоглиной. Необходимо обратить внимание на тот факт, что при определении модуля упругости нанокompозита соответствующий параметр нанонаполнителя не учитывался.

Как следует из приведенных результатов, предложенная трактовка в равной степени корректна и для полиэтилена, и для нанокompозитов на его основе, а изменение характеристик матричного полимера может изменить только константы в уравнениях этой трактовки.

3.3. Взаимосвязь структурных уровней для нанокомпозитов полимер/органоглина с аморфно-кристаллической матрицей

Полимерные нанокомпозиты представляют собой сложные динамические системы, в которых существует взаимосвязь всех структурных уровней: молекулярного, надсегментального и морфологического [96]. Введение нанонаполнителя (в рассматриваемом случае – органоглины) приводит к изменению баланса указанных выше структурных уровней и, соответственно, к изменению свойств нанокомпозитов [36, 37]. Поэтому в настоящем разделе будет выполнено исследование взаимосвязи характеристик упомянутых выше уровней на примере нанокомпозитов ПЭВП/ММТ [120].

Как известно [71], при кристаллизации из расплава кристаллические области аморфно-кристаллических полимеров порождают натяжение аморфных цепей, которое характеризуется параметром β и оказывает сильное влияние на свойства указанных полимеров. Величину β можно определить согласно уравнению [37]:

$$\beta = \frac{E_n}{E_{кр}(1 - k)}, \quad (3.28)$$

где $E_{кр}$ - аксиальный модуль упругости кристаллической компоненты, равный 225 ГПа [37].

Наиболее общей молекулярной характеристикой полимерных материалов является характеристическое отношение C_∞ , которое служит показателем статистической гибкости полимерной цепи и определяется согласно уравнению (3.23). На рис. 3.11 приведена зависимость $C_\infty(\beta^{1/2})$ (такая форма этой зависимости выбрана с целью её линейризации), которая демонстрирует рост C_∞ по мере увеличения β и описывается следующим эмпирическим уравнением [126]:

$$C_\infty = 2 + 45\beta^{1/2}. \quad (3.29)$$

Нетрудно видеть, что при отсутствии натяжения аморфных цепей ($\beta = 0$) величина C_∞ достигает своего минимального значения, равного 2,0 [127], что соответствует минимальной размерности $d_f = 2,0$ согласно уравнению (3.23) или, согласно эмпирической формуле (3.11), нулевой степени кристалличности.

Надмолекулярную (точнее, надсегментальную) структуру полимера можно охарактеризовать уровнем локального порядка, описываемого с помощью относительной доли нанокластеров $\varphi_{кл}$, которая определяется из уравнения (3.22). На рис. 3.12 приведена зависимость $\varphi_{кл}$ от молекулярной кратности вытяжки $\lambda_{мол}$ для компоноров сверхвысокомолекулярный полиэтилен/боксит (СВМПЭ/боксит) (сплошная линия). Для нанокомпозитов ПЭВП/ММТ аналог параметра $\lambda_{мол}$ можно получить как отношение β/β_{min} , где β_{min} - минимальное натяжение аморфных цепей для ПЭВП с величиной $E=0,3$ ГПа [37].

Как следует из данных рис. 3.12, зависимость $\varphi_{кл}(\beta/\beta_{min})$ для нанокомпозитов ПЭВП/ММТ хорошо согласуется с аналогичной зависимостью $\varphi_{кл}(\lambda_{мол})$ для экструдированных (ориентированных) компоноров [117]. Иначе говоря, уровень локального порядка, характеризуемый параметром $\varphi_{кл}$, снижается по мере натяжения цепей независимо от его происхождения.

Как известно [128], модуль упругости дисперсно-наполненных нанокомпозитов увеличивается по мере уменьшения размеров частиц нанонаполнителя. При рассмотрении полимеров как естественных нанокомпозитов роль нанонаполнителя играют нанокластеры и уменьшение их размеров также приводит к увеличению E_n [99, 100].

Оценить размер нанокластеров можно количеством статистических сегментов $n_{кл}$, входящих в них. Величина $n_{кл}$ определяется следующим образом [46]:

$$n_{кл} = \frac{2M_3}{M_{кл}}, \quad (3.30)$$

где M_3 и $M_{кл}$ - молекулярная масса участка цепи между узлами традиционных макромолекулярных «захлёстов» и нанокластерами, соответственно.

Для ПЭВП $M_3 = 1790$ г/моль [37], а величина $M_{кл}$ определяется согласно уравнению (1.2). На рис. 3.13 приведена зависимость $n_{кл}(\beta)$ для рассматриваемых нанокомпозитов, из которой следует снижение $n_{кл}$ по мере роста β . Указанное снижение $n_{кл}$ приводит к увеличению E_n от 0,46 до 1,40 ГПа, т.е., примерно в три раза [120].

Из сравнения рис. 3.3 и 3.13 следует важное различие в поведении аморфно-кристаллических полимеров и нанокомпозитов на их основе: если для первых увеличение β приводит к росту $n_{кл}$ и повышению E (например, при изменении температуры испытаний, рис. 3.1), то для вторых увеличение β снижает $n_{кл}$ и, как следствие, повышает E_n . При этом оба метода расчёта β (уравнения (3.5) и (3.28)) дают повышение β по мере роста модуля упругости указанных полимерных материалов.

И в заключение настоящего раздела рассмотрим степень видоизменения кристаллической структуры исследуемых нанокомпозитов в процессе деформирования, которая характеризуется долей кристаллитов $\chi_{кр}$, подвергающихся механическому разупорядочению. На рис. 3.14 приведена зависимость $\chi_{кр}$ от решёточного параметра Грюнайзена γ_L для нанокомпозитов ПЭВП/ММТ и ПЭВП в ударных испытаниях. Величина γ_L определена согласно уравнению [3]:

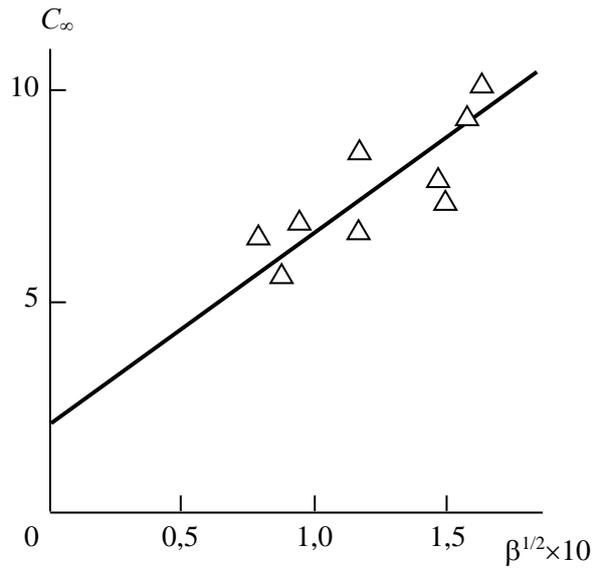


Рис. 3.11. Зависимость характеристического отношения C_∞ от степени натяжения аморфных цепей β для нанокомпозитов ПЭВП/ММТ [126].

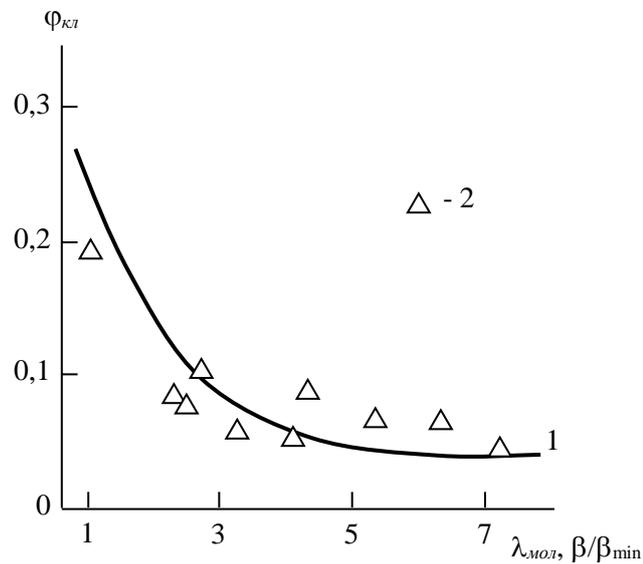


Рис. 3.12. Зависимость относительной доли нанокластеров φ_{kl} от молекулярной кратности вытяжки λ_{mol} (1) или β/β_{min} (2) для композитов СВМПЭ/боксит (1) и нанокомпозитов ПЭВП/ММТ (2) [126].

$$\gamma_L = \frac{d_f}{2,5(d - d_f)} . \quad (3.31)$$

Как можно видеть, для обоих рассматриваемых полимерных материалов зависимости $\chi_{кр}(\gamma_L)$ линейны, но при $\chi_{кр}=0$ экстраполируются к разным значениям γ_L : для ПЭВП к $\gamma_L = 2,0$ и для ПЭВП/ММТ – к $\gamma_L = 3,30$. Это означает, что условие $\chi_{кр}=0$ реализуется при разных значениях размерности структуры d_f : 2,50 и 2,67, соответственно. Как известно [89], указанные значения d_f соответствуют началу квазихрупкого и вязкого разрушения, соответственно. Иначе говоря, для исходного ПЭВП механическое разупорядочение может быть реализовано при квазихрупком разрушении, а для нанокмозитов ПЭВП/ММТ – только при вязком.

Поскольку механическое разупорядочение кристаллической фазы является энергозатратным процессом, то из выполненного выше анализа следует, что введение органоглины охрупчивает матричный ПЭВП. Увеличение $\chi_{кр}$ по мере роста γ_L объясняется следующим образом. Как известно [71], параметр Грюнайзена межмолекулярных связей γ_L характеризует степень ослабления указанных связей при воздействии на полимер, поэтому увеличение γ_L облегчает механическое разупорядочение кристаллической фазы, т.е., повышает $\chi_{кр}$.

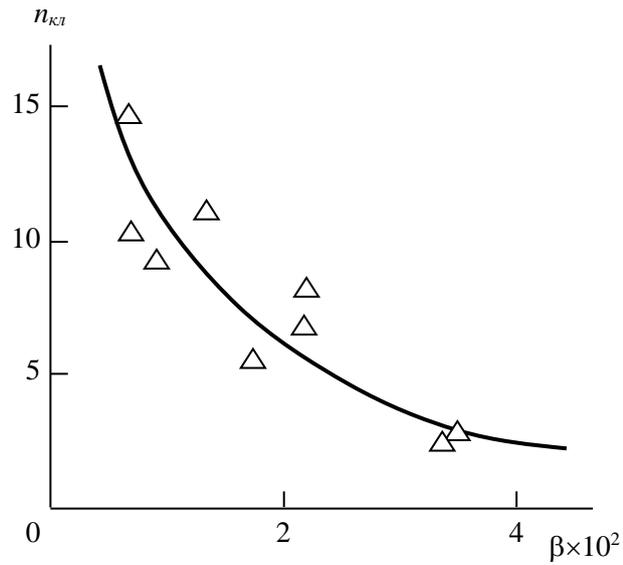


Рис. 3.13. Зависимость числа статистических сегментов в одном нанокластере $n_{кл}$ от степени натяжения аморфных цепей β для нанокомпозитов ПЭВП/ММТ [126].

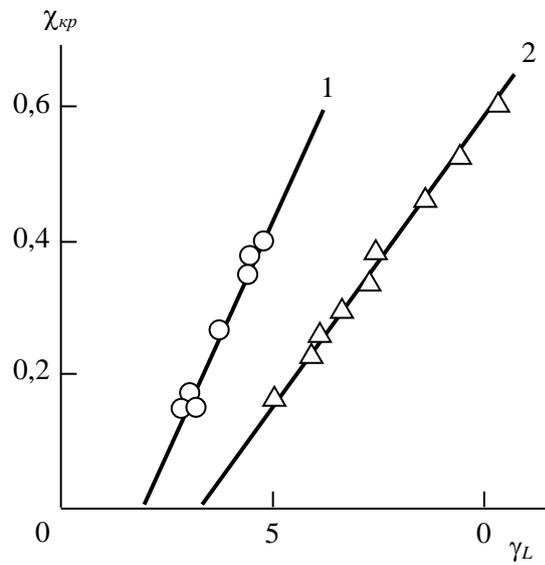


Рис. 3.14. Зависимости относительной доли кристаллической фазы $\chi_{кр}$, подвергающейся механическому разупорядочению, от решётчного параметра Грюнайзена γ_L для ПЭВП (1) и нанокомпозитов ПЭВП/ММТ (2) [126].

3.4. Аморфно-кристаллические полимеры как естественные нанокомпозиты: межфазная адгезия

Как известно [117], аморфно-кристаллические полимеры, подобные полиэтилена и ПП, при температуре порядка комнатной имеют расстеклованную аморфную фазу. Это означает, что модуль упругости такой фазы невысок и составляет величину порядка 10 МПа [67]. В то же время модуль упругости указанных полимеров может достигать значений $\sim 1,0 \div 1,44$ МПа [11, 105] и сравним с соответствующим параметром для аморфных стеклообразных полимеров. В случае последних было показано [99, 101], что они могут рассматриваться как естественные нанокомпозиты, в которых нанонаполнителем служат нанокластеры, а в качестве матрицы рассматривается рыхлоупакованная матрица полимера в рамках кластерной модели структуры аморфного состояния полимеров [46, 48]. В этом случае модуль упругости стеклообразной рыхлоупакованной матрицы составляет величину порядка 0,8 ГПа, а соответствующий параметр для полимера (например, поликарбоната или полиарилата) - $\sim 1,6$ ГПа. Иначе говоря, степень усиления рыхлоупакованной матрицы нанокластера для аморфных стеклообразных полимеров равна ~ 2 , тогда как для указанных выше аморфно-кристаллических полимеров степень усиления может превышать два порядка. Аналогично линейным аморфным [99, 100] и сетчатым [101, 102] полимерам аморфно-кристаллический полимер можно рассматривать как естественный гибридный нанокомпозит, в котором каучукоподобная матрица армируется двумя типами нанонаполнителя: нанокластерами (аналог дисперсного нанонаполнителя с размерами порядка 1 нм [46]) и кристаллитами (аналог органоглины с размерами порядка 30÷50 нм [129]). Как показано выше, формирование нанокластеров в расстеклованной аморфной фазе аморфно-кристаллических полимеров обусловлено натяжением цепей в процессе кристаллизации [46]. Ниже будет выполнена оценка уровня межфазной адгезии аморфная фаза – кристаллиты и выяснение влияющих на него факторов

при рассмотрении полиэтиленов (ПЭВП и ПЭНП) как естественных гибридных нанокомпозитов.

Аморфно-кристаллические полимеры можно рассматривать как естественные нанокомпозиты, а более конкретно – как аналог нанокомпозитов полимер/органоглина, поскольку по своей структуре пластинчатые кристаллиты и органоглина близки [3, 129]. В этом случае степень усиления указанных полимеров $\frac{E}{E_{ам}}$ определяется следующим образом [37]:

$$\frac{E}{E_{ам}} = 1 + 11(\varphi_n + \varphi_{мф} b_\alpha)^{1,7}, \quad (3.32)$$

где E и $E_{ам}$ - модули упругости полимера и аморфной фазы, соответственно, φ_n - объёмная степень наполнения ($\varphi_n = k$), $\varphi_{мф}$ - относительная доля межфазных областей, b_α - безразмерный параметр, характеризующий уровень межфазной адгезии, а уравнение (3.32) является модификацией перколяционного соотношения (3.14).

В качестве первого приближения величина $\varphi_{мф}$ принята постоянной и равной типичной для рассматриваемых полимеров величине 0,05 [117]. Расчёт $E_{ам}$ для расстеклованной аморфной фазы выполнен согласно теории каучуковой высокоэластичности [67]:

$$G_{ам} = k(\nu_{кл} + \nu_3)T, \quad (3.33)$$

где $G_{ам}$ - модуль сдвига аморфной фазы, k - постоянная Больцмана, $\nu_{кл}$ и ν_3 - плотности кластерной сетки макромолекулярных зацеплений и сетки традиционных макромолекулярных «захлёстов», T – температура испытаний.

Для полиэтиленов величина ν_3 принята равной $\sim 0,34 \times 10^{27} \text{ м}^{-3}$ [46], а расчёт $\nu_{кл}$ выполнен следующим образом. Сначала рассчитывалась относительная доля нанокластеров $\varphi_{кл}$ согласно следующему перколяционному соотношению [46]:

$$\varphi_{\text{кл}} = 0,03(1 - k)(T_{\text{пл}} - T)^{0,55} , \quad (3.34)$$

где температура плавления $T_{\text{пл}}$ принята равной 400K для полиэтиленов [124].

Затем величина $\nu_{\text{кл}}$ рассчитана согласно уравнению (1.11). Соотношение $E_{\text{ам}}$ и $G_{\text{ам}}$ даётся следующей фрактальной формулой [89]:

$$E_{\text{ам}} = d_f G_{\text{ам}} . \quad (3.35)$$

Расчёт согласно рассмотренной выше методике даёт значения $E_{\text{ам}}$ $16,2 \div 16,5$ МПа для ПЭВП и $20,7 \div 11,1$ МПа для ПЭНП в интервале $T=293 \div 363\text{K}$, что и ожидалось [67]. Это означает, что в указанном интервале температур степень усиления расстеклованной аморфной фазы кристаллитами, которые рассматриваются как нанонаполнитель, $E/E_{\text{ам}}$ варьируется в пределах $14,8 \div 2,9$ для ПЭВП и $2,1 \div 1,0$ для ПЭНП, что может даже превышать предельную степень усиления (~ 12 [37]) для полимерных нанокомпозитов, наполненных неорганическим нанонаполнителем.

Оценки степени натяжения аморфных цепей β согласно уравнению (3.28) для рассматриваемых полимеров показали, что величина β варьируется в пределах $(38,5 \div 6,1) \times 10^{-4}$ для ПЭВП и $(3,6 \div 0,6) \times 10^{-4}$ для ПЭНП. На рис. 3.15 приведена зависимость $b_\alpha(\beta)$ для обоих рассматриваемых полиэтиленов. Как можно видеть, наблюдается линейный рост b_α по мере увеличения β , аналитически описываемый следующим уравнением [130]:

$$b_\alpha = 2,8 \times 10^3 \beta . \quad (3.36)$$

Для проверки корректности оценки величины b_α использовано уравнение, полученное для нанокомпозитов полимер/органоглина [37]:

$$\frac{E}{E_{\text{ам}}} = 1 + 0,32k^{1/2}C_\infty \ell_0 b_\alpha . \quad (3.37)$$

На рис. 3.16 приведено сравнение полученных экспериментально и рассчитанных согласно уравнению (3.37) зависимостей $E(T)$ для ПЭВП и

ПЭНП. Как можно видеть, получено хорошее соответствие теории и эксперимента, подтверждающее корректность как оценки величины b_α , так и моделирования аморфно-кристаллических полимеров как естественных гибридных нанокомпозитов (аналог искусственного нанокомпозита полимер/органоглина).

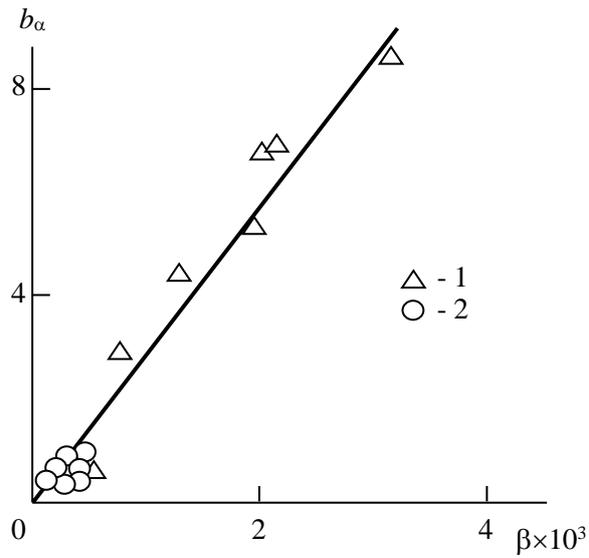


Рис. 3.15. Зависимость параметра b_α от степени натяжения аморфных цепей β для ПЭВП (1) и ПЭНП (2) [130].

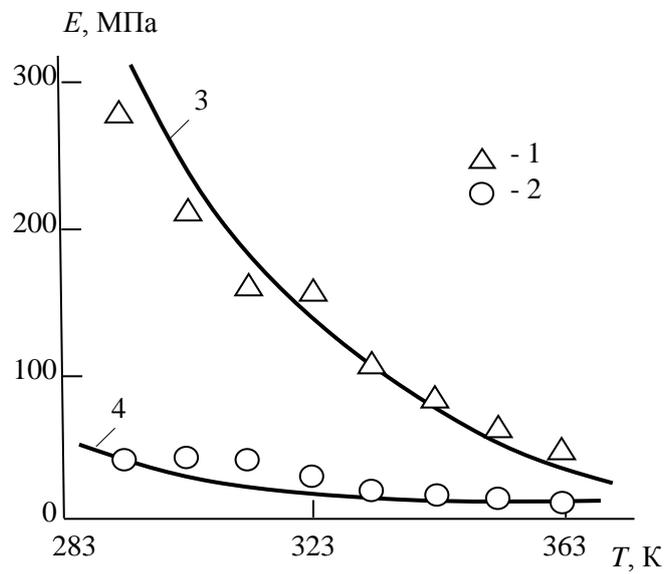


Рис. 3.16. Температурные зависимости модуля упругости E для ПЭВП (1, 3) и ПЭНП (2, 4). 1, 2 – экспериментальные данные; 3, 4 – расчёт согласно уравнению (3.37) [130].

Выводы к главе 3

1) Совместное применение кластерной модели структуры аморфного состояния полимеров и модели диффузионно-ограниченной агрегации Виттена-Сандера позволило выяснить механизмы формирования областей локального порядка в аморфных стеклообразных и аморфно-кристаллических полимерах. В первом случае таковым является термофлуктуационный механизм, а во втором – механизм натяжения аморфных цепей в процессе кристаллизации. Несмотря на различие механизмов, формирование кластеров в обоих классах полимеров подчиняется общим закономерностям образования агрегатов ДОА. Поэтому они попадают в один класс универсальности со многими явлениями, также подчиняющимися этим закономерностям.

2) Показано, что в случае аморфно-кристаллических полимеров и нанокомпозитов на их основе кристаллическая фаза является аналогом фрактального пространства (фрактальной решётки), который определяет структуру и свойства конечного полимерного материала.

3) Фрактальная размерность пространства, в котором формируется структура нанокомпозитов, определяется морфологией их кристаллической фазы и не зависит от степени кристалличности.

4) Фрактальная размерность указанного пространства определяет как параметры процесса деформирования, так и свойства аморфно-кристаллических полимеров и нанокомпозитов на их основе.

5) Свойства нанокомпозитов полимер/органоглина с аморфно-кристаллической матрицей контролируются только деформационным поведением указанной матрицы.

6) Показана тесная взаимосвязь между молекулярным, надсегментальным и морфологическим уровнями структуры полимер/органоглина с аморфно-кристаллической матрицей.

7) Аморфно-кристаллические полимеры могут моделироваться как естественные гибридные нанокомпозиты (аналог искусственного нанокомпозита полимер/органоглина).

Глава 4. Усиление аморфно-кристаллических полимеров и нанокомпозитов полимер/органоглина на их основе

Как отмечалось, для аморфно-кристаллических полимеров с расстеклованной аморфной фазой, чей модуль упругости $E_{ам}$ очень мал (порядка 10 МПа [67]), модуль упругости полимера E сравним с соответствующим показателем для аморфных стеклообразных полимеров. В главе 3 дан один из вариантов объяснения этого эффекта, где указанные полимеры трактуются как естественные нанокомпозиты, и такой подход дал хорошее соответствие с экспериментом (рис. 3.16). В настоящей главе в рамках указанного подхода для описания температурной зависимости E для ПЭВП будут использованы ещё две модели: перколяционная [37] и микрокомпозитная [131].

В рамках перколяционной модели, разработанной для описания степени усиления E_H/E_M нанокомпозитов полимер/интеркалированная органоглина, будет использовано следующее соотношение [37]:

$$\frac{E_H}{E_M} = 1 + 11(1,955\varphi_H)^{1,7} . \quad (4.1)$$

Очевидно, в случае трактовки ПЭВП как естественного нанокомпозита следует принять: $E_H = E$, $E_M = E_{ам}$ и $\varphi_H = k$. На рис. 4.1 приведено сравнение полученных экспериментально и рассчитанных согласно уравнению (4.1) температурных зависимостей модуля упругости E для ПЭВП (величины $E_{ам}$ оценены с использованием формул (3.33) и (3.35)).

Как можно видеть, перколяционная модель, рассматривающая ПЭВП как естественный нанокомпозит (аналог искусственного нанокомпозита полимер/органоглина) даёт хорошее соответствие с экспериментом (среднее расхождение теоретических и полученных экспериментально значений модуля упругости составляет $\sim 10\%$).

Затем для расчёта зависимости $E(T)$ в случае ПЭВП была использована следующая простая композитная модель (для случая совершенной адгезии по Кернеру, т.е., $b_\alpha = 1,0$ [37]) [131]:

$$\frac{E_H}{E_M} = 1 + 11,6\varphi_H - 44,4\varphi_H^2 + 96,3\varphi_H^3 . \quad (4.2)$$

Вновь полагая $E_H = E$, $E_M = E_{ам}$ и $\varphi_H = k$, можно получить теоретическую зависимость $E^T(T)$, которая сравнивается с аналогичной экспериментальной зависимостью $E(T)$ на рис. 4.2.

В этом случае получено только удовлетворительное соответствие (среднее расхождение E^T и E составляет 26%). Это обстоятельство объясняется тем фактом, что уравнение (4.2) получено для дисперсно-наполненных композитов, а анизотропные частицы (пластинчатые кристаллиты), как правило, дают более высокую степень усиления, чем изотропные дисперсные. Тем не менее, уравнение (4.2) даже с указанными выше оговорками даёт как корректный ход температурной зависимости E , так и правильный порядок абсолютных величин модуля упругости ПЭВП.

Следовательно, все три использованные композитные (нанокомпозитные) теоретические модели усиления адекватно описывают изменение модуля упругости ПЭВП с температурой, что даёт основание рассматривать этот аморфно-кристаллический полимер как естественный нанокомпозит, в котором роль нанонаполнителя играют кристаллиты (органический аналог органоглины). Этот аналог наглядно демонстрирует причины высокого модуля упругости аморфно-кристаллических полимеров с расстеклованной аморфной фазой: высокая степень кристалличности (аналог φ_H или W_H) и большая длина статистического сегмента, обусловленная укладкой цепей в кристаллитах. Кроме того, существенную роль играет кластерная сетка макромолекулярных зацеплений, повышающая модуль упругости аморфной фазы (уравнение (3.33)),

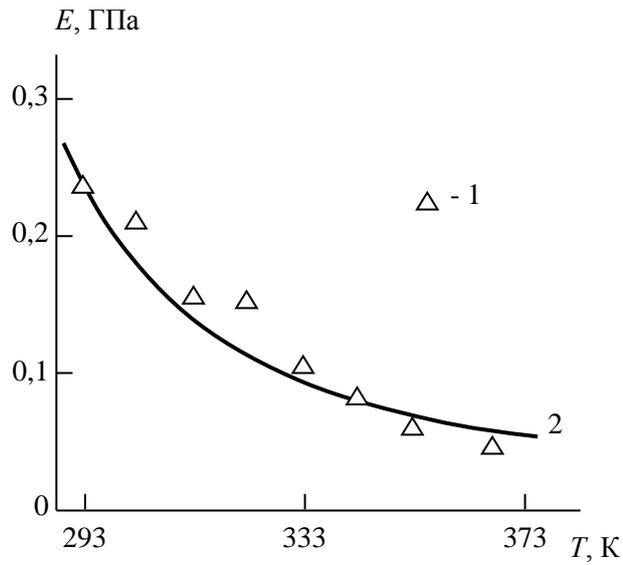


Рис. 4.1. Сравнение полученной экспериментально (1) и рассчитанной согласно уравнению (4.1) (2) температурных зависимостей модуля упругости E для ПЭВП [132].

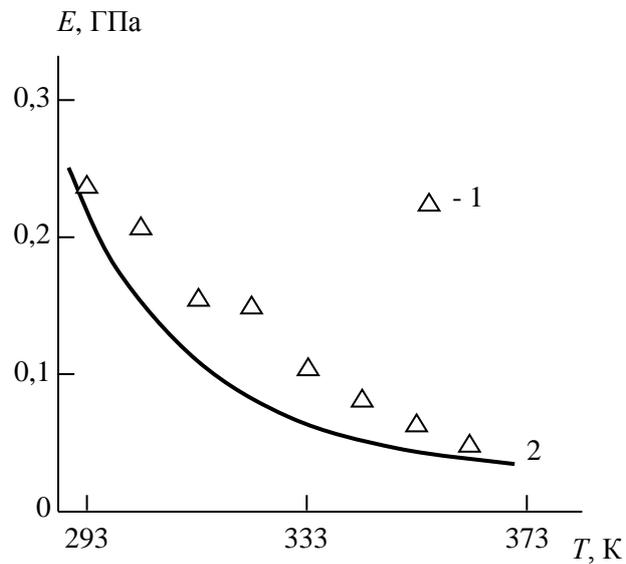


Рис 4.2. Сравнение полученной экспериментально (1) и рассчитанной согласно уравнению (4.2) (2) температурных зависимостей модуля упругости E для ПЭВП [132].

которая формируется вследствие натяжения участков полимерных цепей в аморфной фазе (аморфных цепей).

В настоящее время предполагается [133], что деформирование аморфно-кристаллических полимеров с расстеклованной аморфной фазой в области упругости реализуется за счёт деформации указанной аморфной фазы как наименее жёсткой компоненты структуры полимеров. Однако, при определённых обстоятельствах в указанных аморфно-кристаллических полимерах может быть реализовано механическое разупорядочение (частичное плавление) жёсткой кристаллической фазы, что сказывается на величине модуля упругости этих полимеров [48]. Как показано в работах [1, 37], увеличение модуля упругости нанокомпозитов при введении нанонаполнителя реализуется за счёт видоизменения структуры матричного полимера, а роль нанонаполнителя заключается в реализации указанного видоизменения и его фиксации. Поэтому ниже будет выполнено исследование роли видоизменения структуры матричного аморфно-кристаллического полимера при введении органоглины в формировании упругих свойств нанокомпозита.

Расчёт фрактальной размерности d_f структуры полимерных материалов можно выполнить согласно уравнению (3.9). В табл. 4.1 приведены значения d_f для рассматриваемых ПЭВП и нанокомпозитов полимер/органоглина на их основе. Как следует из данных этой таблицы, введение органоглины приводит к увеличению d_f . Кроме того, эти же данные демонстрируют, что использование совмещающего агента (малеинового ангидрида), повышающего уровень межфазной адгезии на границе полимерная матрица – органоглина, также увеличивается d_f .

Структурные и механические характеристики ПЭВП и нанокомпозитов ПЭВП/органоглина [134].

Матричный полимер	Органоглина	Состав образца ПЭВП/МА/ММТ	d_f	E , МПа	E^T , МПа	Δ , %	
Lupolen	-	100/0/0	2,755	932	945	1,4	
	-	90/10/0	2,745	877	891	1,6	
	Cloisite 15A	-	98/0/2	2,755	934	900	3,6
			95/0/5	2,768	928	837	9,8
			88/10/2	2,799	1156	1116	3,5
	Cloisite 20A	-	98/0/2	2,746	917	885	3,5
			95/0/5	2,773	975	874	10,4
			88/10/2	2,797	1147	1119	2,4
Eltex	-	100/0/0	2,796	1252	1332	6,4	
	-	90/10/0	2,782	1168	1252	7,2	
	Cloisite 15A	-	88/10/2	2,805	1283	1308	1,9
			85/10/5	2,824	1379	1316	4,6
	Cloisite 20A	-	88/10/2	2,817	1400	1431	2,2
			85/10/5	2,814	1341	1294	3,5

Примечание: МА – условное обозначение малеинового ангидрида.

На рис. 4.3 показана зависимость модуля упругости E рассматриваемых полимерных материалов от относительной доли кристаллической фазы $\chi_{кр}$, подвергающейся механическому разупорядочению (расчёт согласно уравнениям (3.20) и (3.21)), характеризующей степень участия кристаллической фазы в формировании упругих свойств этих материалов. Как можно видеть, увеличение $\chi_{кр}$ приводит к линейному росту E и ПЭВП, и нанокомпозитов полимер/органоглина на их основе. Это означает, что введение органоглины, повышая d_f (или коэффициент Пуассона ν), одновременно увеличивает $\chi_{кр}$, что и является причиной повышения модуля упругости (усиления) нанокомпозитов

по сравнению с матричным полимером. При $\chi_{кр}=0$, т.е., когда в формировании упругих свойств полимерного материала принимает участие только аморфная фаза, модуль упругости невелик и составляет величину $E \leq 320$ МПа. Аналитически приведенную на рис. 4.3 зависимость можно выразить следующим эмпирическим уравнением [134]:

$$E = 320 + 1900\chi_{кр}, \text{ МПа} \quad (4.3)$$

Максимальное значение E для нанокмозитов ПЭВП/органоглина реализуется при условии $\chi_{кр}=k$ и согласно уравнению (4.3) равно 1612 МПа для нанокмозитов на основе Lupolen и 1688 МПа – для нанокмозитов на основе Eltex. Характерно, что марка используемой органоглины (Cloisite 15A или Cloisite 20A) не влияет на величину E (рис.4.3).

Изложенные выше результаты позволяют предположить, что степень усиления E_n/E_m нанокмозитов ПЭВП/органоглина определяется степенью видоизменения полимерной матрицы при введении органоглины или увеличением вклада жёсткой кристаллической фазы в упругие свойства этих наноматериалов, т.е., отношением $\chi_{кр}^n / \chi_{кр}^m$, где $\chi_{кр}^n$ и $\chi_{кр}^m$ - значения $\chi_{кр}$ для нанокмозита и матричного полимера, соответственно. На рис. 4.4 приведена зависимость степени усиления E_n/E_m от величины отношения $\chi_{кр}^n / \chi_{кр}^m$ для рассматриваемых нанокмозитов ПЭВП/органоглина. Как можно видеть, эти отношения примерно равны, что подтверждает сделанное выше предположение.

В главе 3 было предложено соотношение (3.25), позволяющее прогнозировать величину модуля упругости $E(E^T)$ только как функцию $\chi_{кр}$ и σ_T . В табл. 4.1 приведено сравнение полученных экспериментально E и рассчитанных согласно уравнению (3.25) E^T значений модуля упругости для ПЭВП и нанокмозитов полимер/органоглина на их основе. Как можно видеть, расчёт согласно уравнению (3.25) с первым коэффициентом в скобках

16 даёт хорошее соответствие с экспериментом (среднее расхождение Δ между E и E^T составляет 4,4%, что приблизительно равно погрешности эксперимента при определении модуля упругости [105]). С учётом небольшой вариации предела текучести σ_T (примерно 15%) можно утверждать, что полученное изменение E (примерно на 60%) обусловлено в основном вариацией $\chi_{кр}$, т.е., вклада жёсткой кристаллической фазы в формирование упругих свойств полимерных материалов.

В главе 3 было показано, что фрактальная размерность пространства D_k в котором формируется структура нанокомпозитов, определяется морфологией кристаллической фазы и не зависит от степени кристалличности. В свою очередь, размерность D_k контролирует как параметры процесса деформирования, так и свойства аморфно-кристаллических полимеров и нанокомпозитов на их основе. Поэтому ниже будет выполнено исследование влияния морфологии кристаллической фазы нанокомпозитов ПЭВП/ММТ на их деформационное поведение и степень усиления (модуль упругости).

Как следует из данных табл. 3.1, введение органоглины в ПЭВП приводит к существенному (примерно в 2 раза) увеличению среднего диаметра сферолитов $D_{сф}$. Определить степень натяжения аморфных цепей β , создаваемого указанным изменением морфологии аморфно-кристаллической матрицы нанокомпозитов ПЭВП/ММТ можно согласно уравнению (3.28). На рис. 4.5 приведена зависимость $\beta(D_{сф}^2)$ (такая форма указанной зависимости выбрана с целью её линеаризации) для матричного ПЭВП и нанокомпозитов ПЭВП/ММТ. Как и ранее, значительный разброс данных для этой корреляции обусловлен трудностью точного определения величины $D_{сф}$.

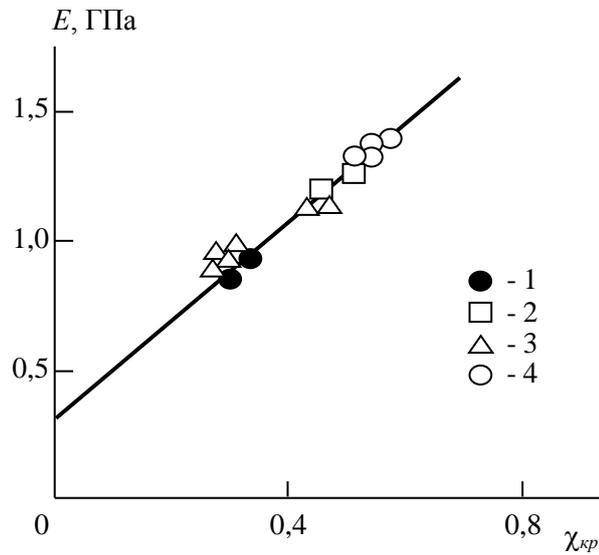
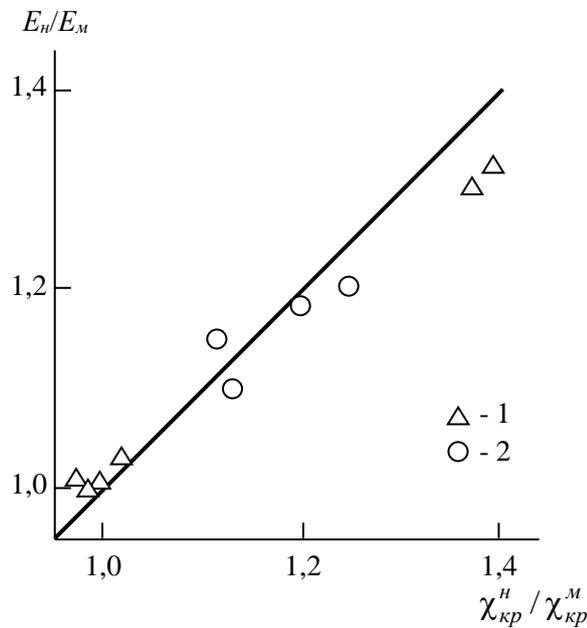


Рис. 4.3. Зависимость модуля упругости E от доли кристаллической фазы $\chi_{кр}$, подвергшейся механическому разупорядочению, для ПЭВП марки Lurolen (1), Eltex (2) и нанокompозитов ПЭВП/органоглина на их основе (3) и (4), соответственно [134].



4.4. Зависимость степени усиления E_H/E_M от степени видоизменения кристаллической фазы $\chi_{кр}^H / \chi_{кр}^M$ для нанокompозитов ПЭВП/органоглина на основе Lurolen (1) и Eltex (2). Прямая линия даёт соотношение 1:1 [134].

Как следует из данных табл. 3.1, введение органоглины в ПЭВП приводит к существенному (примерно в 2 раза) увеличению среднего диаметра сферолитов $D_{сф}$. Определить степень натяжения аморфных цепей β , создаваемого указанным изменением морфологии аморфно-кристаллической матрицы нанокompозитов ПЭВП/ММТ можно согласно уравнению (3.28). На рис. 4.5 приведена зависимость $\beta(D_{сф}^2)$ (такая форма указанной зависимости выбрана с целью её линейризации) для матричного ПЭВП и нанокompозитов ПЭВП/ММТ. Как и ранее, значительный разброс данных для этой корреляции обусловлен трудностью точного определения величины $D_{сф}$.

Как можно видеть, приведенная на рис. 4.5 зависимость линейна, проходит через начало координат и может быть описана аналитически следующим эмпирическим уравнением [135]:

$$\beta = 1,68 \times 10^{-4} D_{сф}^2, \quad (4.4)$$

где величина $D_{сф}$ даётся в мкм.

Как показано выше, относительная доля кристаллической фазы $\chi_{кр}$, подвергающаяся механическому разупорядочению, оказывает существенное влияние на деформационное поведение и механические свойства аморфно-кристаллических полимеров. На рис. 4.6 приведена зависимость $\chi_{кр}(\beta)$ для рассматриваемых полимерных материалов. Как можно видеть, эта зависимость линейна, проходит через начало координат и может быть аналитически выражена простым эмпирическим уравнением [135]:

$$\chi_{кр} = 21\beta. \quad (4.5)$$

Иначе говоря, реализация процесса механического разупорядочения (частичного плавления - рекристаллизации) кристаллической фазы при деформировании аморфно-кристаллических полимеров (аморфно-кристаллических матриц нанокompозитов) полностью определяется

натяжением аморфных цепей. При $\beta=0$ $\chi_{кр}=0$. Максимальное значение β можно определить из уравнения (4.5) при следующих условиях. Максимальная величина $\chi_{кр}$ даётся уравнением (3.21) при условии: $\chi=1,0$, $\varphi_{кл} = 0$. Тогда из указанного уравнения следует, что максимальное значение $\chi_{кр}$ равно k , что и следовало ожидать из самых общих соображений. При $\chi_{кр}=0,68=k\beta = 3,24 \times 10^{-2}$ и затем из уравнения (3.28) можно оценить предельную максимальную величину модуля упругости E_n для исследуемых нанокмозитов, которая равна $\sim 2,33$ ГПа.

Как показано выше, величина E является функцией $\chi_{кр}$, согласно уравнению (3.25). Сочетание уравнений (3.25), (4.4) и (4.5) позволяет получить прямую зависимость теоретического значения модуля упругости E^T рассматриваемых полимерных материалов от морфологии кристаллической фазы [135]:

$$E^T = (46 + 0,194D_{сф}^2)\sigma_T , \quad (4.6)$$

где величина $D_{сф}$ даётся в мкм.

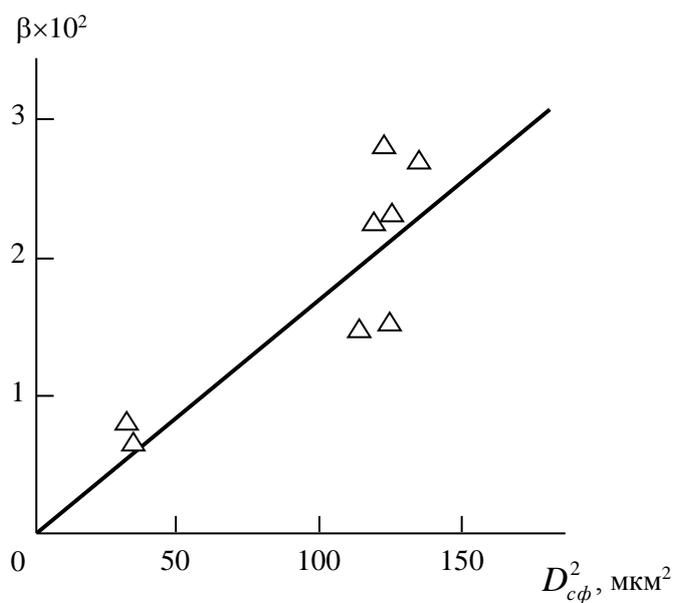


Рис. 4.5. Зависимость степени натяжения аморфных цепей β от среднего диаметра сферолитов D_{sf} для нанокомпозитов ПЭВП/ММТ [135].

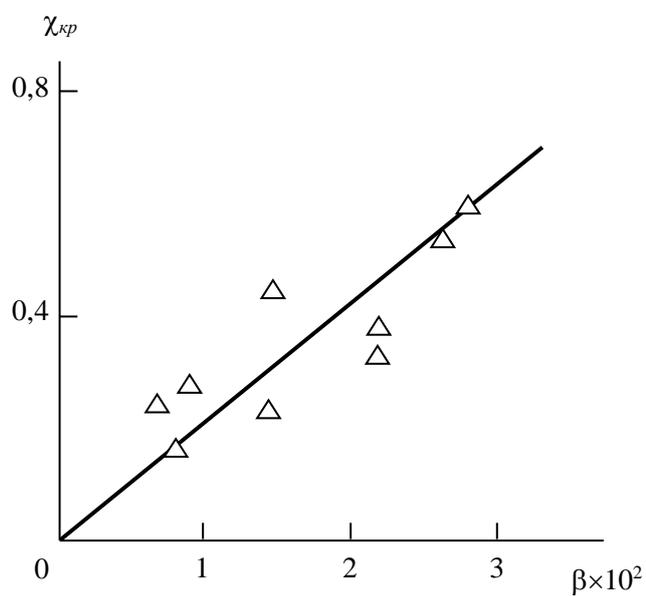


Рис. 4.6. Зависимость относительной доли кристаллической фазы χ_{kp} , подвергающейся механическому разупорядочению, от степени натяжения аморфных цепей β для нанокомпозитов ПЭВП/ММТ [135].

На рис. 4.7 приведено сравнение полученных экспериментально E и рассчитанных согласно уравнению E^T значений модуля упругости для ПЭВП/ММТ. Как можно видеть, получено достаточно хорошее соответствие теории и эксперимента.

Важно отметить, что на рис. 4.5÷4.7 данные для матричного ПЭВП и нанокомпозитов полимер/органоглина на его основе описываются одной и той же корреляцией. Это означает, что увеличение модуля упругости (степени усиления) рассматриваемых нанокомпозитов определяется видоизменением структуры матричного полимера при введении органоглины, а не собственно нанонаполнителем. Это фундаментальное положение объясняет тот факт, что в приведенных выше расчётах не был использован модуль упругости нанонаполнителя (органоглины).

Введение совмещающих агентов в полимерные нанокомпозиты с разного рода нанонаполнителями является широко распространённой практикой [1, 37]. Эти вещества вводятся для улучшения межфазной адгезии нанонаполнитель - полимерная матрица, что приводит к существенному повышению конечных свойств этих наноматериалов. Однако, как показано выше, для нанокомпозитов с аморфно-кристаллической матрицей существует ещё один сильнодействующий фактор, а именно, натяжение участков цепей в аморфной фазе (аморфных цепей), реализуемое в процессе кристаллизации аморфно-кристаллических полимеров [71]. Взаимосвязь этих факторов и их совместное влияние на свойства нанокомпозитов в настоящее время не изучены. Поэтому далее будет выполнено исследование совместного влияния совмещающего агента и натяжения аморфных цепей на структурные и механические характеристики нанокомпозитов ПЭВП/ММТ.

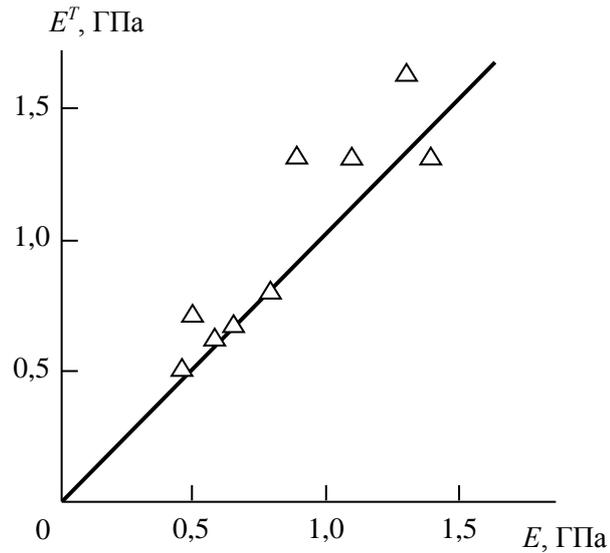


Рис. 4.7. Сравнение рассчитанных согласно уравнению (4.6) E^T и полученных экспериментально E значений модуля упругости для нанокомпозитов ПЭВП/ММТ. Прямая линия даёт соотношение 1:1 [135].

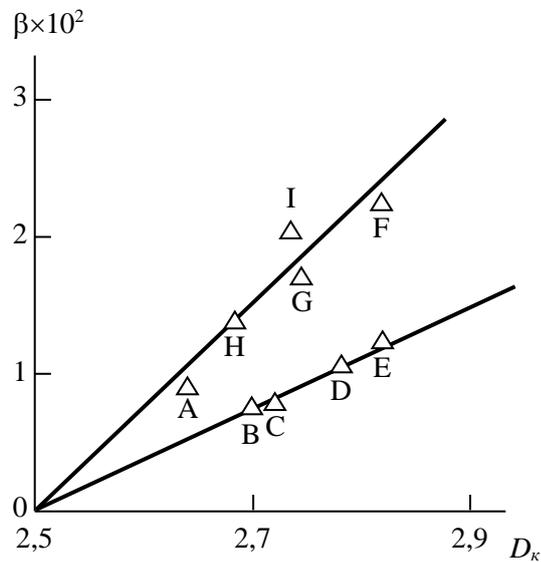


Рис. 4.8. Зависимости степени натяжения аморфных цепей β от размерности фрактального пространства D_k для нанокомпозитов ПЭВП/ММТ. Обозначения у точек данных соответствуют условным обозначениям в табл. 3.1 [136].

На рис. 4.8 приведена зависимость степени натяжения аморфных цепей β от размерности фрактального пространства D_k , определённых согласно уравнениям (3.28) и (3.6), соответственно, для рассматриваемых нанокомпозитов. Как можно видеть, эта зависимость распадается на два прямолинейных участка с разным наклоном, но экстраполирующихся к одинаковой величине $D_k=2,5$ при $\beta = 0$. Сравнение данных рис. 4.8 и табл. 3.1 демонстрирует, что на прямую с большим наклоном, т.е., для наноматериалов с более высокими значениями β , ложатся данные для нанокомпозитов, в которые введён совмещающий агент (малеиновый ангидрид), а на прямую с меньшим наклоном – данные для нанокомпозитов, в которых малеиновый ангидрид (МА) отсутствует. Обращает на себя внимание и тот факт, что данные для матричного ПЭВП согласуются с первой из указанных прямых, а данные для композиции ПЭВП/МА – со второй. Таким образом, данные рис. 4.8 позволяют сделать два вывода. Во-первых, введение органоглины без совмещающего агента ослабляет натяжение аморфных цепей (снижает β) в процессе кристаллизации аморфно-кристаллической матрицы нанокомпозита. Такой же эффект даёт введение совмещающего агента без органоглины, который в этом случае играет роль пластификатора. Во-вторых, введение органоглины совместно с совмещающим агентом сохраняет общую тенденцию изменения β для матричного ПЭВП и нанокомпозитов на его основе, но увеличивает абсолютные значения β за счёт повышения размерности D_k . Последний эффект согласно уравнению (3.28) приводит к росту модуля упругости E_n нанокомпозитов.

Наличие двух линейных зависимостей $\beta(D_k)$ для рассматриваемых нанокомпозитов предполагает существование, как минимум, ещё одного параметра, влияющего на степень натяжения аморфных цепей. Таким фактором может быть параметр b_α , характеризующий уровень межфазной адгезии и определяемый с помощью следующего уравнения (модифицированного варианта формулы (4.1)) [37]:

$$\frac{E_H}{E_M} = 1 + 11(1,955\varphi_H b_\alpha)^{1,7} . \quad (4.7)$$

На рис. 4.9 приведена зависимость модуля упругости E_H от комплексного параметра $(\beta b_\alpha)^{1/3}$ (такая форма указанной зависимости выбрана с целью её линеаризации) для цитированных в табл. 3.1 наноматериалов, которая оказалась линейной, проходящей через начало координат и описывается следующим эмпирическим уравнением [136]:

$$E_H = 2,58(\beta b_\alpha)^{1/3} , \text{ ГПа.} \quad (4.8)$$

Сочетание уравнений (3.28) и (4.8) позволяет получить следующее простое соотношение для определения E_H [136]:

$$E_H = (0,313b_\alpha)^{1/2} , \text{ ГПа.} \quad (4.9)$$

На рис. 4.10 приведено сравнение полученных экспериментально E_H и рассчитанных согласно уравнению (4.9) E_H^T значений модуля упругости для наноматериалов на основе ПЭВП, перечисленных в табл. 3.1. Как можно видеть, получено достаточно хорошее соответствие теории и эксперимента (среднее расхождение E_H^T и E_H составляет менее 15%). Отметим, что эмпирическое уравнение (4.9) справедливо только для рассматриваемых наноматериалов (табл. 3.1) при фиксированных значениях $E_{кр}=225$ ГПа и $k=0,68$.

Рассмотрим физические основы влияния процесса механического разупорядочения кристаллической фазы на структуру и свойства ПЭВП и нанокомпозитов полимер/органоглина на его основе.

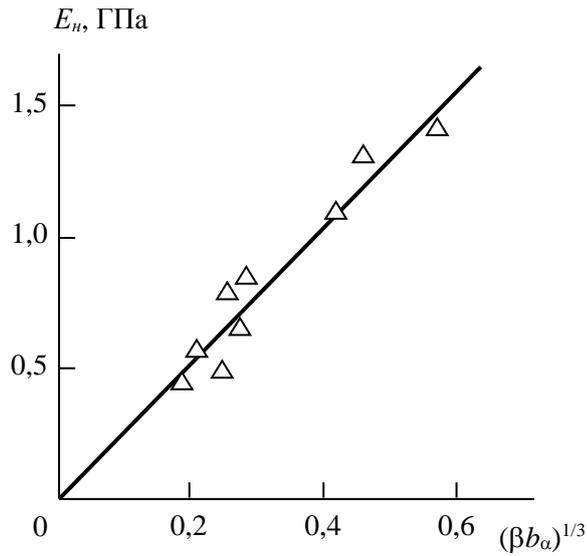


Рис. 4.9. Зависимость модуля упругости E_n от комплексного параметра $(\beta b_\alpha)^{1/3}$ для нанокompозитов ПЭВП/ММТ [136].

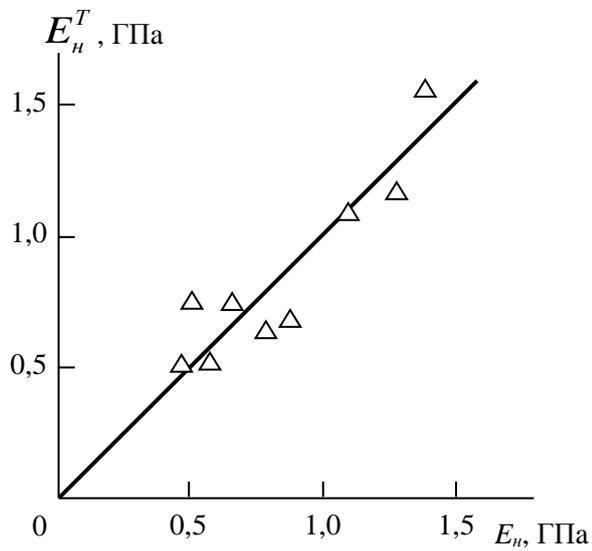


Рис. 4.10. Сравнение полученных экспериментально E_n и рассчитанных согласно уравнению (4.9) E_n^T значений модуля упругости для наноматериалов на основе ПЭВП (табл. 3.1) [136].

В рамках кластерной модели структуры аморфного состояния полимеров [46, 48] предполагается, что указанная структура состоит из областей локального порядка (нанокластеров) с относительной долей $\varphi_{\text{кл}}$, погружённых в рыхлоупакованную матрицу, в которой сконцентрирован весь свободный объём полимера. В свою очередь, нанокластеры представляют собой набор плотноупакованных коллинеарных сегментов разных макромолекул, что позволяет рассматривать нанокластер как многофункциональный узел кластерной сетки макромолекулярных зацеплений с плотностью $\nu_{\text{кл}}$. В работах [99, 100] было показано, что аморфное состояние полимеров можно рассматривать как естественный нанокомпозит с содержанием нанонаполнителя $\varphi_{\text{кл}}$ и тогда величина модуля упругости E определяется следующим уравнением:

$$E = c \left(\frac{\varphi_{\text{кл}} \nu_{\text{кл}}}{n_{\text{кл}}} \right), \quad (4.10)$$

где c - константа, равная для полиэтиленов $\sim 5 \times 10^{-27}$ ГПа[1], $n_{\text{кл}}$ - число статистических сегментов в одном нанокластере.

Оценки согласно уравнению (3.21) показали, что для исследуемых полимерных материалов величина $X_{\text{кр}} > 0$ и варьируется в пределах $0,28 \div 0,57$. Поэтому в уравнении (4.10) в качестве относительной доли плотноупакованных областей принималась сумма $(\chi_{\text{кр}} + \varphi_{\text{кл}})$, а величина $\nu_{\text{кл}}$ оценивалась следующим образом по аналогии с уравнением (1.11):

$$\nu_{\text{кл}} = \frac{\chi_{\text{кр}} + \varphi_{\text{кл}}}{\ell_0 C_{\infty} S}, \quad (4.11)$$

где ℓ_0 - длина скелетной связи основной цепи, равная 0,154 нм для ПЭВП [137].

Расчёт величины $n_{\text{кл}}$ для аморфно-кристаллических полимеров выполнен согласно следующей методике. Как показано выше [112], формирование

нанокластеров в расстеклованной аморфной фазе обусловлено натяжением аморфных цепей, реализуемым в процессе кристаллизации. Аналитически зависимость $n_{\text{кл}}$ от параметра β , характеризующего степень натяжения указанных цепей, даётся так [46]:

$$n_{\text{кл}} = 82\beta , \quad (4.12)$$

где величина β рассчитана с помощью уравнения (3.5).

Выполненные выше количественные оценки позволяют расчёт теоретического значения модуля упругости E^T согласно уравнению (4.10). На рис. 4.11 приведено сравнение полученных экспериментально E и рассчитанных указанным образом E^T значений модуля упругости для рассматриваемых ПЭВП и нанокомпозитов полимер/органоглина на их основе. Как можно видеть, получено хорошее соответствие между теорией и экспериментом – среднее расхождение между E и E^T составляет 8%. Отметим, что средняя погрешность экспериментального определения E для рассматриваемых полимерных материалов равна $\pm 5,3\%$ [105]. Иначе говоря, предложенная модель даёт теоретические оценки модуля упругости, сравнимые по точности с его экспериментальным определением.

И в заключение укажем важный фундаментальный постулат, следующий из приведенных выше результатов.

Как можно видеть из графика рис. 4.11, данные для ПЭВП и нанокомпозитов ПЭВП/органоглина описываются одной прямой. Это подтверждает, что величина модуля упругости рассматриваемых нанокомпозитов определяется структурным состоянием их полимерной матрицы, они собственно наноаполнителем. Увеличение модуля упругости при введении наноаполнителя (органоглины) реализуется за счет видоизменения структуры матричного полимера. Так, для ПЭВП марки Lupolen введение 5мас.% органоглины приводит к росту фрактальной размерности

структуры d_f в интервале $2,745 \div 2,799$ и $\chi_{кр}$ - в интервале $0,28 \div 0,44$, а для ПЭВП марки Eltex d_f увеличивается от 2,782 до 2,824 и $\chi_{кр}$ от 0,45 до 0,57 при тех же условиях. Отметим также, что тип используемой органоглины (Cloisite 15A или Cloisite 20A) не влияет на полученные результаты сколько-нибудь существенно.

При рассмотрении аморфно-кристаллического полимера как естественного нанокompозита, в котором нанонаполнителем являются кристаллиты [99], становится очевидным его отличие от искусственных нанокompозитов, наполненных неорганическим нанонаполнителем (органоглины). Если кристаллиты могут подвергаться частичному механическому разупорядочению, то органоглина этой возможности не имеет, т.е., для нее всегда $\chi_{кр} = 0$. Поэтому усиление аморфной расстеклованной фазы кристаллитами существенно выше, чем органоглиной (примерно на порядок).

Аналогичное исследование в рамках этой же модели выполнено для нанокompозитов линейный полиэтилен низкой плотности/ Na^+ -монтмориллонит (ЛПЭНП/ММТ)[139] в работе[140]. В этом случае величина $n_{кл}$ определена согласно уравнению(3.30). На рис.4.12 приведена зависимость модуля упругости E_n от величины $n_{кл}$ для указанных нанокompозитов из которой следует повышение E_n по мере снижения $n_{кл}$. Такое поведение нанокompозитов ЛПЭНП/ММТ полностью идентично поведению как дисперсно-наполненных [128], так и естественных [99] нанокompозитов. На этом же рисунке приведена теоретическая зависимость $E_n(n_{кл})$, рассчитанная согласно уравнению (4.10), для рассматриваемых нанокompозитов, которая показала достаточно хорошее соответствие с экспериментом (среднее расхождение теории и эксперимента составляет 11,6%, что сравнимо с погрешностью экспериментального определения модуля упругости, равной 7% [139]). Таким образом, по мере увеличения массового содержания органоглины W_n в интервале $0 \div 0,7 \text{ мас. \%}$

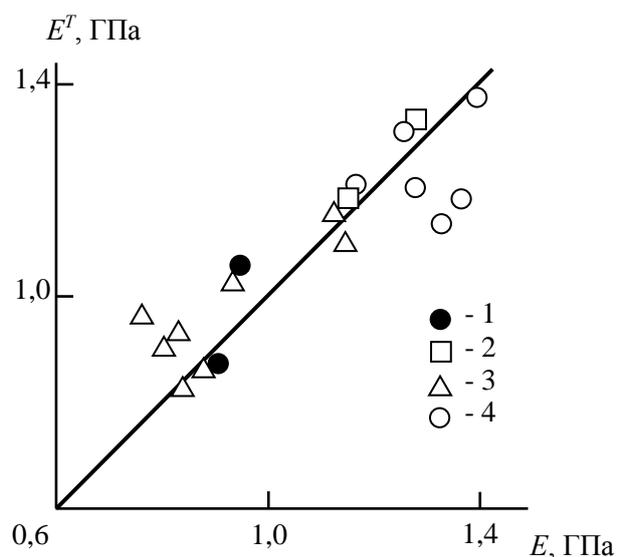


Рис. 4.11. Сравнение полученных экспериментально E и рассчитанных согласно уравнению (4.10) E^T значений модуля упругости для ПЭВП марки Lupolen (1), Eltex (2) и нанокompозитов ПЭВП/органоглина на основе Lupolen (3) и Eltex (4) [138].

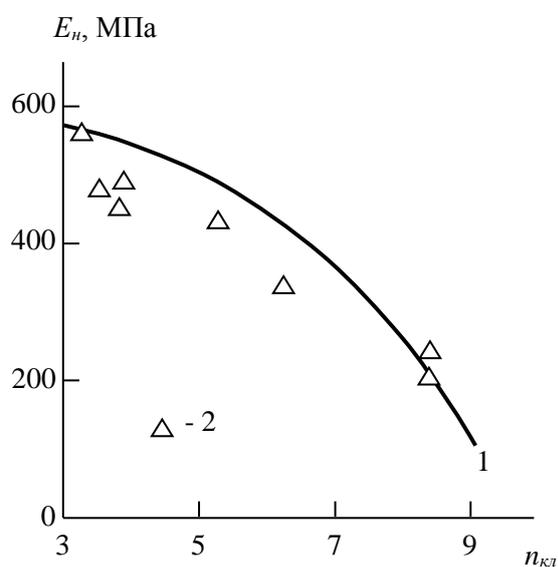


Рис. 4.12. Зависимость модуля упругости E_n от числа статистических сегментов $n_{кл}$ в одном нанокластере для нанокompозитов ЛПЭВП/ММТ. 1 – расчёт согласно уравнению (4.10), 2 – экспериментальные данные [140].

величина $n_{\text{кл}}$ снижается от 8,40 до 3,17, что сопровождается ростом модуля упругости нанокомпозитов ЛПЭНП/ММТ от 206 до 569 МПа.

Рассмотрим физические основы снижения $n_{\text{кл}}$ по мере роста W_n . Степень усиления нанокомпозитов в рамках перколяционной модели можно описать соотношением (3.14), которое позволяет определить величину относительной доли межфазных областей $\varphi_{\text{мф}}$. На рис. 4.13 приведена зависимость $n_{\text{кл}}(\varphi_{\text{мф}})$ для нанокомпозитов ЛПЭНП/ММТ. Как можно видеть, наблюдается снижение $n_{\text{кл}}$ по мере роста $\varphi_{\text{мф}}$, т.е., сформированные на поверхности органоглины плотноупакованные (и, возможно, подвергающиеся эпитаксиальной кристаллизации [11]) межфазные области как бы «растаскивают» нанокластеры, уменьшая число статистических сегментов в них. Как следует из уравнений (3.14) и (4.10), эти процессы имеют одну и ту же направленность, а именно, увеличение модуля упругости нанокомпозитов.

Таким образом, по аналогии с линейными аморфными [99, 100] и сетчатыми [101, 102] полимерами аморфно-кристаллические полимеры можно рассматривать как естественные гибридные нанокомпозиты, в которых каучукоподобная матрица армируется двумя видами нанонаполнителя: нанокластерами (аналог дисперсного нанонаполнителя с размером частиц порядка ~ 1 нм [37]) и кристаллитами (аналог органоглины с размерами пластин порядка $\sim 30 \div 50$ нм [129]). Выяснение механизма анимально высокой степени усиления аморфно-кристаллических полимеров с расстеклованной аморфной фазой позволит дать ответ на вопрос, применим ли этот механизм к полимерным нанокомпозитам, наполненным неорганическим нанонаполнителем (например, органоглиной). Поэтому ниже будет выполнено исследование механизма усиления каучукоподобной аморфной фазы ПЭВП при рассмотрении этого полимера как естественного гибридного нанокомпозита.

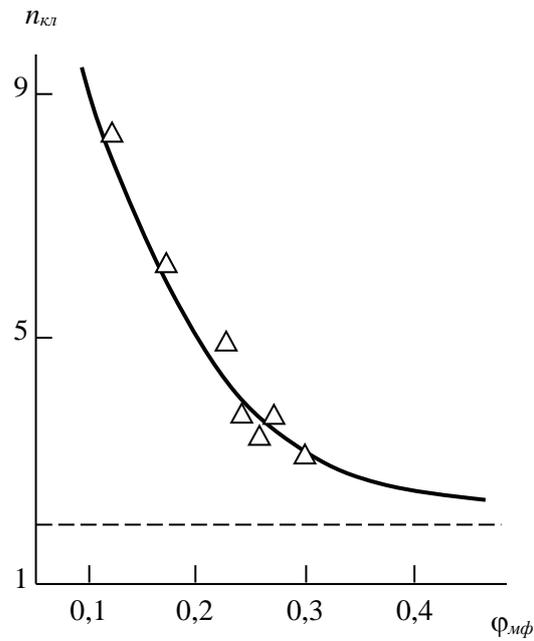


Рис. 4.13. Зависимость числа статистических сегментов $n_{\text{кл}}$ в одном нанокластере от относительной доли межфазных областей $\varphi_{\text{мф}}$ для нанокомпозитов ЛПЭНП/ММТ. Горизонтальная штриховая линия указывает минимальную величину $n_{\text{кл}}=2$ [140].

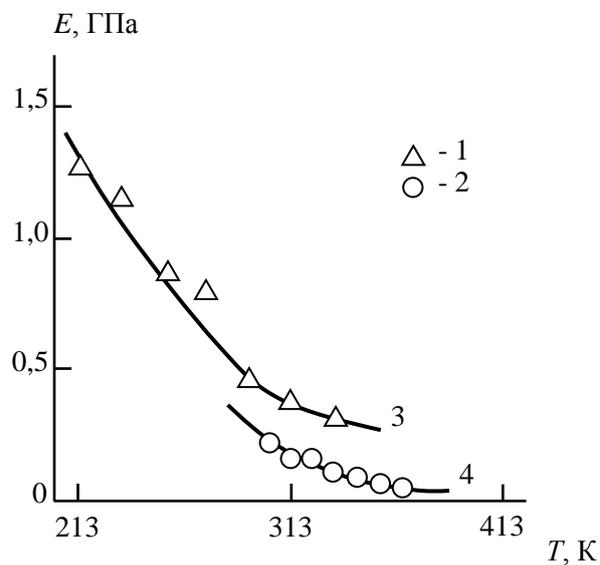


Рис. 4.14. Зависимости модуля упругости E от температуры испытаний T для ПЭВП, полученные в ударных (1, 3) и квазистатических (2, 4) испытаниях. 1, 2 – экспериментальные данные; 3, 4 – расчёт согласно уравнению (4.13) [141].

На рис. 4.14 приведены температурные зависимости модуля упругости E для рассматриваемого ПЭВП. Как можно видеть, при сравнимых температурах испытаний величина E в случае квазистатических испытаний примерно в два раза ниже, чем в ударных. Отметим, что это различие не обусловлено типом испытаний. Как известно [105], для ПЭВП с такой же степенью кристалличности при $T=293K$ величина E может достигать 1252 МПа. Рассмотрим физическую основу этого расхождения. Величину фрактальной размерности d_f структуры полимера, которая является основной её характеристикой, можно определить применением ряда методов, а именно, использованием уравнений (3.9), (3.22) и (3.11). В табл. 4.2 приведено сравнение величин d_f , определённых тремя указанными выше методами (изменение K с температурой оценено согласно уравнению (3.12)). Как можно видеть, если в случае ударных испытаний расчёт согласно всем трём указанным методам даёт согласующиеся результаты, то для квазистатических испытаний оценка согласно уравнениям (3.9) и (3.10) даёт явно заниженные величины d_f , особенно с учётом возможной вариации этой размерности для непористых твёрдых тел ($2 < d_f \leq 2,95$ [89]).

Рассмотрим причины указанного расхождения подробнее. В настоящее время предполагается [133], что в случае деформирования аморфно-кристаллических полимеров с расстеклованной аморфной фазой в области упругости, т.е., при определении величины E , деформируется только указанная аморфная фаза, что определяет более низкие значения как E , так и d_f . Этот вывод подтверждается несоответствием величин d_f , рассчитанных на основе механических характеристик (уравнения (3.9) и (3.10)) и степени кристалличности (уравнение (3.11)). И наоборот, хорошее соответствие величин d_f , полученных тремя указанными способами (табл. 4.2) предполагает участие кристаллической фазы при деформировании ПЭВП в области упругости в случае ударных испытаний (рис. 4.14).

Значения фрактальной размерности d_f структуры ПЭВП, рассчитанные разными методами [141].

Вид испытаний	T, K	d_f , уравнение (3.9)	d_f , уравнение (3.22)	d_f , уравнение (3.11)
Квазистатические	293	2,302	2,800	2,723
	303	2,296	2,796	2,723
	313	2,272	2,802	2,713
	323	2,353	2,801	2,693
	333	2,248	2,799	2,673
	343	2,182	2,799	2,663
	353	2,170	2,800	2,643
	363	2,078	2,808	2,633
Ударные	213	2,764	2,734	2,723
	233	2,762	2,741	2,723
	253	2,700	2,727	2,723
	273	2,750	2,756	2,723
	293	2,680	2,729	2,723
	313	2,624	2,743	2,713
	333	2,646	2,766	2,673

На рис. 4.15 приведена температурная зависимость предела текучести σ_T для ПЭВП в случае обоих типов испытаний.

Как можно видеть, данные для квазистатических и ударных испытаний описываются одной кривой. Как показано в работе [46], величины σ_T определяются суммарным вкладом как нанокластеров, т.е., аморфной фазы, так и кристаллитов. Совместное рассмотрение графиков рис. 4.14 и 4.15 демонстрирует, что различие величин d_f , определённых согласно уравнениям (3.9), (3.22) и (3.11), обусловлено только указанным выше различием деформирования ПЭВП в области упругости.

Расчёт согласно уравнениям (3.20) и (3.21) показал, что в случае квазистатических испытаний ПЭВП доля кристаллической фазы $\chi_{кр}$, подвергающаяся механическому разупорядочению, близка к нулю, а в случае ударных испытаний $\chi_{кр} = 0,400 \div 0,146$ в интервале $T = 213 \div 333K$. Теперь степень усиления ПЭВП, рассматриваемого как гибридный нанокомпозит, можно выразить отношением $E/E_{ам}$, где модуль упругости аморфной фазы $E_{ам}$ определён согласно уравнениям (3.33) и (3.35). на рис. 4.16 приведена зависимость $E/E_{ам}(\chi_{кр}^2)$ (такая форма зависимости выбрана с целью её линеаризации).

Как можно видеть, эта зависимость линейна, демонстрирует увеличение $E/E_{ам}$ (или E) по мере роста $\chi_{кр}$ и аналитически описывается следующим соотношением [141]:

$$\frac{E}{E_{ам}} = 590\chi_{кр}^2 . \quad (4.13)$$

Сравнение полученных экспериментально E и рассчитанных согласно уравнению (4.13) E^T величин модуля упругости для рассматриваемого ПЭВП приведено на рис. 4.14. Как можно видеть, получено хорошее соответствие теории и эксперимента (среднее расхождение E и E^T не превышает 6%, т.е., сравнимо с погрешностью экспериментального определения модуля упругости).

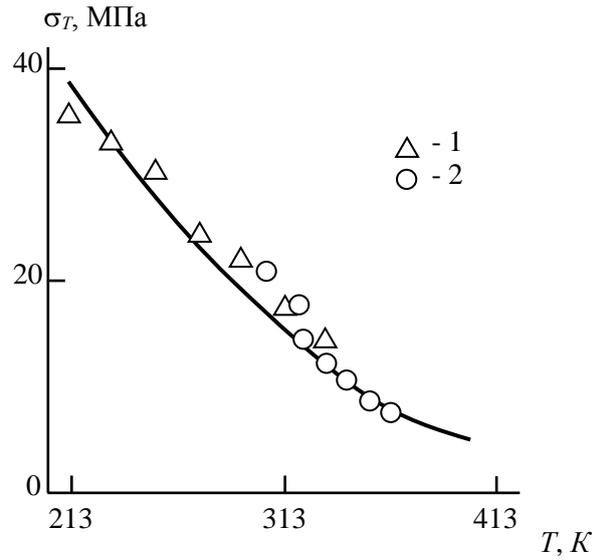


Рис. 4.15. Зависимости предела текучести σ_T от температуры испытаний T для ПЭВП, полученные в ударных (1) и квазистатических (2) испытаниях [141].

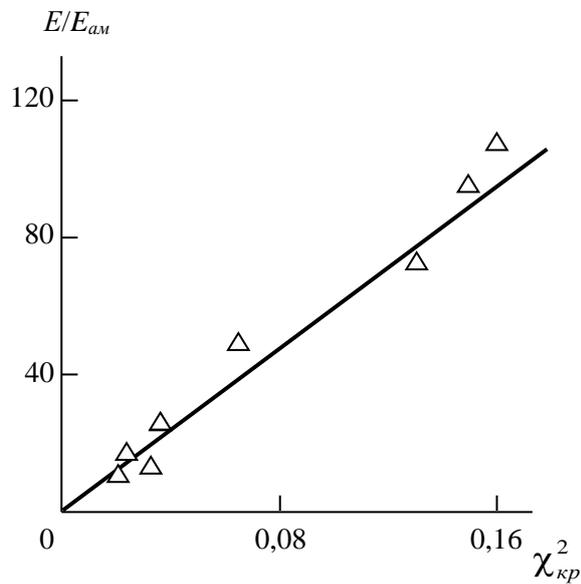


Рис. 4.16. Зависимость степени усиления $E/E_{ам}$ от относительной доли кристаллической фазы $\chi_{кр}$, подвергающейся механическому разупорядочению, для ПЭВП в ударных испытаниях [141].

Таким образом, выполненные оценки продемонстрировали, что высокие значения степени усиления $E/E_{ам}$ для аморфно-кристаллических полимеров, рассматриваемых как гибридные нанокомпозиты (в случае исследуемого ПЭВП величина $E/E_{ам}$ варьируется в пределах 10÷110) обусловлены процессом частичного плавления – рекристаллизации (механического разупорядочения) кристаллической фазы в процессе упругого деформирования и, как следствие, вкладом кристаллических областей в формирование упругих свойств полимеров. Очевидно, что этот механизм не работает в случае неорганических нанонаполнителей (например, органоглины). К тому же органический нанонаполнитель (кристаллиты) формируется спонтанно в процессе кристаллизации полимера, что автоматически снимает проблему его диспергирования при больших степенях кристалличности порядка 0,7 (или $W_n=70$ мас.%) , тогда как получить эсфолированную органоглину при содержаниях выше $W_n=3$ мас.% затруднительно [37]. С учётом указанных выше факторов становится понятно, почему максимальная степень усиления нанокомпозитов полимер/органоглина не превышает 4 [23].

Выводы к главе 4

1). Аморфно-кристаллические полимеры можно рассматривать как естественные гибридные нанокомпозиты, в которых каучукоподобная матрица армируется двумя видами нанонаполнителя: нанокластерами (аналог дисперсного нанонаполнителя с размерами частиц порядка ~ 1 нм) и кристаллитами (аналог органоглины с размером пластин порядка $\sim 30\div 50$ нм).

2). При такой трактовке аморфно-кристаллических полимеров с расстеклованной аморфной фазой их аномально высокая степень усиления реализуется за счёт частичного плавления – рекристаллизации (механического разупорядочения) кристаллитов, что означает участие кристаллической фазы в формировании упругих свойств этих полимеров. Очевидно, что предложенный

механизм неприменим для описания усиления полимерных нанокомпозитов с неорганическими нанонаполнителями.

3). Модуль упругости как аморфно-кристаллических полимеров, так и нанокомпозитов полимер/органоглина на их основе определяется степенью участия жёсткой кристаллической фазы в формировании упругих свойств этих наноструктурированных материалов.

4). Морфология кристаллической фазы в полимерных нанокомпозитах с аморфно-кристаллической матрицей критическим образом влияет на деформационное поведение и конечные свойства этих наноматериалов.

5). Усиление нанокомпозитов реализуется за счёт видоизменения структуры матричного полимера при введении нанонаполнителя.

6). Уровень межфазной адгезии нанонаполнитель – полимерная матрица в нанокомпозитах полимер/органоглина с аморфно-кристаллической матрицей определяется двумя факторами: натяжением аморфных цепей в процессе кристаллизации полимерной матрицы и взаимодействием нанонаполнитель-полимерная матрица на их межфазной границе. Введение связующего агента не изменяет первый фактор, но усиливает второй.

7). При реализации частичного механического разупорядочения кристаллиты являются гораздо более эффективным нанонаполнителем, чем структурно похожая на них органоглина.

8). Показан общий механизм усиления естественных и искусственных (наполненных неорганическим нанонаполнителем) полимерных нанокомпозитов. Этим механизмом является уменьшение размера нанокластеров по мере роста содержания нанонаполнителя. Физической основой указанного эффекта является формирование плотноупакованных межфазных областей в искусственных нанокомпозитах.

Глава 5. Механические свойства аморфно-кристаллических полимеров и нанокомпозитов полимер/органоглина на их основе

5.1. Предел текучести

В настоящее время существует точка зрения [142], согласно которой между двумя важнейшими механическими характеристиками полимерных материалов (модулем упругости E и пределом текучести σ_T) должно наблюдаться прямо пропорциональное соотношение. Однако, для аморфно-кристаллических полимеров и нанокомпозитов на их основе эта закономерность не выполняется – при достаточно большой вариации E величина σ_T остаётся практически постоянной [105]. Поэтому ниже будет исследовано теоретически соотношение между модулем упругости и пределом текучести для нанокомпозитов ПЭВП/ММТ [105] и рассмотрены практические возможности регулирования этих параметров.

Авторы [46] предложили рассматривать участки макромолекул, входящие в плотноупакованные (кристаллические) области как линейные дефекты структуры (аналог дислокаций в кристаллических решётках). В рамках этой концепции величина предела текучести даётся уравнением:

$$\sigma_T = \frac{G_H b_B (\rho_d)^{1/2}}{2\pi}, \quad (5.1)$$

где G_H - модуль сдвига, b_B - вектор Бюргерса, ρ_d - плотность линейных дефектов.

Величина G_H оценена согласно уравнению (3.35), а вектор Брюггерса b_B - согласно формуле [46]:

$$b_B = \left(\frac{60,5}{C_\infty} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad \text{А}, \quad (5.2)$$

где характеристическое отношение C_∞ рассчитано согласно уравнению (3.23).

При определении величины ρ_d возможны два варианта [143]:

$$\rho_d = \frac{k}{S}, \quad (5.3)$$

где S - площадь поперечного сечения макромолекулы, равная 14,4А для ПЭВП [46] и

$$\rho_d = \frac{k - X_{кр}}{S}. \quad (5.4)$$

Нетрудно видеть, что первый вариант (уравнение (5.3)) предполагает участие в процессе текучести всей кристаллической фазы, а второй (уравнение (5.4)) – только той части указанной фазы, которая не подвергается механическому разупорядочению.

В табл. 5.1 приведено сравнение полученных экспериментально σ_T и рассчитанных согласно предложенной выше методике σ_T^T значений предела текучести с использованием уравнения (5.4) для рассматриваемых ПЭВП и наноккомпозитов полимер/органоглина на их основе. Как можно видеть, такой метод расчёта даёт хорошее соответствие с экспериментом (среднее расхождение σ_T и σ_T^T Δ составляет 5,8%). Это даёт основание предположить, что расчёт ρ_d согласно уравнению (5.3) даст более высокие значения σ_T^T в силу очевидного условия $k > k - \chi_{кр}$. Однако, не следует забывать, что параметр $\chi_{кр}$ оказывает влияние на величину E согласно уравнению (3.25), из которого следует, что условие $\chi_{кр} = 0$ приводит к снижению теоретического значения модуля упругости E^T и, как следствие, к снижению σ_T^T согласно уравнениям (3.35) и (5.1), оценки согласно которым показали, что в этом случае (т.е., при $\chi_{кр} = 0$ и расчёте модуля упругости согласно уравнению (3.25)) величина σ_T^T варьируется в достаточно узких пределах 25,9÷28,8 МПа, т.е., очень близко к экспериментальным значениям этого параметра.

Структурные и механические характеристики ПЭВП и нанокompозитов ПЭВП/органоглина [143]

Марка ПЭВП	Марка органоглины	Состав нанокompозита, ПЭВП/МА/ММТ	$\chi_{кр}$	σ_m , МПа	σ_m^m , МПа	Δ , %
Lupolen	-	100/0/0	0,33	27,7	29,3	5,8
	-	90/10/0	0,31	27,2	27,0	0,7
	Cloisite 15A	98/0/2	0,30	27,7	30,4	9,7
		95/0/5	0,30	26,0	29,4	13,5
		88/10/2	0,44	27,8	27,8	-
	Cloisite 20A	98/0/2	0,26	28,2	31,1	10,3
		95/0/5	0,31	26,7	29,9	12,0
		85/10/5	0,43	28,1	28,1	-
	Eltex	-	100/0/0	0,50	30,5	28,4
-		90/10/0	0,45	30,6	30,8	0,7
Cloisite 15A		88/10/2	0,51	29,7	28,8	3,0
		85/10/5	0,54	28,7	27,3	4,9
Cloisite 20A		88/10/2	0,57	30,3	26,8	11,6
		85/10/5	0,50	29,6	29,2	1,4

Следовательно, и оба теоретических метода оценки предела текучести, и экспериментальное определение этого параметра продемонстрировали (табл. 5.1), что значения σ_T (или σ_T^T) варьируются в достаточно узких пределах, а именно, $25,9 \div 31,1$ МПа. Иначе говоря, интервал вариации σ_T и σ_T^T составляет $\sim 17\%$ от средней величины при экспериментальной точности определения этого параметра $\pm 2\%$ [105]. Таким образом, предел текучести является наиболее стабильной механической характеристикой, мало меняющейся при изменении механизма деформации ПЭВП и нанокompозитов полимер/органоглина на его основе.

Тем не менее, как отмечалось выше, доля кристаллической фазы $\chi_{кр}$, подвергающаяся механическому разупорядочению, оказывает сильное влияние на величину модуля упругости E рассматриваемых материалов, что следует из уравнения (3.25), особенно с учётом упомянутого выше условия $\sigma_T \approx const$. Так, увеличение $\chi_{кр}$ от 0 до 0,57 (см. табл. 5.1) приводит к росту E^T от 456 до 1348 МПа, т.е., примерно в 3 раза.

Следовательно, практической рекомендацией по изложенным выше результатам является следующее. Увеличение $\chi_{кр}$ представляет собой положительный эффект, который оставляет предел текучести практически постоянным, но существенно увеличивает модуль упругости. Кроме того, повышение $\chi_{кр}$ положительно сказывается на деформируемости рассматриваемых материалов: для ПЭВП марки Lupolen и нанокompозитов на его основе среднее значение $\chi_{кр}=0,336$ и средняя деформация до разрушения $\varepsilon_p = 320\%$, а для ПЭВП марки Eltex и нанокompозитов на его основе $\chi_{кр}=0,515$ и $\varepsilon_p = 914\%$.

Постулат прямой пропорциональности предела текучести и модуля упругости в общем случае некорректен в принципе, поскольку он предполагает зависимость свойства полимерного материала (σ_T) только от одного параметра порядка (E), в то время как указанные материалы, будучи термодинамически неравновесными твёрдыми телами, требуют, как минимум, двух параметров порядка для их корректного описания [81]. Встречающиеся на практике линейные корреляции $\sigma_T(E)$ обусловлены фиксацией величины одного из параметров порядка. Ниже будут продемонстрированы как частичный, так и общий характер соотношения σ_T - E на примере ПЭВП.

Оценки согласно уравнению (3.21) показали, что для ПЭВП в квазистатических испытаниях на растяжение доля кристаллической фазы, подвергающейся механическому разупорядочению, $\chi_{кр}=0$, а в ударных

испытаниях $\chi_{кр} > 0$ и варьируется в пределах $0,400 \div 0,146$ в интервале температур испытаний $T = 213 \div 333 K$. На рис. 5.1 приведены соотношения $\sigma_T(E)$ для ПЭВП в случае обоих видов испытаний, из которых следует линейная зависимость $\sigma_T(E)$ для квазистатических испытаний ($\chi_{кр} = 0$) и нелинейная – для ударных ($\chi_{кр} > 0$). Следовательно линейное соотношение $\sigma_T - E$ выполняется только в случае фиксации одного параметра порядка (в рассматриваемом случае – для неизменной кристаллической структуры). В случае зависимости σ_T от двух и более параметров порядка (в рассматриваемом случае – E и $\chi_{кр}$) соотношение $\sigma_T - E$ будет нелинейным. Аналитически этот постулат выражен уравнением (3.25).

На рис. 5.1 также приведены соотношения $\sigma_T - E$ для двух типов нанокompозитов полимер/органоглина с аморфно-кристаллической матрицей: ПЭВП/ММТ [105] и ЛПЭНП/ММТ [145]. Как следует из приведенных данных, поведение соотношения $\sigma_T - E$ для нанокompозитов полимер/органоглина подчиняется тем же закономерностям, что и для матричных полимеров (для нанокompозитов ПЭВП/ММТ $\chi_{кр} = 0,28 \div 0,57$, для ЛПЭНП/ММТ $\chi_{кр} = 0$).

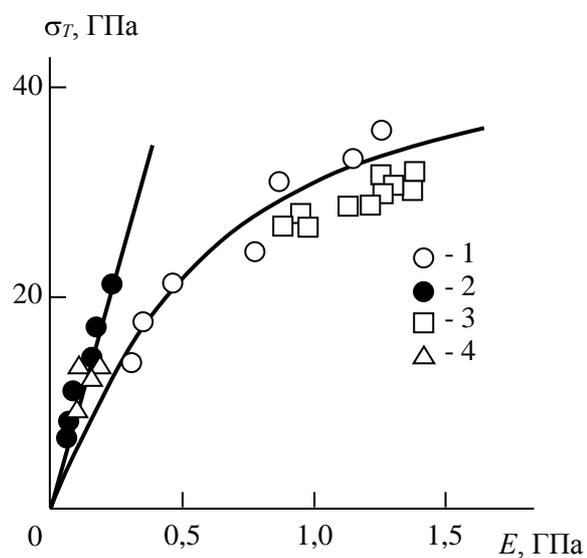


Рис. 5.1. Соотношение между пределом текучести σ_T и модулем упругости E для ПЭВП-276 в ударных (1) и квазистатических (2) испытаниях и нанокompозитов ПЭВП/ММТ (3), ЛПЭНП/ММТ (4) в квазистатических испытаниях [144].

5.2. Поведение нанокомпозитов полимер/органоглина с аморфно-кристаллической матрицей в ударных испытаниях

Рассмотрим физические основы разрушения аморфно-кристаллических полимеров в ударных испытаниях на примере ПЭВП-276. Авторы [146] показали, что ударная вязкость A_p полимеров подчиняется следующему скейлинговому соотношению:

$$\ln A_p \sim (d_p - 4) , \quad (5.5)$$

где d_p - фрактальная размерность поверхности разрушения, которую можно определить из уравнения [146]:

$$d_p = 2 - \frac{\ln [1 - (\chi_{кр} + \varphi_{р.м.})]}{\ln C_\infty} , \quad (5.6)$$

где $\chi_{кр}$ - доля кристаллической фазы, подвергающаяся механическому разупорядочению в процессе деформирования, $\varphi_{р.м.}$ - относительная доля рыхлоупакованной матрицы аморфной фазы ($\varphi_{р.м.} \approx 1 - k$), C_∞ - характеристическое отношение.

Использование уравнений (3.9), (3.10), (3.20), (3.21) и (3.23) и условие $(\chi_{кр} + \varphi_{р.м.}) = \chi$ позволяют оценить величину d_p согласно уравнению (5.6) и построить зависимость $A_p(d_p - 4)$ в логарифмических координатах, которая приведена на рис. 5.2. Как и ожидалось, наблюдается снижение A_p по мере увеличения параметра $(d_p - 4)$ или роста фрактальной размерности d_p , что соответствует скейлинговому соотношению (5.5). В свою очередь, рост d_p обусловлен повышением $\chi_{кр}$ по мере снижения температуры испытаний T от 333 до 213K. Следовательно, основной причиной снижения A_p по мере уменьшения T является увеличение относительной доли кристаллической фазы $\chi_{кр}$, подвергающейся механическому разупорядочению.

Далее рассмотрим причины снижения ударной вязкости A_p нанокомпозитов полимер/органоглина с аморфно-кристаллической матрицей по сравнению с исходным полимером. Введение органоглины приводит к повышению d_f (табл. 4.1) и соответствующему увеличению $\chi_{кр}$ (табл. 5.1), что снижает величину A_p . Так, для нанокомпозитов ПЭВП/органоглина с содержанием нанонаполнителя 2 мас.% величина $\chi_{кр}$ увеличивается от 0,305 для ПЭВП до 0,434 для нанокомпозита, что приводит к снижению A_p от 6,55 до 3,86 кДж/м². Введение 10 мас.% совмещающего агента (малеинового ангидрида) при одинаковом содержании органоглины даёт рост $\chi_{кр}$ от 0,30 до 0,44, что приводит к соответствующему снижению A_p от 7,40 до 3,95 кДж/м².

И в заключение рассмотрим вопрос, насколько отсутствие механического разупорядочения, т.е., $\chi_{кр} = 0$, может изменить величину A_p . Для нанокомпозита ПЭВП/органоглина, упомянутого выше, реализация условия $\chi_{кр} = 0$ даёт величину $A_p = 27,7$ кДж/м², т.е., увеличение ударной вязкости почти в 4 раза.

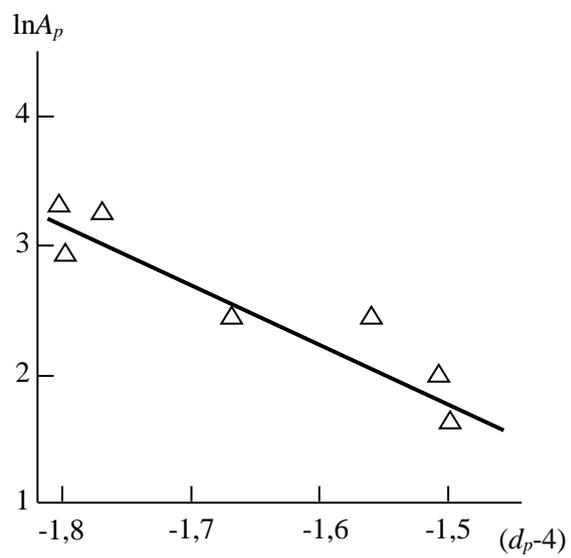


Рис. 5.2. Зависимость ударной вязкости A_p от величины параметра $(d_p - 4)$ в логарифмических координатах для ПЭВП-276 [147].

5.3. Структурный анализ микротвёрдости аморфно-кристаллических полимеров

В настоящее время хорошо известно [148], что микротвёрдость H_D является свойством, чувствительным к морфологическим и структурным изменениям полимерных материалов. Для композитных материалов дополнительным сильнодействующим фактором является наличие наполнителя, чья микротвёрдость существенно превышает соответствующий показатель для полимерной матрицы [149]. Далее аморфно-кристаллический полимер рассматривается как естественный нанокомпозит, в котором матрицей служит аморфная фаза, а нанонаполнителем - кристаллиты [94]. Измерения микротвёрдости позволяют определить, какую именно компоненту структуры аморфно-кристаллических полимеров зондирует индентор. Ниже такой анализ будет выполнен на примере ПЭВП-273.

Рассмотрим взаимосвязь микротвёрдости H_D и предела текучести σ_T для рассматриваемого полиэтилена, трактуемого как естественный нанокомпозит [99]. Аморфно-кристаллические полимеры можно рассматривать как естественные гибридные нанокомпозиты, в которых матрица (расстеклованная аморфная фаза) армируется двумя типами нанонаполнителя: областями локального порядка (нанокластерами) [46] и кристаллитами [94]. Авторы [1, 3] предложили следующие уравнения (модифицированные формулы Хилла и Марша), в которых отношение H_D/σ_T определяется только структурой полимерного материала, характеризуемой её фрактальной размерностью d_f :

$$\frac{H_D}{\sigma_T} = \frac{2}{3} \left\{ 1 + \ln \left[\frac{2d_f}{(4-d_f)(3-d_f)} \right] \right\} \quad (5.7)$$

и

$$\frac{H_D}{\sigma_T} = \left[0,07 + 0,6 \ln \left(\frac{3d_f}{3-d_f} \right) \right] \quad (5.8)$$

для трёхмерного евклидова пространства.

Величину d_f можно определить с помощью уравнений (3.9) и (3.22), где относительная доля нанокластеров $\varphi_{\text{кл}}$ определена согласно следующему перколяционному соотношению [46]:

$$\varphi_{\text{кл}} = 0,03(1 - k)(T_{\text{пл}} - T)^{0,55} , \quad (5.9)$$

где температурная зависимость степени кристалличности k оценена из уравнения [117]:

$$k = 0,36C_{\infty}^{1/2} . \quad (5.10)$$

Расчёты согласно уравнению (3.9) дают вариацию $d_f = 2,296 \div 2,08$ и согласно уравнению (3.22) $d_f = 2,78 \div 2,76$ в интервале температур $293 \div 363\text{K}$. Существенное расхождение величин d_f , определённых двумя указанными выше способами (особенно с учётом общей вариации $d_f = 2 \div 3$ [46]) предполагает, что эти значения d_f характеризуют разные структурные компоненты ПЭВП. Так, величина d_f , определённая согласно уравнению (3.9), характеризуют структуру аморфной фазы ПЭВП, поскольку в указанном уравнении модуль упругости определяется деформацией именно этой фазы [46]. В свою очередь, оценка d_f согласно уравнению (3.22) предполагает, что эта размерность характеризует всю структуру полимера, поскольку это уравнение учитывает степень кристалличности k через формулу (5.9). Подтвердить это предположение можно расчётом d_f согласно аддитивной схеме [150]:

$$d_f = (1 - k)d_f^{\text{ам}} + kd_f^{\text{кр}} , \quad (5.11)$$

где $d_f^{\text{ам}}$ и $d_f^{\text{кр}}$ – фрактальные размерности аморфной и кристаллической фаз, соответственно.

Как отмечалось выше, величина $d_f^{\text{ам}}$ рассчитана согласно уравнению (3.9), а величина $d_f^{\text{кр}}$ принята равной максимальному для реальных твёрдых тел значению $d_f = 2,95$ с учётом наличия в кристаллитах трёхмерного дальнего порядка [89]. Расчёт согласно уравнению (5.11) даёт $d_f = 2,755$, что хорошо согласуется с оценкой согласно формуле (3.22). Это соответствие подтверждает сделанное выше предположение.

Расчёт отношения H_D / σ_T при $T=293\text{K}$ согласно уравнениям (3.9) и (3.22) даёт величины $H_D = 64,5$ и $54,2$ МПа, соответственно, при экспериментальном значении $H_D = 57$ МПа. Сравнение приведенных выше значений H_D предполагает, что модифицированная формула Марша (уравнение (5.8)) даёт лучшее соответствие с экспериментом, что наблюдалось и ранее [3]. Поэтому именно эта формула будет использована для дальнейших оценок.

Уравнение (5.8) позволяет прогнозировать температурную вариацию H_D как функцию изменения структуры ПЭВП, характеризуемую размерностью d_f . Зависимость $H_D(T)$ для рассматриваемого полимера приведена на рис. 5.3. Как и следовало ожидать, наблюдается существенное снижение H_D от $\sim 55,6$ до $15,8$ МПа в интервале $T=293\div 363\text{K}$.

Кроме того, уравнение (5.8) позволяет прогнозировать изменение H_D с температурой для аморфной и кристаллической фаз отдельно. Такое прогнозирование может быть выполнено использованием в уравнении (5.8) величин $d_f^{\text{ам}}$ и $d_f^{\text{кр}}$, соответственно. Приведенные на рис. 5.3 зависимости микротвёрдости аморфной и кристаллической фаз ($H_D^{\text{ам}}$ и $H_D^{\text{кр}}$, соответственно) также показали существенный спад обеих характеристик с повышением температуры, хотя спад $H_D^{\text{ам}}$ несколько сильнее по сравнению с $H_D^{\text{кр}}$ в указанном интервале T (в 4,3 и 3,6, соответственно).

Кроме того, величину H_D для ПЭВП можно оценить согласно правилу аддитивности [150]:

$$H_D^{\text{ад}} = (1 - k)H_D^{\text{ам}} + kH_D^{\text{кр}} . \quad (5.12)$$

Приведенное на рис. 5.3 сравнение рассчитанных согласно модифицированной формуле Марша H_D и аддитивных значений микротвёрдости $H_D^{\text{ад}}$ показало их хорошее соответствие (среднее расхождение H_D и $H_D^{\text{ам}}$ составляет 7,5%).

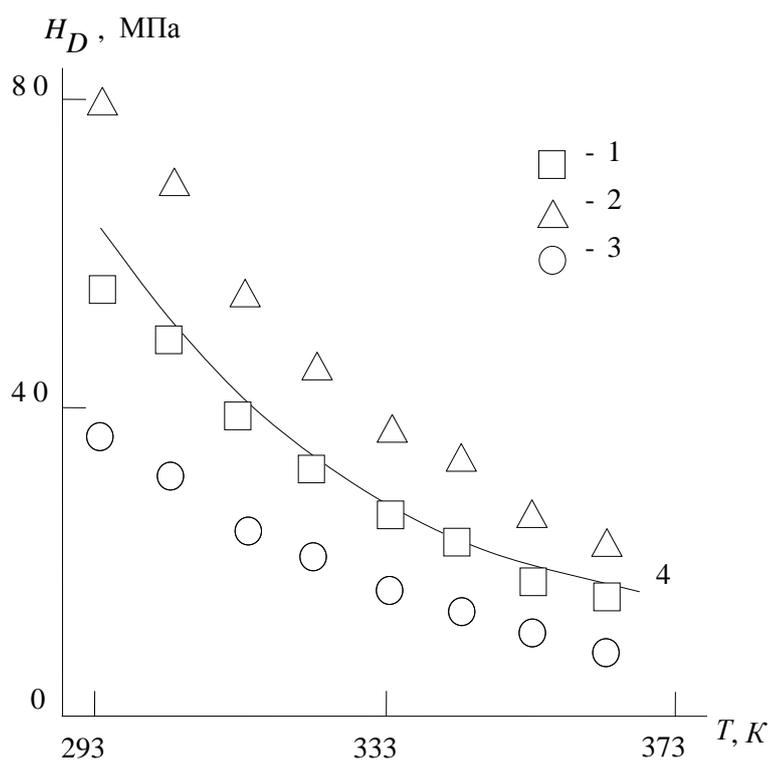


Рис. 5.3. Зависимости микротвёрдости ПЭВП H_D (1), кристаллической H_D^{kp} (2) и аморфной H_D^{am} (3) фаз от температуры испытаний T . 4 – расчёт согласно уравнению (5.12) [150].

Выводы к главе 5

1). Процесс текучести аморфно-кристаллических полимеров и нанокомпозитов полимер/органоглина на их основе включает частичное плавление – рекристаллизацию (механическое разупорядочение) кристаллической фазы. Этот процесс оказывает сильное влияние на величину модуля упругости, но не влияет на величину предела текучести, который является самой стабильной механической характеристикой.

2). Линейность соотношения предел текучести - модуль упругости выполняется при вариации только одного параметра. В общем случае указанное соотношение является нелинейным.

3). Ударная вязкость нанокомпозитов полимер/органоглина с аморфно-кристаллической матрицей в значительной степени зависит от относительной доли кристаллической фазы, подвергающейся механическому разупорядочению. Как и следовало ожидать из самых общих соображений, увеличение указанной доли, повышая модуль упругости, снижает ударную вязкость, т.е., пластичность, рассматриваемых нанокомпозитов.

4). Измерения микротвёрдости характеризуют структуру аморфно-кристаллического полимера как целого, а не его отдельных структурных компонент. Предложенная фрактальная модель позволяет прогнозирование температурной зависимости микротвёрдости как всего полимера, так и его аморфной и кристаллической фаз отдельно.

Заключение

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

1). Аморфно-кристаллические полимеры следует рассматривать как гибридные естественные нанокомпозиты, в которых аморфная фаза армируется двумя типами органического нанонаполнителя: нанокластерами (аналог дисперсных наночастиц) и кристаллитами (аналог органоглины).

2). Кристаллическая фаза формирует фрактальное пространство (аналог фрактальной решётки), которое определяет свойства аморфно-кристаллических полимеров и нанокомпозитов на их основе.

3). Размерность указанного фрактального пространства контролируется только морфологией кристаллической фазы и не зависит от степени кристалличности.

4). Формирование областей локального порядка (нанокластеров) реализуется за счёт натяжения аморфных цепей в процессе кристаллизации.

5). Свойства нанокомпозитов на основе аморфно-кристаллических полимеров определяется структурой матричного полимера, видоизменённой введением нанонаполнителя, а не собственно нанонаполнителем.

6). Свойства нанокомпозитов на основе аморфно-кристаллических полимеров критическим образом зависят от относительной доли жёсткой кристаллической фазы, подвергающейся частичному механическому разупорядочению – её увеличение повышает модуль упругости и снижает пластичность.

7). Уровень межфазной адгезии в нанокомпозитах на основе аморфно-кристаллических полимеров определяется двумя факторами: натяжением

аморфных цепей и физическими и/или химическими взаимодействиями на межфазной границе полимерная матрица – наноаполнитель.

8). Введение связующего агента не изменяет первый из указанных факторов, но приводит к повышению второго.

9). В силу способности кристаллитов к частичному механическому разупорядочению они являются гораздо более эффективным наноаполнителем, чем их неорганический аналог – органоглина.

Литература

1. Kozlov G.V., Mikitaev A.K. Structure and Properties of Nanocomposites Polymer/organoclay // Saarbrücken, LAP Lambert Academic Publishing GmbH and Company, 2013, p. 318.
2. Theng V.K.G. Formation and Properties of Clay-Polymer Complexes // - New York: Elsevier, 1979, p. 383.
3. Джангуразов Б.Ж., Козлов Г.В., Микитаев А.К. Структура и свойства нанокompозитов полимер/органоглина // - Москва: Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2013, с. 316.
4. Okada A., Fukushima Y., Kawasumi M., Inagaki S., Usuki A., Sugiyama S., Kurauchi T., Kamigaito O. Composite material and process for manufacturing same // Patent USA N 4 739 001, 1988, to Kabushiki Kaisha Toyota Chō Kenkyūsho, Aichi, Japan.
5. Kojima Y., Usuki A., Kawasumi M., Okada A., Kurauchi T., Kamigaito O. Synthesis of nylon 6-clay hybrid by montmorillonite intercalated with ϵ -caprolactam // J.Polymer Sci.: Part A: Polymer Chem, №5, V.31, 1993, p. 983-986.
6. Okada A., Usuki A. The chemistry of polymer-clay hybrids. // Mater. Sci. Eng, №1, V.3, 1995, p. 109-115.
7. Dennis H.R., Hunter D.L., Chang D., Kim S., White J.L., Cho J.W., Paul D.R. Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites // Polymer, №24, V.42, 2001, p. 9513-9522.
8. Микитаев А.К., Каладжан А.А., Леднев О.Б., Микитаев М.А. Нанокompозитные полимерные материалы на основе органоглины // Пластические массы, №12, 2004, с. 45-50.
9. Антипов Е.М., Гусева М.А., Герасин В.А., Королёв Ю.М., Ребров А.В., Fischer H.R., Разумовская И.В. Структура и деформационное поведение

нанокompозитов на основе полиэтилена низкой плотности и модифицированных глин // Высокомолекулярные соединения, №11, Т.45, 2003, с. 1874-1884.

10. Vafna A., Beaucage G., Mirabella F., Mehta S. 3D Hierarchical orientation in polymer-clay nanocomposite films // Polymer, №3, V.44, 2003, p. 1103-1115.

11. Антипов Е.М., Баранников А.А., Герасин В.А., Шклярчук Б.Ф., Цамалашвили Л.А., Fischer H.R., Разумовская И.В. Структура и деформационное поведение нанокompозитов на основе полипропилена и модифицированных глин // Высокомолекулярные соединения, №11, Т.45, 2003, с. 1885-1899.

12. Chang J.-H., An Y.-U., Kim S.J., Im S. Poly(butylenes terephthalate) (organoclay nanocomposites prepared by in situ interlayer polymerization and its fiber // Polymer, №15, V.44, 2003, p. 5655-5661.)

13. Chang J.-H., Kim S.J., Joo Y.L., Im S. Poly(ethylene terephthalate) nanocomposites by in situ interlayer polymerization: the thermo-mechanical properties and morphology of the hybrid fibers // Polymer, №3, V.45, 2004, p.919-926.

14. Fermeglia M., Ferrone M., Priol S. Computer simulation of nylon-6 /organoclay nanocomposites: prediction of the binding energy // Fluid Phase Equilibria, №2, V.212, 2003, p. 315-329.

15. Yoon P.J., Hunter D.L., Paul D.R. Polycarbonate nanocomposites. Part 1. Effect of organoclay structure on morphology and properties // Polymer, №4, V.44, 2003, p. 5329-5339.

16. Yoon P.J., Hunter D.L., Paul D.R. Polycarbonate nanocomposites: Part 2. Degradation and color formation // Polymer, №14, V.44, 2003, p. 5341-5354.

17. Yang Y., Zhu Z.-K., Yin J., Wang X.-Y., Qi Z.-E. Preparation and properties of hybrids of organo-soluble polyimide and montmorillonite with various chemical surface modification methods // *Polymer*, №12, V.40, 1993, p. 4407-4414.
18. Tyan H.L., Liu Y.-C., Wei K.-H. Enhancement of imidization of poly(amic acid) through forming poly(amic acid)/organoclay nanocomposites // *Polymer*, №11, V.40, 1999, p. 4877-4886.
19. Delozier D.M., Orwoll R.A., Cahoon J.F., Johnston N.J., Smith J.G., Connell J.W. Preparation and characterization of polyimide/organoclay nanocomposites // *Polymer*, №3, V.43, 2002, p. 813-822.
20. Liang Z.-M., Yin J., Xu H.-J. Polyimide/montmorillonite nanocomposites based on thermally stable, rigid-rod aromatic amine modifiers // *Polymer*, №4, V.44, 2003, p. 1391-1399.
21. Delozier D.M., Orwoll R.A., Cahoon J.F., Ladislaw J.S., Smith J.G., Connell J.W. Polyimide nanocomposites prepared from high-temperature, reduced charge organoclays // *Polymer*, №8, V.44, 2003, p. 2231-2241.
22. Huang J.-C., He C.-B., Xiao Y., Mya K.Y., Dai J., Siow P.Y. Polyimide/POSS nanocomposites: interfacial interaction, thermal properties and mechanical properties // *Polymer*, №12, V.44, 2003, p. 4491-4499.
23. Liang Z.-M., Yin J., Wu J.-H., Qiu Z.-X., He F.-F. Polyimide/montmorillonite nanocomposites with photolithographic properties. *Europ // Polymer J*, №2, V.40, 2004, p. 307-314.
24. Chang J.-H., Seo B.-S., Hwang D.-H. An exfoliation of organoclay in thermotropic liquid crystalline polyester nanocomposites // *Polymer*, №7, V.43, 2002, p. 2969-2974.

25. Chin I.-J., Thurn-Albrecht T., Kim H.-C., Russell T.P., Wang J. On exfoliation of montmorillonite in epoxy // *Polymer*, №15, V.42, 2001, p. 5947-5952.
26. Chen J.-S., Poliks M.D., Ober C.K., Zhang Y., Wiesner U., Giannelis E. Study of the interlayer expansion mechanism and thermal-mechanical properties of surface-initiated epoxy nanocomposites // *Polymer*, №13, V.43, 2002, p. 4895-4904.
27. Kim B.K., Seo J.W., Jeong H.M. Morphology and properties of waterborne polyurethane/clay nanocomposites // *Europ. Polymer J.*, №1, V.39, 2003, p. 85-91.
28. Ma J., Xu J., Ren J.-H., Yu Z.-Z., Mai Y.-W. A new approach to polymer/montmorillonite nanocomposites // *Polymer*, №12, V.44, 2003, p. 4619-4624.
29. Липатов Ю.С. Межфазные явления в полимерах. – Киев: Наукова думка, 1980, с. 260.
30. Липатов Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров. - М.: Химия, 1991, с. 259.
31. Кнунянц Н.Н., Ляпунова М.А., Маневич Л.И., Ошмян В.Г., Шаулов А.Ю. Моделирование влияния неидеальной адгезионной связи на упругие свойства дисперсно-наполненного композита // *Механика композитных материалов*, №2, Т.22, 1986, с. 231-234.
32. Пфейфер П. Взаимодействие фракталов с фракталами: адсорбция полистирола на пористой поверхности Al_2O_3 // В кн.: Фракталы в физике. Ред. Пьетронеро Л., Тозатти Э.М., Мир, 1988, с. 72-81.
33. Chand J.-H., An Y.U., Cho D., Giannelis E.P. Poly(lactic acid) nanocomposites: comparison of their properties with montmorillonite and synthetic mica // *Polymer*, №10, V.44, 2003, p. 3715-3720.

34. Sheng N., Boyce M.C., Parks D.M., Rutledge G.C., Abes J.I., Cahen R.E. Multiscale micromechanical modeling of polymer/clay nanocomposites and the effective clay particle // *Polymer*, №2, V.45, 2004, p. 487-506.
35. Raghino G., Giannotta G., Marra G., Po R. Polymeric nanocomposites: molecular modeling assessment of organophilic moieties in layered silicates // *Rev. Adv. Mater. Sci.*, №2, V.5, 2003, p. 413-419.
36. Маламатов А.Х., Козлов Г.В., Микитаев М.А. Механизмы упрочнения полимерных нанокомпозитов. - М.: Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2006, с. 240.
37. Микитаев А.К., Козлов Г.В., Заиков Г.Е. Полимерные нанокомпозиты: многообразие структурных форм и приложений. - М.: Наука, 2009, с. 278.
38. Козлов Г.В., Яновский Ю.Г., Липатов Ю.С. Фрактальный анализ агрегации частиц наполнителя в полимерных композитах // *Механика композиционных материалов и конструкций*, №3, Т.9, 2003, с. 398-448.
39. Ahmed S., Jones F.R. A review of particulate reinforcement theories for polymer composites // *J. Mater. Sci.*, №12, V.25, 1990, p. 4933-4942.
40. Каргин В.А., Китайгородский А.И., Слонимский Г.Л. О строении линейных полимеров // *Коллоидный журнал*, №2, Т.19, 1957, с. 131-132.
41. Yoon D.Y., Flory P.J. Small-angle neutron scattering by semicrystalline polyethylene // *Polymer*, №5, V.18, 1977, p. 509-513.
42. Boyer R.F. General reflections on the symposium on physical structure of the amorphous state // *J. Macromol. Sci.-Phys*, №2, V.B12, 1976, p. 253-301.
43. Кауш Г. Разрушение полимеров. - М.: Мир, 1981, с. 440.
44. Fischer E.W., Maerz K., Willenbacher N., Ballauf M., Stamm M. Neutron scattering studies of rigid and semiflexible polymers in condensed state. 33rd IUPAC

Intern. Symp. Macromol., Montreal, July 8-13, 1990: Book Abstr.-{Montreal}. 1990, p. 335.

45. Crist B., Tanzer J.D., Graessley W.W. Small-angle neutron scattering of a model crystallizable polymer: crystallization and size-mismatch effects // J. Polymer Sci.: Polymer Phys. Ed., №3, V.25, 1987, p. 545-556.

46. Козлов Г.В., Овчаренко Е.Н., Микитаев А.К. Структура аморфного состояния полимеров. - М.: Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2009, с. 392.

47. Йех Г.С. Общие представления о структуре аморфных полимеров. Степени ближнего порядка и конформации цепи // Высокомолекулярные соединения, №11, Т.21, 1979, с. 2433-2446.

48. Kozlov G.V., Zaikov G.E. Structure of the Polymer Amorphous State. - Utrecht, Boston, Brill Academic Publishers, 2004, p. 465.

49. Pechhold V.W. Molekularbewegung in Polymeren. I Teil: Konzept einer Festkörperphysik makromolekularer Stoffe. Kolloid-Z, Z. Polymere. 1968. V.228. N 1÷2. S.1-28.

50. Поддубный В.И., Лаврентьев В.К. О форме аморфного гало на дифрактограмме аморфно-кристаллических полимеров // Высокомолекулярные соединения, №5, Т.32, 1990, с. 354-356.

51. Кашаев Р.С., Прокопьев В.П., Дебердеев Р.Я., Валеев И.И., Стоянов О.В., Шмакова О.П. Исследование импульсным методом ядерного магнитного резонанса процесса структурирования полиэтилена // Высокомолекулярные соединения, №2, Т.26, 1984, с. 115-117.

52. Ращупкин В.П., Гончаров Т.К., Карапетян З.А., Джавадян Э.А., Розенберг Б.А., Королёв Г.В. Генерирование и диагностика ближнего порядка в аморфных полиметакрилатах // Высокомолекулярные соединения, №7, Т.14, 1972, с. 484-485.

53. Grubb D.T., Yoon D.Y. Morphology of quenched and annealed isotactic polypropylene // *Polymer Commun*, №3, V.27, 1986, p. 84-88.

54. Овчинников Ю.К., Маркова Г.С., Каргин В.А. Исследование структуры расплавов полимеров электронографическим методом // *Высокомолекулярные соединения*, №2, V.11, 1969, с. 329-348.

55. Cervinka L., Fischer E.W. Medium range ordering in amorphous solids. Example: amorphous polycarbonates. *J. Non-Cryst. Solids*, №1-3, V.75, 1985, p. 63-68.

56. Takeuchi Y., Yamamoto F., Shuto Y. Intrinsic values of the linear expansion coefficient for nematic poly(ethyleneterephthalate)/p-oxybenzoate copolyester // *Macromolecules*, №7, V.19, 1986, p. 2059-2061.

57. Muzeau E., Johari G.P. The mechanical spectra of β -relaxation and spontaneous densification effects in an amorphous polymer // *J. Chem. Phys.*, №1-2, V.149, 1990, p. 173-183.

58. Bouda V. The nature of glassy state instability // *Polimer Degrad. and Stab*, №4, V.24, 1989, p. 319-326.

59. Надёжин Ю.С., Сидорович А.В., Ашерев Б.А. Малоугловое рассеяние рентгеновских лучей аморфными полимерами в области температуры стеклования // *Высокомолекулярные соединения*, №12, T.18, 1976, с. 2626-2630.

60. Китайгородский А.И. Смешанные кристаллы. - М.: Наука, 1983, с. 276.

61. Fischer E.W., Dettenmaier M. Structure of polymeric glasses and melts // *J. Non-Cryst. Solids*, №1-2, V.31, 1978, p. 181-205.

62. Wendorff J.H. The structure of amorphous polymers // *Polymer*, №4, V.23, 1982, p. 543-557.

63. Козлов Г.В., Новиков В.У. Кластерная модель аморфного состояния полимеров // Успехи физических наук, №7, Т.171, 2001, с. 717-764.
64. Haward R.N. The application of a Gauss-Eyring model to predict the behavior of thermoplastics in tensile experiments // J. Polymer Sci.: Part B: Polymer Phys, №8, V.33, 1995, p. 1481-1494.
65. Haward R.N. Strain hardening of thermoplastics // Macromolecules, №22, V.26, 1993, p. 5860-5869.
66. Boyce M.C., Parks D.M., Argon A.S. Large inelastic deformation of glassy polymers. Part I. Rate dependent constitutive model. Mech. Mater, №1, V.7, 1988, p. 15-33.
67. Бартнев Г.М., Френкель С.Я. Физика полимеров. - Л.: Химия, 1990, с. 432.
68. Белоусов В.Н., Козлов Г.В., Микитаев А.К., Липатов Ю.С. Зацепления в стеклообразном состоянии линейных аморфных полимеров // Доклады АН СССР, №3, Т.313, 1990, с. 630-633.
69. Flory P.J. Molecular theory of rubber elasticity // PolymerJ., №1, V.17, 1985, p. 1-12.
70. Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. - Л.: Химия, 1990, с. 256.
71. Козлов Г.В., Сандитов Д.С. Ангармонические эффекты и физико-механические свойства полимеров. – Новосибирск: Наука, 1994, с. 261.
72. Аржаков С.А., Бакеев Н.Ф., Кабанов В.А. Надмолекулярная структура аморфных полимеров // Высокомолекулярные соединения. А., №5, Т.15, 1973, с. 1154-1167.

73. Gent A.N., Madan S. Plastic yielding of partially crystalline polymers // J. Polymer Sci.: Part B: Polymer Phys, №7, V.27, 1989, p. 1529-1542.
74. Graessley W.W., Edwards S.F. Entanglement interactions in polymers and the chain contour concentration // Polymer, №10, V.22, 1981, p. 1329-1334.
75. Wu S. Chain structure and entanglement // J. Polymer Sci.: Part B: Polymer Phys, №4, V.27, 1989, p. 723-741.
76. Mandelbrot B.B. The Fractal Geometry of Nature. - San-Francisco: W.H. Freeman and Company, 1982, p. 459.
77. Family F. Fractal dimension and grand universality of critical phenomena // J. Stat. Phys, №5/6, V.36, 1984, p. 881-896.
78. Фракталы в физике. Труды VI Международного симпозиума по фракталам в физике. Ред. Пьетронеро Л., Тозатти Э. - М.: Мир, 1988, с. 672.
79. Hornbogen E. Fractals in microstructure of metals // Int. Mater Rev., №6, V.34, 1989, p. 277-296.
80. Sahimi M., Mc Karnin M., Nordahl T., Tirrell M. Transport and reaction on diffusion-limited aggregates // Phys. Rev. A., №1, V.32, 1985, p. 590-595.
81. Song H.-H., Roe R.-J. Structural change accompanying volume change in amorphous polystyrene as studied by small and intermediate angle X-ray // Macromolecules, №11, V.20, 1987, p. 2723-2732.
82. Баланкин А.С., Изотов А.Д., Лазарев В.Б. Синергетика и фрактальная термомеханика неорганических материалов. 1. Термомеханика мультифракталов // Неорганические материалы, №4, Т.29, 1993, с. 451-457.
83. Иванова В.С., Шанявский А.А. Количественная фрактография. - Челябинск: Металлургия, 1988, с. 400.

84. Баланкин А.С., Колесников А.А. Механическое легирование. Новости науки и техники. Серия: Новые материалы, технология их производства и обработки. - М.: ВИНТИ, №9, 1991, с. 45.
85. Садовский М.А., Писаренко В.Ф. Сейсмический процесс в блоковой среде. - М.: Наука, 1991, с. 96.
86. Смирнов Б.М. Физика фрактальных кластеров. - М.: Наука, 1991, с. 136.
87. Федер Е. Фракталы. - М.: Мир, 1991, с. 256.
88. Земляков М.Г., Малиновский В.К., Новиков В.Н., Паршин П.П., Соколов А.П. Исследование фрактонов в полимерах // Журнал экспериментальной и теоретической физики, №1, Т.101, 1992, с. 284-293.
89. Баланкин А.С. Синергетика деформируемого тела. - М.: Изд-во Министерства обороны СССР, 1991, с. 404.
90. Edwards S.F., Vilgis T.A. The stress-strain relationship in polymer glasses // Polymer, №3, V.28, 1987, p. 375-378.
91. Новиков В.У., Козлов Г.В. Фрактальный анализ макромолекул // Успехи химии, №4, Т.69, 2000, с. 378-399.
92. Flory P.J. Spatial configuration of macromolecular chains // Brit. Polymer J., №1, V.8, 1976, p. 1-10.
93. Смирнов И.М. Размерности и другие геометрические критические показатели в теории протекания // Успехи физических наук, №2, Т.151, 1986, с. 221-248.
94. Kardos J.L., Raison J. The potential mechanical response of macromolecular systems – a composite analogy // Polymer Engng Sci., №3, V.15, 1975, p. 183-190.

95. Krigbaum W.R., Roe R.-G., Smith K.J. A theoretical treatment of the modulus of semicrystalline polymers // *Polymer*, №3, V.5, 1964, p. 533-542.
96. Иванчев С.С., Озерин А.Н. Наноструктуры в полимерных системах // *Высокомолекулярные соединения*, №8, Т.48, 2006, с. 1531-1544.
97. Бучаченко А.Л. Нанохимия – прямой путь к высоким технологиям нового века // *Успехи химии*, №5, Т.72, 2003, с. 419-437.
98. Сергеев Г.Б. Нанохимия. - М.: Книжный дом – университет, 2006, с. 336.
99. Башаров М.Т., Козлов Г.В., Микитаев А.К. Наноструктуры и свойства аморфных стеклообразных полимеров. - М.: Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2010, с. 269.
100. Kozlov G.V., Mikitaev A.K. *Polymers as Natural Nanocomposites: Unrealized Potential*. Saarbrucken, Lambert Academic Publishing. 2010, p. 323.
101. Магомедов Г.М., Козлов Г.В. Синтез, структура и свойства сетчатых полимеров и нанокомпозитов на их основе. - М.: Академия Естествознания, 2010, с. 464.
102. Magomedov G.M., Kozlov G.V., Zaikov G.E. *Structure and Properties of Cross-Linked Polymers*. Shawbury, A Smithers Group Company. 2011, p. 492.
103. Шевченко В.Я., Бальмаков М.Д. Частицы-кентавры как объекты наномира // *Физика и химия стекла*, №6, Т.28, 2002, с. 631-636.
104. Кадомцев Б.Б. Динамика и информация. - М.: Редакция журнала «Успехи физических наук», 1999, с. 400.
105. Pegoretti A., Dorigato A., Penati A. Tensile mechanical response of polyethylene-clay nanocomposites // *EXPRESS Polymer Letters*, №3, V.1, 2007, p. 123-131.

106. Бокшицкий М.Н. Длительная прочность полимеров. - М.: Химия, 1978, с. 308.
107. Машуков Н.И., Гладышев Г.П., Козлов Г.В. Структура и свойства полиэтилена высокой плотности, модифицированного высокодисперсной смесью Fe и FeO // Высокомолекулярные соединения, №12, Т.33, 1991, с. 2538-2546.
108. Козлов Г.В., Белошенко В.А., Варюхин В.Н. Моделирование структуры сетчатых полимеров как диффузионно-ограниченно агрегата // Украинский физический журнал, №3, Т.43, 1998, с. 322-323.
109. Kolb M., Jullien R. Chemically limited versus diffusion limited aggregation // J. Phys. Lett. (Paris), №10, V.45, 1984, p. L977-L981.
110. Witten T.A., Sander L.M. Diffusion-limited aggregation as a kinetical critical phenomena // Phys. Rev. Lett, №19, V.47, 1981, p. 1400-1403.
111. Котон М.М., Артемьева В.Н., Кукаркина Н.В., Кузнецов Ю.П., Дергачева Е.Н. Синтез и свойства пропиленгликольамидных блок-сополимеров // Высокомолекулярные соединения, №8, Т.29, 1987, с. 571-575.
112. Дибирова К.С., Долбин И.В., Козлов Г.В., Магомедов Г.М. Механизм формирования кластеров в аморфной фазе полимеров // Сборник статей IV Международной научно-практической конференции «Молодые учёные в решении актуальных проблем науки». – Владикавказ: ИПК «Литера», 2013, с. 68-72.
113. Дибирова К.С., Козлов Г.В., Магомедов Г.М. Физические основы формирования фрактальных решёток для нанокомпозитов с аморфно-кристаллической матрицей // Наноинженерия, №11, 2013, с. 3-7.
114. Aharony A., Harris A.B. Flory approximant for self-avoiding walks on fractals // J. Stat. Phys, №3/4, V.54, 1989, p. 1091-1097.

115. Vannimenus J. Phase transitions for polymers on fractal lattices // *PhysicaD*, №2, V.38, 1989, p. 351-355.
116. Козлов Г.В., Яновский Ю.Г., Карнет Ю.Н. Структура и свойства дисперсно-наполненных полимерных композитов: фрактальный анализ. - М.: Альянстрансатом, 2008, с. 363.
117. Алоев В.З., Козлов Г.В. Физика ориентационных явлений в полимерных материалах. – Нальчик: Полиграфсервис и Т, 2002, с. 288.
118. Pernyeszi T., Dekany I. Surface fractal and structural properties of layered clay minerals monitored by small-angle X-ray scattering and low-temperature nitrogen adsorption experiments // *Colloid Polymer Sci.*, №1, V.281, 2003, p. 73-78.
119. Van Damme H., Levitz P., Bergaya F., Alcover J.F., Gatineau L., Fripiat J.J. Monolayer adsorption of fractal surfaces: a simple two-dimensional simulation // *J. Chem. Phys.*, №1, V.85, 1986, p. 616-625.
120. Ranade A., Nayak K., Fairbrother D., D'Souza N.A. Maleated and non-maleated polyethylene-montmorillonite layered silicate blown films: creep, dispersion and crystallinity // *Polymer*, №23, V.46, 2005, p. 7323-7333.
121. Дибирова К.С., Козлов Г.В., Магомедов Г.М. Влияние кристаллической морфологии на формирование фрактального пространства для нанокompозитов полимер/органоглина // *Нано- и микросистемная техника*, №1, 2014, с. 27-30.
122. Баланкие А.С., Бугримов А.Л. Фрактальная теория пластичности полимеров // *Высокомолекулярные соединения*, №3, Т.34, 1992, с. 129-132.
123. Дибирова К.С., Алоев В.З., Козлов Г.В., Магомедов Г.М. Моделирование поведения аморфно-кристаллической матрицы нанокompозитов полимер/органоглина на фрактальных решётках // *Известия КБГАУ*, №1, 2014, с. 170-173.

124. Калинин Э.Л., Саковцева М.Б. Свойства и переработка термопластов. - Л.: Химия, 1983, с. 288.
125. Бобрышев А.Н., Козомазов В.Н., Бабин Л.О., Соломатов В.И. Синергетика композитных материалов. – Липецк: НПО ОРИУС, 1994, с. 154.
126. Магомедов Г.М., Дибирова К.С., Козлов Г.В., Микитаев А.К., Заиков Г.Е., Бутовецкая В.И., Дебердеев Р.Я. Связь молекулярного, надсегментального и морфологического уровней в нанокompозитах полиэтилен высокой плотности/органоглина // Вестник КТУ, №11, Т.16, 2013, с. 122-125.
127. Kozlov G.V., Dolbin I.V., Zaikov G.E. The Fractal Physical Chemistry of Polymer Solutions and Melts. – Toronto: NewJersey, AppleAcademicPress, 2014, p. 316.
128. Козлов Г.В., Яновский Ю.Г., Карнет Ю.Н. Физико-механические свойства наноструктурированных полимерных композитов в рамках фрактального и мультифрактального описания. - М.: OneBook, 2013, с. 341.
129. Tanabe Y., Strobl G.R., Fischer E.W. Surface melting in melt-crystallized linear polyethylene // Polymer, №8, V.27, 1986, p. 1147-1153.
130. Дибирова К.С., Козлов Г.В., Магомедов Г.М., Заиков Г.Е., Русанова С.Н. Описание межфазной адгезии в аморфно-кристаллических полимерах, моделируемых как естественные гибридные нанокompозиты // Вестник КТУ, №11, Т.16, 2013, с. 128-131.
131. Тугов И.И., Шаумов А.Ю. Модуль упругости дисперсно-наполненных композитов // Высокомолекулярные соединения. Б., №7, Т.32,199, с. 527-529.
132. Дибирова К.С., Козлов Г.В., Магомедов Г.М., Русанова С.Н., Заиков Г.Е. Описание упругости аморфно-кристаллических полимеров в рамках композитных моделей // Вестник КТУ, №11, Т.16, 2013, с. 137-141.

133. Mandelkern L. The relation between structure and properties of crystalline polymers // *Polymer J.*, №1, V.17, 1985, p. 337-350.

134. Дибирова К.С., Козлов Г.В., Магомедов Г.М., Микитаев А.К. Механизм усиления нанокompозитов полимер/органоглина с аморфно-кристаллической матрицей // Доклады Адыгской (Черкесской) Международной АН, №1, Т.15, 2013, с. 83-87.

135. Дибирова К.С., Козлов Г.В., Магомедов Г.М. Взаимосвязь кристаллической морфологии и степени усиления для нанокompозитов полимер/органоглина // *Нанотехнологии: Наука и производство*, №4, 2013, с. 53-57.

136. Дибирова К.С., Козлов Г.В., Магомедов Г.М. Роль связующего агента в усилении нанокompозитов полимер/органоглина с аморфно-кристаллической матрицей // *Наукоёмкие технологии в машиностроении*, №2, 2014, с. 3-6.

137. Aharoni S.M. On entanglements of flexible and rodlike polymers // *Macromolecules*, №9, V.16, 1983, p. 1722-1728.

138. Дибирова К.С., Козлов Г.В., Магомедов Г.М. Физические основы усиления нанокompозитов полимер/органоглина с аморфно-кристаллической матрицей // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*, №3, Т.10, 2013, с. 386-389.

139. Hotta S., Paul D.R. Nanocomposites formed from linear low density polyethylene and organoclays // *Polymer*, №21, V.45, 2004, p. 7639-7654.

140. Микитаев А.К., Козлов Г.В., Джангуразов Б.Ж., Дибирова К.С. Механизм усиления нанокompозитов с аморфно-кристаллической матрицей на надсегментальном уровне // *Новое в полимерах и полимерных композитах*, №3, 2012, с. 67-71.

141. Магомедов Г.М., Дибирова К.С., Козлов Г.В., Заиков Г.Е. Аморфно-кристаллические полимеры как естественные наноккомпозиты: степень усиления // Все материалы. Энциклопедический справочник, №9, 2013, с. 2-7.

142. Brown N. The relationship between yield point and modulus for glassy polymers // Mater. Sci. Engn, №1, V.8, 1971, p. 69-73.

143. Дибирова К.С., Козлов Г.В., Магомедов Г.М. Особенности процесса текучести наноккомпозитов полимер/органоглина с аморфно-кристаллической матрицей // Материалы IX Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы». – Нальчик: Изд-во «Принтцентр», 2013, с. 70-73.

144. Дибирова К.С., Магомедов Г.М., Козлов Г.В. Соотношение модуль упругости – предел текучести для аморфно-кристаллических полимеров – структурная модель. // Сборник материалов Всероссийской научно-технической конференции «Новые химические технологии, защитные и специальные покрытия: производство и применение». – Пенза: ПГУ, 2013, с. 13-16.

145. Durmus A., Woo M., Kasgoz A., Macosko C.W., Tsapatsis M/ Intercalated linear low density polyethylene (LLDPE)/clay nanocomposites prepared with oxidized polyethylene as a new type compatibilizer: structural, mechanical and barrier properties // Europ. Polymer J., №12, V.43, 2007, p. 3737-3749.

146. Микитаев А.К., Козлов Г.В. Фрактальная механика полимерных материалов. – Нальчик: Изд-во КБГУ, 2008, с. 312.

147. Дибирова К.С., Козлов Г.В., Магомедов Г.М. Энергетика разрушения наноккомпозитов полимер/органоглина с аморфно-кристаллической матрицей // Сборник материалов V Международной конференции «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов. DFMN - 2013». - М.: ИМЕТРАН, 2013, с. 587-589.

148. Balta-Calleya F.J., Santa Cruz C., Bayer R.K., Kilian H.G. Microhardness and surface free energy in linear polyethylene: the role of entanglements // *Colloid Polymer Sci.*, №5, V.268, 1990, p. 440-446.

149. Perry A.J., Rowcliffe D.J. The microhardness of composite materials // *J. Mater. Sci. Lett.*, №6, V.8, 1973, p. 904-907.

150. Дибирова К.С., Козлов Г.В., Магомедов Г.М. Аморфно-кристаллические полимеры как естественные наноккомпозиты: структурный анализ микротвёрдости // *Материалы 33-й Международной конференции «Композиционные материалы в промышленности»*. – Киев, 2013, с. 214-217.