

**Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Кабардино-Балкарский государственный
аграрный университет им. В.М. Кокова»**

На правах рукописи

Жирикова Заира Муссавна

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

02.00.06 – высокомолекулярные соединения

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

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

Нальчик – 2017 г.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИМЕР/УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ (НАНОВОЛОКНА) (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР).....	8
1.1. Особенности структуры полимерных нанокompозитов, напол- ненных углеродными нанотрубками/нановолокнами.....	8
1.2. Взаимосвязь механических свойств и молекулярных характе- ристик в наполненных полимерных композитах.....	19
Выводы к главе 1.....	38
ГЛАВА 2. МЕТОДЫ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	40
2.1.Объекты исследования.....	40
2.1.1. Методы приготовления образцов.....	42
2.2. Методы исследования.....	43
2.2.1. Растровая электронная микроскопия.....	43
2.2.2. Испытания на одноосное растяжение.....	44
2.2.3. Ударные испытания по методу Шарпи.....	44
2.2.4. Испытания на микротвердость.....	46
2.2. 5. Измерения линейного коэффициента теплового расширения.	46
2.2.6. Измерения дифференциальной сканирующей калориметрии..	47
2.2.7. Измерения показателя текучести расплава.....	48
2.3. Статистическая обработка экспериментальных данных.....	49
Выводы к главе 2.....	50
ГЛАВА 3. СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ, НАПОЛНЕННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ (НАНОВОЛОКНАМИ).....	52
Выводы к главе 3.....	75
ГЛАВА 4. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ	

ПОЛИМЕР / УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ.....	76
4.1. Степень усиления.....	76
4.2. Процесс текучести.....	91
4.3. Ударная вязкость.....	97
4.4. Исследования микротвердости	100
4.5. Структурная релаксация.....	105
Выводы к главе 4.....	110
ГЛАВА 5. ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНО-	
КОМПОЗИТОВ ПОЛИМЕР/УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ.....	112
5.1. Тепловое расширение.....	112
5.2. Кристаллизация полимерной матрицы нанокомпози- тов ПП/УНТ.....	116
5.3. Вязкость расплава.....	121
5.4 Перспективы применения полимерных нанокомпози- тов разных типов в качестве конструкционных материалов.....	126
Выводы к главе 5.....	131
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	133
ЛИТЕРАТУРА.....	135

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. В настоящее время исследованию полимерных нанокомпозитов всех классов и особенно наполненных углеродными нанотрубками (нановолокнами) уделяется большое внимание, как в России, так и во всем мире. Получено большое число указанных нанокомпозитов с матрицами, представляющими полимеры разных классов. Однако, их теоретическое описание и, следовательно, прогнозирование структуры и свойств нанокомпозитов существенно отстает от практических приложений. В основном для описания характеристик полимерных нанокомпозитов используются многочисленные микромеханические модели, исчерпавшие свои возможности. Несмотря на широкое применение современных экспериментальных методик, теоретические методы крайне разноречивы и не дают комплексного понимания соотношений структура – свойства для рассматриваемых наноматериалов. В связи с изложенным выше представляется очевидной необходимость более полного теоретического исследования нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки (нановолкна).

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

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

лов в рамках современных физических моделей;

- прогнозирование предельных характеристик рассматриваемых нанокомпози- тов.

Научная новизна диссертационной работы состоит в следующем. Впервые предложена количественная теоретическая модель образования кольцеобразных структур углеродных нанотрубок (нановолокон) в полимерной матрице и рассмотрено их влияние на свойства нанокомпози- тов. Дано количественное определение уровня межфазной адгезии и выяснено его влияние на степень усиления. Показано, что степень усиления исследуемых нанокомпози- тов контролируется структурным состоянием полимерной матрицы. Дана принципиально новая двух- уровневая трактовка процесса агрегации углеродных нанотрубок (нановолокон). Рассмотрена фрактальная модель кристаллизации нанокомпози- тов полипропи- лен/углеродные нанотрубки. Обнаружен эффект снижения вязкости расплава нанокомпози- тов по мере увеличения содержания нанонаполнителя и предложена количественная фрактальная модель для его описания.

Практическая ценность работы. Предложена скейлинговая модель для прогнозирования степени усиления нанокомпози- тов полимер/углеродные нано- трубки, позволяющая прогнозировать их текущий модуль упругости. Перколяци- онная модель позволяет определить предельно достижимые механические харак- теристики рассматриваемых наноматериалов. Определена область концентраций углеродных нанотрубок, в которой возможно их эффективное диспергирование под действием ультразвука. Показана возможность управления вязкостью распла- ва нанокомпози- тов вариацией структуры нанонаполнителя, что дает возможность использования для их переработки стандартного оборудования, предназначенного для переработки полимеров.

Методы диссертационного исследования. Для установления количествен- ной взаимосвязи между молекулярными характеристиками, параметрами надмо- лекулярной структуры и свойствами полимерных нанокомпози- тов, наполненных углеродными нанотрубками (нановолокнами), использованы современные физи- ческие концепции (фрактальный анализ, теория перколяции, скейлинговая и кла-

стерная модели) и комплекс современных экспериментальных методов.

Основные положения, выносимые на защиту:

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

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

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

- VII Международной научно – практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы» (Нальчик, 2011);
- Международной заочной научно – практической конференции «Наука сегодня: теоретические аспекты и практика применения» (Тамбов, 2011);
- XI Международной научно – технической конференции «Эффективные строительные конструкции. Теория и практика» (Пенза, 2011);
- XV Международной научно – технической конференции «Современные технологии в машиностроении» (Пенза, 2011);
- 6-ая международная конференция по полимерам и композитам (Искья, Италия, 2012);

- 32 – й Международной конференции «Композиционные материалы в промышленности» (Ялта, 2012);
- первом Международном междисциплинарном симпозиуме «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы» (Нальчик – Лоо, 2012);
- пятой Всероссийской конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективные инновационные проекты молодых ученых» (Нальчик, 2015);
- IX Всероссийской научно - практической конференции молодых ученых «Наука и устойчивое развитие» (Нальчик. 2015);
- международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспектива-2016» (Нальчик. 2016);
- XII Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы» (Нальчик, 2016).

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

Публикации. По теме диссертации опубликовано 32 печатных работ, из которых 10 статей в журналах, рекомендованных ВАК РФ, 22 в рецензируемых и зарубежных журналах и изданиях.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из обзора литературы, экспериментальной части, четырех глав собственных исследований, выводов и списка цитируемой литературы из 165 наименований отечественных и зарубежных авторов. Работа изложена на 152 страницах машинописного текста, содержит 60 рисунков и 10 таблиц.

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

1.1. Особенности структуры полимерных нанокомпозиов, наполненных углеродными нанотрубками

Полимерными нанокомпозитами принято называть двухфазные системы, состоящие из полимеров, наполненных усиливающим наполнителем с высокой площадью поверхности [1, 2]. Из всей совокупности полимерных материалов нанокомпозиты вызывают наибольший интерес, поскольку теоретические оценки предполагают значительное улучшение механических свойств при очень низких содержаниях нанонаполнителя. Эти ожидания основаны на прогнозах в рамках многочисленных моделей [3], и этот вопрос будет подробно рассмотрен ниже. Из всех классов полимерных нанокомпозитов наибольшее внимание в последнее время привлекают нанокомпозиты полимер/углеродные нанотрубки (нановолокна) [4, 5], которым в настоящее время посвящено огромное число научных публикаций. Так, при модуле упругости углеродных нанотрубок (УНТ) порядка 1000 ГПа и их длине более 10 мкм простые композитные модели предсказывают увеличение модуля упругости нанокомпозита по сравнению с матричным полимером на порядок при содержании УНТ менее 1 масс. % [2].

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

Указанное выше расхождение теоретических предсказаний и эксперимен-

тальных данных по степени усиления полимерных нанокомпозитов обычно приписывается существованию ряда факторов, а именно, плохой дисперсией нанонаполнителя, плохой передачей нагрузки на межфазной границе (по существу, низким уровнем межфазной адгезии), нерегулярным выстраиванием частиц нанонаполнителя, плохой передачей напряжения внутри агрегатов нанонаполнителя, фрактальной природой указанных агрегатов и дефектами, полученными в процессе приготовления нанонаполнителя [2]. Безусловно, все эти факторы оказывают влияние на степень усиления нанокомпозитов, но принципиальное затруднение заключается не в этом. Как отмечалось выше, теоретические прогнозы степени усиления E_n/E_m (или модуля упругости нанокомпозитов E_n) выполняются в рамках микромеханических моделей, которые в той или иной форме включают модуль упругости нанонаполнителя $E_{нап}$ [3]. Именно, это обстоятельство совместно с очень высокой степенью анизотропии УНТ и дает неоправданно завышенные величины E_n/E_m (или E_n) для нанокомпозитов полимер/УНТ. Однако, в реальных условиях ни тот, ни другой фактор не оказывают существенного влияния на величину E_n . Это можно очень легко продемонстрировать на примере двух простейших микромеханических моделей: параллельного и последовательного построения (рис.1.1 а и б, соответственно), которые дают верхнюю и нижнюю границы E_n , соответственно [3].

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

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

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

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

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

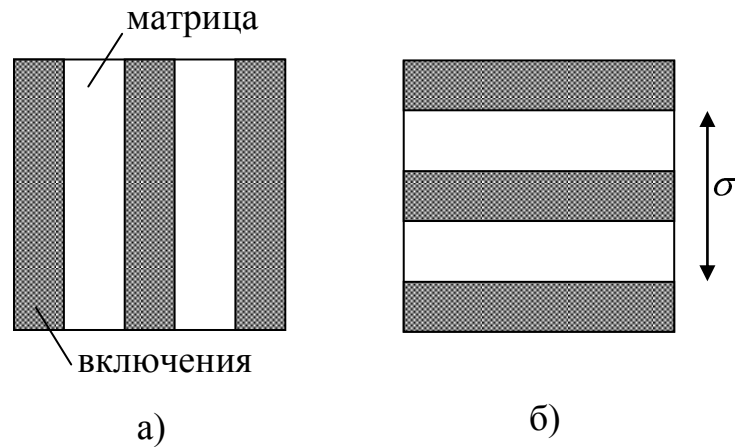


Рис.1.1. Модели для расчета модуля упругости композитов:

- а) – параллельная модель (постоянная деформация),
- б) – последовательная модель (постоянное напряжение)

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

Еще одним сильнодействующим фактором для сильно анизотропных и обладающих низкой поперечной жесткостью УНТ является специфика их агрегации, а именно, сворачивание УНТ в кольцеобразные структуры. На рис. 1.2 приведены микрофотографии полимерных композитов, наполненных тонкой металлической проволокой (рис.1.2 а) [9] и однослойными УНТ (рис.1.2 б) [2], из которых следу-

ет полная идентичность структуры указанных наполнителей.

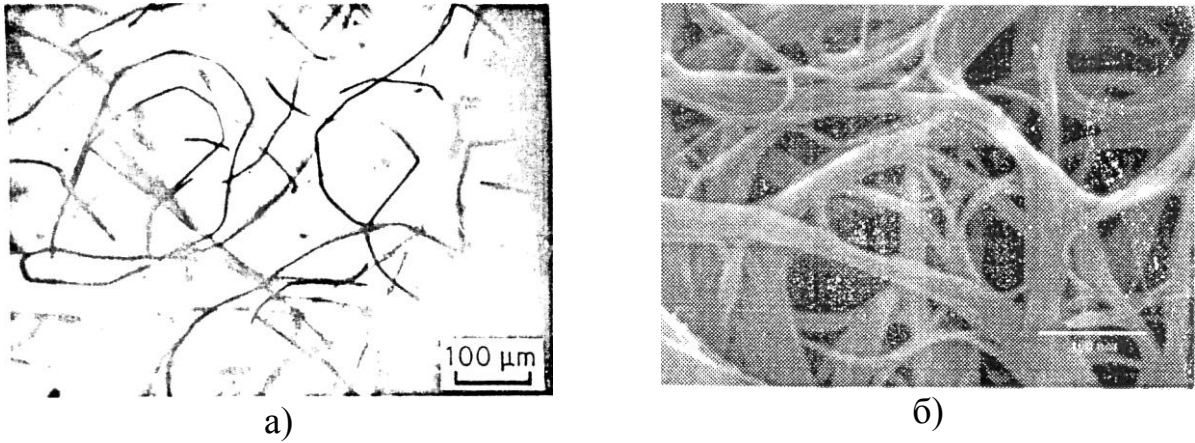


Рис. 1.2. Кольцеобразные структуры анизотропного наполнителя:
а) – композит полипропилен/малоуглеродистая стальная проволока [9];
б) – однослойные УНТ

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



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

Эти выводы послужили основой для получения перколяционной [11] и фрактальной [12] концепций усиления полимерных композитов. Основные уравнения указанных концепций имеют следующий вид, соответственно:

$$\frac{E_{\text{н}}}{E_{\text{м}}} = 1 + 11(u_{\text{н}})^{1,7} \quad (1.3)$$

и

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

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

Различие микромеханических моделей, с одной стороны, и перколяционной (фрактальной) концепций является принципиальным. Две последние трактовки предсказывают, что величина E_n определяется структурой полимерной матрицы, видоизмененной введением наполнителя (нанонаполнителя) [13]. Это видоизменение может быть реализовано двумя путями: либо изменением («возмущением») структуры объемной полимерной матрицы, что выражается увеличением ее фрактальной размерности d_f (этот эффект типичен для полимерных микрокомпозитов, т.е., полимерных композитов с наполнителем микронных размеров) [13] или формированием плотноупакованных межфазных областей на границе полимерная матрица – наполнитель (что типично для полимерных нанокомпозитов) [6]. Роль наполнителя (нанонаполнителя) сводится к инициированию и фиксации указанных изменений матричного полимера. Еще одним принципиально важным аспектом проблемы является предельно достижимая величина E_n/E_m , которая согласно уравнению (1.3) равна 12 при $\varphi_n = 1,0$. Это значение E_n/E_m уже получено экспериментально по крайней мере в двух случаях. Авторы [14] получили гибридные нанокомпозиты, в которых полимерной матрицей является нанокомпозит полиамид-6/органоглина, а наполнителем – короткие стеклянные и углеродные волокна. Для указанных гибридных нанокомпозитов предельная величина E_n/E_m близка к 12. При этом деформация до разрушения составляет 1 %, т.е., такие нанокомпозиты являются предельно хрупкими. Это означает предельную степень модификации структуры матричного полимера [6]. Другим примером являются нанокомпозиты полиуретан/УНТ, для которых предельная величина E_n/E_m так же близка к 12 [15].

Еще одним принципиально важным аспектом перколяционной и фрактальной концепции является признание того факта, что межфазные области с относи-

тельной долей $\varphi_{\text{мф}}$ являются таким же армирующим элементом структуры нанокompозита, как и собственно нанонаполнитель [6]. Собственно говоря, на качественном уровне этот факт признан давно. Авторы [16] указали, что сильные взаимодействия полимер – наполнитель в эластомерных нанокompозитах замораживают молекулярную подвижность в межфазных областях, резко увеличивая их модуль упругости. В этом случае величина $\varphi_{\text{мф}}$ выражается следующим простым соотношением [16]:

$$\mathcal{U}_{\text{мф}} = c\mathcal{U}_{\text{н}} \quad (1.5)$$

где c – некоторая константа.

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

Авторы [19] с помощью экспериментальных наноскопических методик на примере нанокompозита бутадиен-стирольный каучук/наношунгит продемонстрировали, что модуль упругости межфазных областей составляет ~ 67 % от модуля упругости нанонаполнителя и более чем в 7 раз превышает соответствующий показатель матричного каучука. Теоретические оценки [20, 21] показали, что температура стеклования межфазных областей для указанных нанокompозитов составляет 369 К, т.е., является типичной для стеклообразных полимеров и превышает соответствующий параметр для матричного каучука примерно на 150 К.

Приведенные выше данные позволяют модифицировать уравнение (1.3)

следующим образом [6]:

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

Определить коэффициент c в уравнении (1.5) можно в рамках фрактальной модели формирования межфазного слоя [22]. Как хорошо известно [6], и полимерная матрица, и поверхность нанонаполнителя являются фрактальными объектами, что позволяет моделировать межфазный слой в полимерных нанокомпозитах как результат их взаимодействия, для которого существует единственный масштаб l , определяющий глубину взаимопроникновения указанных объектов [23]. Поскольку модуль упругости нанонаполнителя, как правило, существенно выше соответствующего параметра для матричного исходного полимера, то упомянутым взаимодействием является внедрение наполнителя в полимерную матрицу, что определяет условие $l = l_{mf}$ (где l_{mf} – размер межфазного слоя [24]). Такая модель позволяет получить следующее уравнение [22]:

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

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

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

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

Из сравнения соотношений (1.5) и (1.8) нетрудно видеть, что коэффициент c равен выражению в квадратных скобках уравнения (18).

Следующим этапом модификации уравнения (1.3) является учет реального уровня межфазной адгезии. Как правило, микромеханические модели предпола-

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

$$\bar{\sigma}_h = \bar{\sigma}_h^{\text{cm}} - b_\alpha (\bar{\sigma}_h^{\text{cm}} - \bar{\sigma}_h^{\text{T}}). \quad (1.9)$$

где $\bar{\sigma}_h$, $\bar{\sigma}_h^{\text{cm}}$, и $\bar{\sigma}_h^{\text{T}}$ - коэффициенты теплового расширения нанокомпозита, определенный экспериментально и рассчитанные согласно простому правилу смесей и уравнению Тернера, соответственно.

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

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

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

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

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

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

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

Важность процесса агрегации УНТ и его влияние на структуру и свойства нанокompозитов полимер/УНТ подчеркивается практически всеми авторами работ по этой тематике. В связи с этим следует указать, что процесс агрегации, который всегда выражается в увеличении размеров исходных частиц нанонаполнителя, приводит к снижению уровня межфазной адгезии. В настоящее время существует большое число методов снижения степени агрегации УНТ [18, 37, 38], которые, тем не менее, дают ощутимый эффект только при малых содержаниях углеродных нанотрубок (нановолокон), т.е., при $\varphi_n < 1$ масс. %. Следует отметить, что процессы агрегации являются отличительной чертой всех типов нанонаполнителей, что объясняется малыми (нанометровыми) размерами их частиц и, как следствие, высокой удельной поверхностью S_u . Авторы [39] получили следующую зависимость параметра агрегации $k(\rho)$ в рамках дисперсионной теории прочности [40] от вели-

чины S_u :

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

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

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

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

Еще одним дополнительным постулатом работы [41] является предположение, что ван-дер-ваальсовы взаимодействия между полимерной матрицей и УНТ позволяют практически свободно перемещаться нанотрубкам в полимерной матрице и не могут передавать нагрузку по межфазной границе полимерная матрица – нанонаполнитель. Авторы [6] получили величину $b_\alpha = 12$ для дисперсно-наполненных нанокомпозитов фенилон/аэросил без реализации ковалентных связей полимер – нанонаполнитель. В то же время было показано [43], что ковалент-

ная функционализация УНТ с использованием силана дает их хорошую дисперсию в полимерной матрице, но не оказывает значительного влияния на механические свойства. Здесь мы вновь сталкиваемся с разной трактовкой роли межфазной адгезии в полимерных нанокомпозитах – если в микрокомпозитных моделях роль межфазной адгезии заключается в передаче напряжения на межфазной границе полимерная матрица – нанонаполнитель, то перколяционная концепция предполагает увеличение относительной доли межфазных областей, т.е. армирующего элемента, по мере роста уровня межфазной адгезии (см. уравнение (1.11)).

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

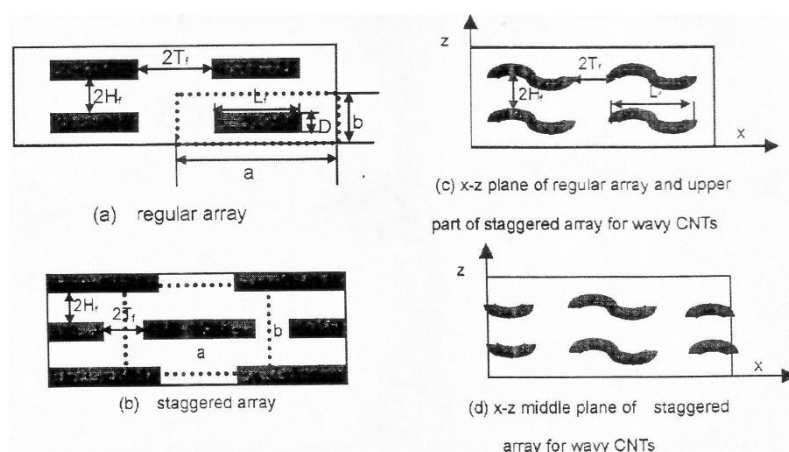


Рис. 1.4. Геометрические параметры для модели, использующей метод гомогенизации

Результаты работы [46] позволяют сделать ряд интересных выводов. Во-первых, очередной раз показано, что микрокомпозитные модели (например, правило смесей или теория Хальпина – Цая) не описывают корректно степень усиления нанокомпозитов полимер/УНТ. Во-вторых, из сравнения графиков рис. 1 и 4

указанной работы однозначно следует, что степень усиления тем выше, чем больше приращение степени кристалличности, вызванное введением УНТ. Указанное приращение обусловлено кристаллизацией матричного полимера на поверхности УНТ. Эти кристаллизованные области являются межфазными слоями по определению, поскольку они формируются на межфазной границе и структурно отличаются от объемной полимерной матрицы нанокompозита. Иначе говоря, степень усиления тем выше, чем больше относительная доля межфазных областей, что и предсказывает перколяционная модель (см. уравнение (1.6)). В-третьих, зависимость степени усиления от общей площади поверхности УНТ представляет собой одну линейную корреляцию для двух- и многослойных УНТ, а степень усиления однослойными УНТ даже ниже, чем для двух указанных выше типов нанотрубок, что определяется не специфическими свойствами однослойных УНТ, а их степенью агрегации. Следовательно, предполагаемая в работе [41] зависимость степени усиления от числа слоев УНТ не имеет места. В-четвертых, данные для нефункционализированных УНТ вновь описываются одной линейной корреляцией степень усиления – «общая площадь поверхности УНТ». Иначе говоря, роль ковалентных связей на межфазной границе полимерная матрица – УНТ сильно преувеличена.

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

Несмотря на большую практическую значимость углеродных нанотрубок (УНТ), механические свойства нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки изучены не полностью. Рассмотрим важный фактор, влияющий на механические свойства полимерных нанокompозитов, о котором либо не упоминается вообще, либо упоминается вскользь. Этим фактором являются молекулярные характеристики матричного полимера и в первую очередь основное свойство полимерной цепи – ее жесткость [6]. Для нанокompозитов полимер/органоглина было показано, что тип полимера, на основе которого получен нанокompозит, сильно влияет на его степень усиления. Наиболее высокие величины E_n/E_m дают такие матрич-

ные полимеры, цепи которых могут растягиваться на поверхности частицы органоглины (термотропного жидкокристаллического полиэфира, способного кристаллизироваться полипропилена и жесткоцепных полимеров, например, полиимидов); промежуточные значения получены для таких полимеров, цепи которых только частично растягиваются на поверхности нанонаполнителя (аморфного полиамида-6, поликарбоната, полибутилентерефталата); наименьшие – для полимерных матриц на основе эпоксидов, растяжение цепей которых сильно ограничено каркасом поперечных ковалентных соединений [6]. Приведенные результаты демонстрируют, что возможность усиления нанокомпозитов контролируется не самой анизотропией формы частиц (агрегатов частиц) нанонаполнителя, а способностью цепей матричного полимера воспроизвести (отразить) указанную анизотропию [47]. Эту способность полимерных цепей матрицы (или, более точно, ее межфазных слоев) воспроизводить анизотропию формы нанонаполнителя количественно выражается длиной статистического сегмента («участка жесткости» полимерной цепи) $l_{\text{ст}}$ согласно следующей тенденции: чем выше $l_{\text{ст}}$, тем больше $E_{\text{н}}/E_{\text{м}}$. Значение $l_{\text{ст}}$ рассчитывается согласно формуле [48]:

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

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

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

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

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

Очевидно, для дисперсного нанонаполнителя уравнение (1.14) должно быть модифицировано включением в него диаметра наночастиц $D_{\text{ч}}$ (для органоглины

размеры ее пластин фиксированы). Указанная модификация дает следующее уравнение, позволяющее определить степень усиления полимерных нанокомпозитов, наполненных дисперсными наночастицами [50]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + \frac{0,19W_n l_{ct}}{D_q^{1/2}}, \quad (1.15)$$

в котором D_q дается в нм.

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

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

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

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

При типичных для каучука и стеклообразного полимера значениях $T_c = 215$ и 393 К, соответственно [53] и $S = 30 \text{ \AA}^2$ [54] получим $C_\infty = 10,84$ и $3,25$, соответственно. Далее расчет по уравнению (1.13) дает значения $l_{ct} = 1,67$ нм для каучука и $0,50$ нм – для стеклообразного полимера (при $l_0 = 0,154$ нм [55]). И наконец, оценки степени усиления E_n/E_m согласно уравнению (1.15) при $W_n = \text{const} = 15$ масс. % и $D_q = \text{const} = 30$ нм дает значения $1,87$ для нанокомпозита с каучукообразной матрицей и $1,26$ – со стеклообразной. Таким образом, предложенная модель адекватно объясняет различие степени усиления для нанокомпозитов с каучукоподобной и стеклообразной матрицами (или, согласно определению [2], мягкой и жесткой матрицами). Отметим, что для нанокомпозитов полимер/органоглина с анизотропным нанонаполнителем различие E_n/E_m будет еще

больше – 3,07 и 1,62, соответственно.

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

В настоящее время взгляды на структуру полимеров подвергаются кардинальному пересмотру благодаря бурному развитию синергетики и фрактального анализа. Как отрасль науки, синергетика изучает законы организации структур в пространстве в различной природы динамических системах [61]. Применение законов синергетики для описания поведения реальных твердых тел требует уточнения трех важных аспектов. Во-первых, только в термодинамически неравновесных телах реализуется процесс их адаптации к внешним воздействиям за счет структурной самоорганизации. Как известно, твердофазные полимерные материалы – это неравновесные структуры. Во-вторых, указанные диссипативные или самоорганизующие структуры реагируют на любые вариации внешней среды, т.е. являются динамическими. В-третьих, специфическим признаком образующихся в полимерных материалах диссипативных структур является наличие структурных уровней или универсальной иерархии пространственных масштабов. В реальных твердофазных полимеров это выражается как иерархия структурных линейных размеров [62].

Известно [6], что полимерные нанокомпозиты являются гетерогенными структурно сложными твердыми телами, основными структурными компонентами которых являются полимерная матрица, нанонаполнитель и межфазные обла-

сти. Синергетическое поведение подразумевает взаимосвязь (взаимодействие) указанных структурных компонент и наличие обратной связи между ними [63, 64]. Предварительная обработка смеси компонент нанокompозита во вращающемся электромагнитном поле позволяет частично или полностью подавить процесс агрегации наполнителя [65]. Поэтому представляет интерес выяснение чисто структурных аспектов этой проблемы, т.е., какие структуры формируются при использовании метода предварительного смешивания. Этот интерес усиливает то обстоятельство, что свойства нанокompозитов достаточно сложным образом зависят от сочетания характеристик их структурных составляющих. Поэтому в работе [66] выполнено исследование формирования структуры нанокompозитов на основе фенилона, наполненных УНТ, с использованием методов синергетики [61] и фрактального анализа [67].

Подробное изучение корреляций ряда свойств нанокompозитов фенилон/углеродные нанотрубки и концентрации нанонаполнителя W_n показало наличие общей специфической закономерности, которая имеет статистический вид: начало таких корреляций обнаруживает упорядоченное (периодическое) поведение, приближающееся к синусоидальному с увеличением периода вдвое, после чего следует реализация хаотического поведения. Указанное изменение поведения обычно демонстрируют синергетические системы [61]. Для получения количественной модели трактовки описанного эффекта была определена фрактальная размерность структуры нанокompозитов d_f , которая является универсальным информатором структурного состояния вещества [68].

Зависимость $d_f(W_n)$ для нанокompозитов фенилон/УНТ приведена на рис. 1.5 [66]. Видно, что в интервале $W_n = 0 \div 7$ масс. % получена примерно синусоидальная зависимость $d_f(W_n)$, которая при $W_n \geq 7$ масс.% достигает гладкого плато с примерно постоянной величиной d_f , равной $\sim 2,28$. Выше было указано, что такой вид зависимостей является типичным для периодических (квазипериодических) структур и завершается это переходом системы к хаотическому поведению.

Такое поведение указывает, что постулируемое равномерное (хаотическое) распределение УНТ при используемой продолжительности обработки во враща-

ющемся электромагнитном поле реализуется не в начале процесса, а при содержании УНТ $W_n = 7$ масс. %. Если содержание УНТ меньше указанного значения W_n , то периодические (квазипериодические или упорядоченные) структуры определяют тип поведения наноматериалов [61].

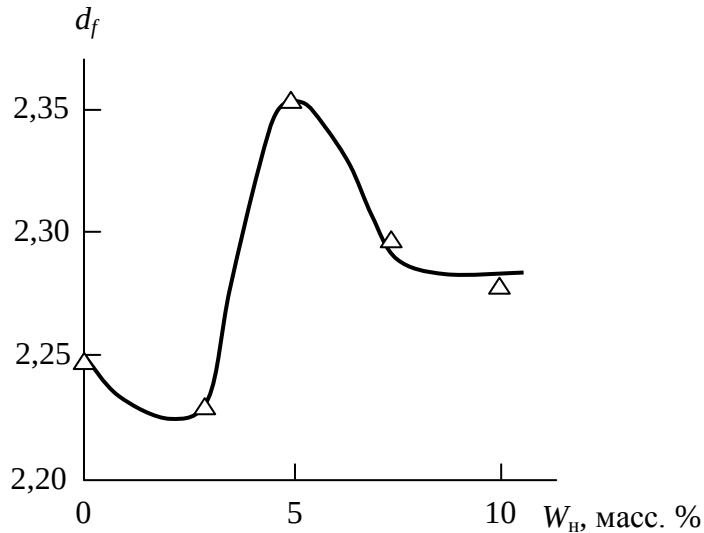


Рис. 1.5. Зависимость фрактальной размерности структуры d_f от массового содержания УНТ W_n для нанокompозитов фенилон/УНТ

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

$$\varphi_{mf} = 1,093, \quad (1.17)$$

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

Отметим важный технологический аспект проблемы. Очевидно, что структура полимерной матрицы нанокompозитов может формироваться только в рас-

плаве. Поэтому ее немонотонное изменение при вариации W_n (см. рис. 1.5) означает, что указанное формирование структуры контролируется характеристиками системы нанотрубок (их распределением, ориентацией, дроблением, агрегацией и т.д.), которые определяются предварительной обработкой смеси компонентов в электромагнитном поле.

Таблица 1.1

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

W_n , масс. %	E_n , ГПа	φ_{mf}	η
3	2,14	0,028	0,026
5	2,79	0,096	0,088
7	2,23	0	0
10	2,31	0	0

Авторы работы [70] выполнили структурный анализ механизма усиления нанокompозитов фенилон/УНТ, используя рассмотренные выше модели. Для нанокompозитов полимер/органоглина степень усиления E_n/E_m дается уравнением (1.14). Зависимость E_n/E_m от W_n , рассчитанная согласно уравнению (1.14) (сплошная линия), и экспериментальные данные (точки) для нанокompозитов фенилон/УНТ представлены на рис.1.6. Отметим, что наблюдается достаточно хорошее соответствие теории и эксперимента. С учетом того, что уравнение (1.14) получено для нанокompозитов, наполненных органоглиной, на основании данных рис. 1.6 можно утверждать, что УНТ обладают такой же способностью усиливать (повышать модуль упругости) полимеры, как и эсфолиированные (неагрегированного) слоевые силикаты. Напомним, что в настоящее время эта способность считается наибольшей именно для органоглин в ряду других нанонаполнителей [71].

Из данных рис. 1.6 следует, что при $W_n = 10$ масс. % экспериментальные значения E_n/E_m существенно ниже теоретических. Причину этого снижения можно выяснить с помощью уравнения (1.6). Рассчитанные согласно этому уравнению величину φ_{mf} приведены в табл. 1.1. Как показано выше, значение $\varphi_{mf} = 0$ для нанокompозитов фенилон/УНТ с $W_n = 10$ масс. % обусловлено синергетическим

поведением структуры при используемом методе их получения: при указанном содержании УНТ поведение структуры становится хаотическим [66].

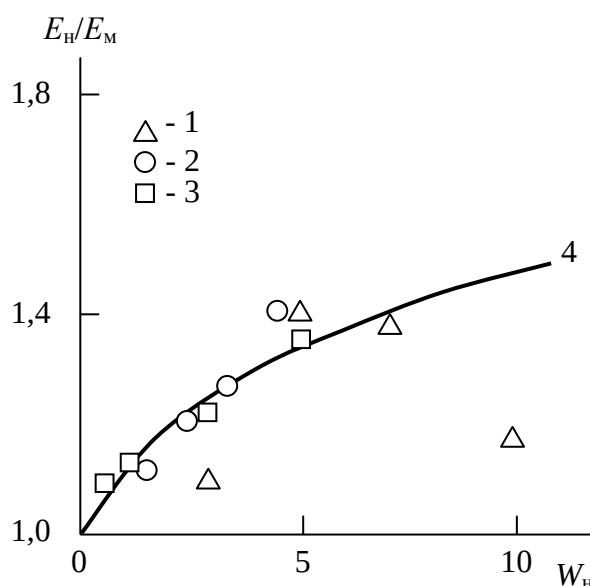


Рис. 1.6. Зависимость уровня повышения модуля упругости E_n/E_m от массовой концентрации углеродных нанотрубок W_n для наноматериалов: фенилон /УНТ (1), ПК/ММТ (2), ПА-6/ММТ (3); 4 – оценка согласно формуле (1.6)

На рис. 1.6 также приведены экспериментальные зависимости E_n/E_m от W_n для двух нанокомпозитов, наполненных органоглиной: поликарбанат/ Na^+ -монтмориллонит (ПК/ММТ) [72] и полиамид-6/ Na^+ -монтмориллонит (ПА-6/ММТ) [71]. Указанные нанокомпозиты были отобраны по причине близости молекулярных параметров упомянутых матричных полимеров [48]. Как продемонстрировали графики рис. 1.6, полученные экспериментально зависимости E_n/E_m от W_n для нанокомпозитов, наполненных Na^+ -монтмориллонитом, соответствуют как результатам для нанокомпозитов фенилон/УНТ, так и теоретическому расчету по уравнению (1.6).

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

Авторы работы [75] рассмотрели влияние разных факторов на уровень

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

Очень часто введение наполнителей в полимеры преследует цель повышения модуля упругости матричного полимера E или увеличение его жесткости.

Эффективность наполнения полимеров в этом аспекте можно оценить с помощью коэффициента эффективности модуля k_3 , который оценивается согласно следующей формуле [77]:

$$k_3 = \frac{E_k - E_m(1 - \varphi_n)}{E_{\text{нап}}\varphi_n}. \quad (1.18)$$

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

Таблица 1.2

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

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

Авторы работы [78] выполнили сравнительный анализ эффективности наполнителя для нанокompозитов, наполненных, соответственно, углеродными нанотрубками и короткими волокнами. Зависимость коэффициента эффективности модуля k_3 от объемного содержания УНТ φ_n для нанокompозитов фенилон/УНТ имеет экстремальный характер при монотонном увеличении φ_n (рис. 1.7)

[6, 78]. Причиной экстремума указанной зависимости является соответствующее изменение E_n (см. табл. 1.1). В свою очередь, экстремальное изменение E_n определяется соответствующей вариацией относительной доли межфазных областей φ_{mf} (см. табл. 1.1).

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

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

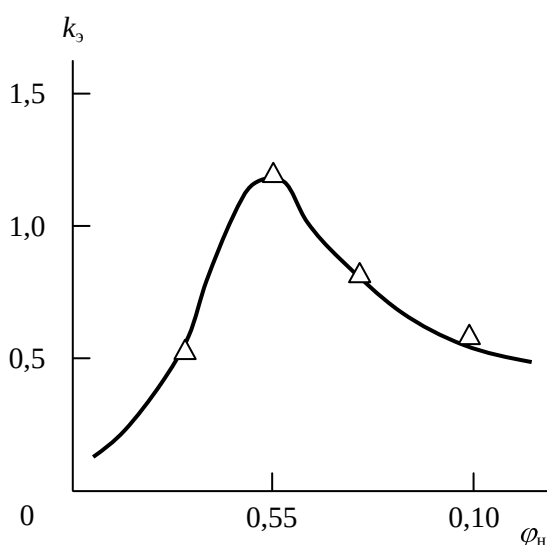


Рис.1.7. Зависимость коэффициента эффективности модуля k_3 от содержания нанонаполнителя φ_n для нанокомпозитов фенилон/УНТ

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

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

Для коротких волокон в случае микрокомпозитов при среднем радиусе волокна 4 мкм расчет согласно уравнениям (1.7) и (1.8) для углепластиков на основе

фенилона при прочих равных условиях дает [78]:

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

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

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

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

и

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

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

Таким образом, на основе изложенных выше результатов можно предположить, что эффективность наполнителя для нанокомпозитов значительно выше, чем для микрокомпозитов. Этот эффект определяется более высокой долей межфазных областей в нанокомпозитах при одинаковом содержании нанонаполнителя в силу гораздо большей площади контакта полимерная матрица – нанонаполнитель. В этом заключается основное отличие многофазных наносистем от аналогичных микросистем [1]. Еще одним важным выводом является то, что эффективность наполнения и для нано-, и для микрокомпозитов описывается в рамках одной и той же модели, т.е., предполагается отсутствие качественных различий для этих классов полимерных композитов [78].

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

Недавно было обнаружено [85], что наличие слоевого и дисперсного нанонаполнителей в полимерной матрице не изменяет ее структуры, что предполагает постоянство основной структурной характеристики нанокомпозитов, а именно их фрактальной размерности структуры d_f . Приведенные в табл. 1.3 результаты показали, что эта закономерность не выполняется для нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки, что подтверждается экстремальным повышением размерности d_f в случае нанокомпозитов на основе фенилона. Необходимо также отметить симбатное изменение экспериментально полученной предельной деформируемости в точке разрушения (табл. 1.3) и фрактальной размерности структуры d_f . Критическую кратность вытяжки λ_p полимерных материалов позволяет оценить фрактальное уравнение [86]:

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

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

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

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

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

Таблица 1.3

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

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

Далее исследуем физическую базу наблюдаемого эффекта повышения деформируемости нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки. Углеродные нанотрубки обладают поверхностью, гладкой в атомном масштабе, что определяет вытяжку макромолекул полимерной матрицы на поверхности УНТ и формиро-

ванию межфазного слоя на границе нанонаполнитель – полимерная матрица, имеющего плотную упаковку [87]. Плотная упаковка этих областей предлагает, что величина $d_f(d_f^{\text{мф}})$ для них достигает максимально возможного значения для реальных твердых тел, а именно, $d_f^{\text{мф}}=2,95$ [88]. Далее можно рассчитать теоретическую размерность $d_f(d_f^T)$ согласно правилу смесей [80]:

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

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

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

Далее рассмотрим прогноз свойств нанокомпозита фенилон/УНТ, содержащего 30 масс. % неагрегированных УНТ. Величину $\varphi_{\text{мф}}$ в этом случае можно рассчитать согласно уравнению (1.20), а модуль упругости нанокомпозита E_n оценить согласно формуле (1.6). Тогда величина E_n для указанного выше гипотетического нанокомпозита фенилон/УНТ, содержащего 30 масс. % нанонаполнителя, составит 11,85 ГПа. Расчет d_f^T по уравнению (1.26) дает величину 2,64, что соответствует значению коэффициента Пуассона $\nu = 0,32$ [88]. Величину предела те-

кучести σ_T можно оценить с помощью уравнения [90]:

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

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

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

Как отметили авторы [92], фрактальная размерность является показателем, который характеризует степень уплотнения единичного объема материала (хотя это и не совсем полная трактовка [67, 68]). Насыщение кластера наночастицами увеличивает его плотность. Однако, «мономер», с меньшей величиной кинетической энергии, осаждаются на дендритподобных ветвях кластера, что способствует усилению адгезионного взаимодействия с подложкой. Частицы нанонаполнителей заполняют неровности поверхностного слоя, тем самым способствуя лучшему сцеплению. Фрактальностью обладает также рельеф поверхности. По данным работы [93], структура поверхности и поверхностного слоя наночастиц, наряду с возможностью их регулирования, имеют существенно большее значение для наноматериалов, чем собственно размер наночастиц. Авторы [92] предположили, что это имеет особое значение при использовании нанодисперсных материалов в качестве наполнителей, как одного из факторов управления адгезионной

прочностью в сложносоставленных смесях.

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

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

Размеры нанонаполнителя сильно влияют на реологию и поверхностную энергию системы нанонаполнителя. Как известно, законы вариации макроскопических свойств далеко не всегда справедливы для систем, сформированных наночастицами, к каковым следует отнести системы с сопоставимым числом атомов на их поверхности и в объеме, что и предопределяет важность исследования размерных эффектов. На практике это является основной причиной аномальной вариации физических, химических и других свойств низкоразмерных частиц.

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

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

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

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

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

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

Как предложили авторы [96], заметное упрочнение нанокомпозита при содержании углеродных нанотрубок 0,002 масс. % и уменьшение его напряжения разрушения по мере дальнейшего увеличения их концентрации невозможно учесть с помощью усиливающего эффекта нанотрубок, поскольку основная доля интервала использованных содержаний лежит ниже обычного порога перколяции, вследствие чего углеродные нанотрубки в этом интервале не могут образовывать

непрерывный каркас. По-видимому, такие изменения свойств нанокompозита является следствием заметных изменений структуры полимерной матрицы. Наблюдаемое увеличение более чем в два раза модуля упругости можно объяснить тем, что часть объема полимера приобретает измененную структуру, отличающуюся меньшей подвижностью полимерных цепей [96]. Иначе говоря, в рамках изложенной выше перколяционной модели [6] этот эффект объясняется формированием межфазных областей.

Ранее на основании сравнения тангенса угла механических потерь нанокompозитов и исходного полимера был оценен радиус переходного слоя полимера между поверхностью многослойных углеродных нанотрубок и неизменной полимерной матрицей, т.е., по существу толщина межфазного слоя. Он возрастает в диапазоне ~ 125 - 225 нм по мере снижения концентрации нанотрубок, ковалентно соединенных в сетчатом полициклопентадиене в интервале $0,40$ - $0,05$ масс. %.

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

Авторы [96] отметили, что свой вклад в упрочнение полимера может вносить и формирование прочных связей (высокий уровень межфазной адгезии) между поверхностью нанотрубок и полимерной матрицей. Такие связи могут быть как ковалентными, так и нековалентными. В случае рассматриваемых нанокompозитов образование таких связей возможно за счет ковалентной функционализации УНТ в ходе отверждения полиуретана, поскольку в качестве сшивающего агента при его синтезе используется диамин, а амины, как известно, способны присоединяться к УНТ.

Ухудшение свойств нанокompозита с увеличением концентрации УНТ выше оптимальной ($0,002$ масс. %) является нетривиальным фактом [96]. Обычно ха-

рактические характеристики монотонно меняются по мере вариации содержания УНТ и такая зависимость кажется естественной (хотя и наблюдались случаи экстремальных зависимостей). Один из вариантов объяснения этого эффекта предложен в работе [96]. Известно [2], что УНТ склонны к самоассоциации с формированием достаточно больших агрегатов. Предполагается [96], что это является наиболее вероятной причиной ухудшения характеристик нанокомпозитов при концентрациях УНТ, превышающих 0,002 масс. %. Возможно, что с увеличением концентрации выше оптимума большая часть нанотрубок формирует агрегаты, которые имеют неправильную форму и значительно меньшую удельную поверхность. Их способность достаточно интенсивно влиять на структуру полимера снижается и одновременно в полимерной матрице создаются дополнительные дефекты.

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

Выводы к главе 1

На основании вышеизложенного можно сделать заключение о том, что приведенные в литературном обзоре результаты демонстрируют существенные расхождения взглядов на причины тех или иных эффектов, наблюдаемых в процессе исследования нанокомпозитов полимер/УНТ. Очень часто эти расхождения обусловлены их чисто качественной (и, следовательно, поверхностной) трактовкой. Очевидно, что для решения этой проблемы необходима разработка количественной модели структуры нанокомпозитов в рамках современных физических концепций и получения на ее основе соотношений структура – свойства. Не менее очевидно, что указанная модель должна учитывать специфические особенности как наночастиц

(объектов наномира) вообще, так и нанотрубок (нановолокон) в частности. Поэтому, цель работы заключается в комплексном теоретическом исследовании структуры, свойств и перспектив применения нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки (нановолокна) с использованием современных экспериментальных методик и физических концепций с учетом специфики этого класса наноматериалов.

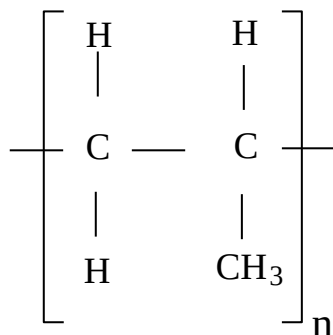
Поставленная цель определила необходимость решения следующих задач, основными из которых являются:

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

Глава 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Объекты исследования

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



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

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

Таблица 2.1

Физические свойства полипропилена «Каплен» марки 01030

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

Таблица 2.2

Характеристики «Углеродных нанотрубок марки «Таунит»

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

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

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

2.1.1. Методы приготовления образцов

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



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

Таблица 2.3

Температурный режим материального цилиндра экструдера по зонам

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

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



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

2.2. Методы исследования

2.2.1. Растровая электронная микроскопия

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

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

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

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

2.2.2. Испытания на одноосное растяжение

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



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

2.2.3 Ударные испытания по методу Шарпи

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

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



Рис. 2.4. Прибор марки GT-7045-MD

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

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

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

2.2.4. Испытания на микротвердость

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



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

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

2.2.5. Измерения линейного коэффициента теплового расширения

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

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

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

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

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

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

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

2.2.6. Измерения дифференциальной сканирующей калориметрии

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

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



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

2.2.7. Измерения показателя текучести расплава

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

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

Величина ПТР определялась по уравнению:

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

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



Рис. 2.7. Экструзионный пластометр ИИРТ-5

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

2.3. Статистическая обработка экспериментальных данных

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Выводы к главе 2

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

полимерной матрицы с нанонаполнителем.

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

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

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

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

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

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

Превосходные жесткость и прочность на растяжение углеродных нанотрубок (УНТ) и нановолокон (УНВ) наряду с их малой плотностью делают их перспективным нанопополнителем для полимерных нанокомпозиов [2, 29]. Однако высокая степень анизотропии этих наноматериалов и их низкая поперечная жесткость приводят к сворачиванию УНТ и УНВ в кольцеобразные структуры (см. рис. 1.2), что влияет на свойства получаемых нанокомпозиов. Так, данные электронной микроскопии показали [18, 43], что наблюдается формирование углеродными нанотрубками кольцеобразных структур с радиусом порядка микрометра. Поэтому в работе [99] было выполнено исследование зависимости радиуса сворачивания УНТ и УНВ от их геометрических характеристик – диаметра и длины. Кроме данных для нанокомпозиов ПП/УНТ и ПП/УНВ, были использованы данные еще для одного нанокомпозиата на основе полидиметилсилоксана (ПДМС), наполненного многослойными УНТ с внешним диаметром $60 \div 100$ нм, внутренним диаметром $5 \div 10$ нм и длиной 5-15 мкм [41]. Содержание УНТ в этом случае варьировалось в пределах $1 \div 7$ масс. %.

Как отмечалось выше, высокая степень анизотропии УНТ и УНВ (для исследуемых нанопополнителей отношение их длины L_n к диаметру D_n составляет $80 \div 120$) приводит к образованию кольцеобразных структур. В рамках перколяционной модели Бридж [9] показал, что радиус указанной структуры R_n связан с объемной степенью наполнения φ_n следующим соотношением:

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

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

Величину φ_n можно рассчитать согласно известному соотношению [71]:

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

где W_n – массовое содержание нанонаполнителя, ρ_n – его плотность, которая определяется согласно уравнению [6]:

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

где $D_n^{\text{внеш}}$ и $D_n^{\text{внут}}$ – внешний и внутренний диаметры нанотрубки, соответственно.

Поскольку, согласно уравнению (3.1), величина R_n тем меньше, чем больше φ_n и чем меньше D_n ($D_n = 2r_n$), то на рис. 3.1 показана зависимость приведенного радиуса кольцеобразных структур $R_n (D_n/D_{\text{эт}})^2$, где $D_{\text{эт}}$ – диаметр эталонного (базового) нанонаполнителя, в качестве которого принята средняя величина D_n для УНТ «Таунит», равная 45 нм, от обратной величины степени объемного наполнителя φ_n . Как можно видеть, эта зависимость хорошо аппроксимируется прямой линией, общей для трех указанных нанонаполнителей, что позволяет описать ее следующим эмпирическим уравнением [99]:

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

где $D_{\text{эт}}$ – диаметр эталонного (базового) нанонаполнителя.

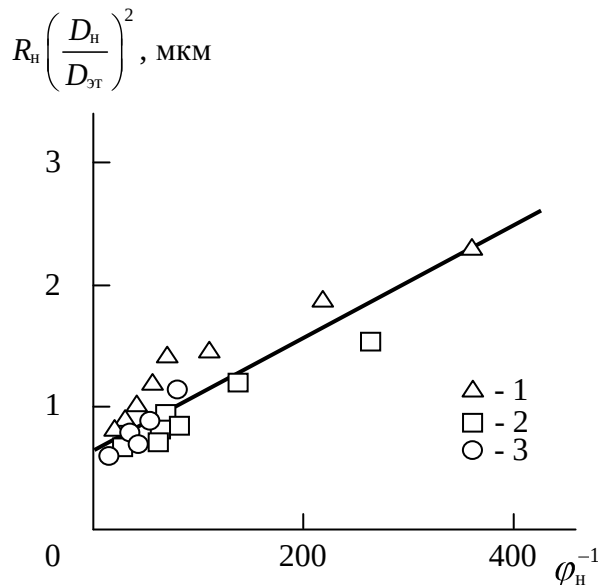


Рис. 3.1. Зависимость приведенного радиуса кольцеобразных структур $R_n (D_n/D_{\text{эт}})^2$ от обратной величины степени объемного содержания нанонаполнителя φ_n для нанокompозитов ПП/УНВ (1), ПП/УНТ (2) и ПДМС/УНТ (3)

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

На рис. 3.2 приведено сравнение величин радиуса кольцеобразных структур УНТ (УНВ), рассчитанных согласно уравнениям (3.1) R_n и (3.4) R_n^T [99].

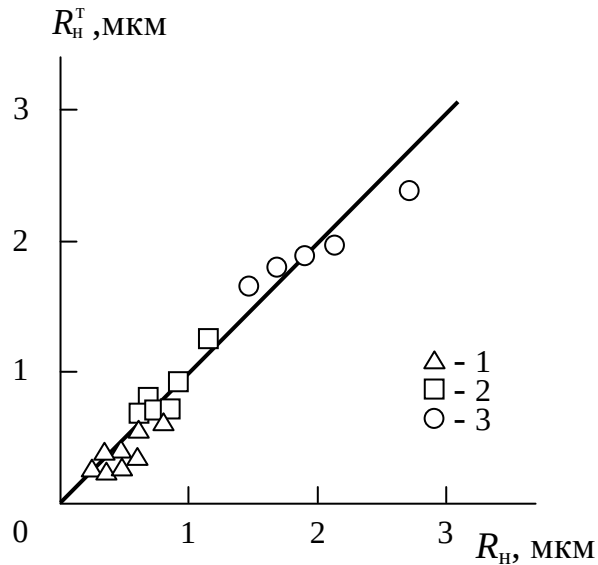


Рис. 3.2. Сравнение размеров кольцеобразных формирований, оцененных согласно формулам (3.1) R_n и (3.4) для нанокompозитов на основе полипропилена, наполненных углеродными нановолокнами (1), нанотрубками (2) и полидиметилсилоксана, наполненного нанотрубками (3)

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

Далее рассмотрим вопрос перколяции нанотрубок (нановолокон), который очень важен для проектирования электропроводящих нанокompозитов [43]. Величина порога перколяции φ_c определяется согласно уравнению [9]:

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

На рис. 3.3 приведены зависимости $\varphi_n(W_n)$ и $\varphi_c(W_n)$ для нанокompозитов

ПП/УНВ. Как можно видеть, условие $\varphi_n > \varphi_c$ реализуется при достаточно малых $\varphi_n \geq 0,01$. Еще меньшие значения φ_c получены для двух других исследуемых нанокомпозитов [99].

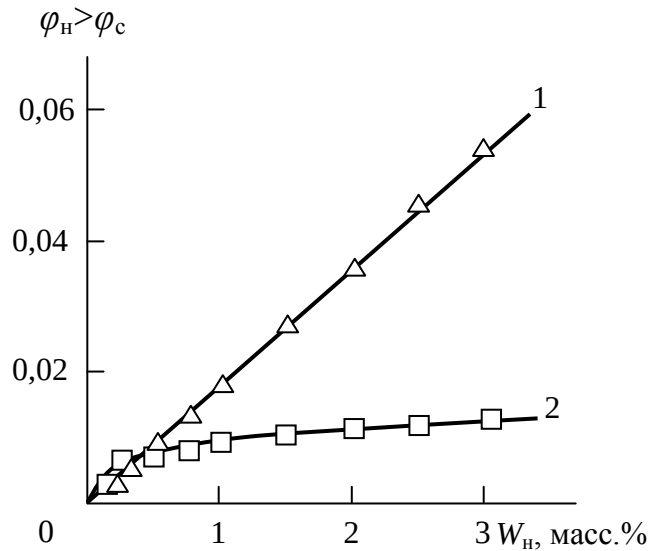


Рис. 3.3. Зависимости объемного содержания нанонаполнителя φ_n (1) и порога перколяции φ_c (2) от массового содержания УНВ W_n для нанокомпозитов ПП/УНВ

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

Как известно [18, 96, 100], обработка ультразвуком часто применяется для диспергирования УНТ. Поэтому представляет интерес теоретическое исследование влияния обработки ультразвуком (УЗ-обработки) нанокомпозитов полимер/УНТ на процессы агрегации и формирования кольцеобразных структур УНТ. Для этой цели использованы данные работы [18] для нанокомпозитов эпоксиполимер/углеродные нанотрубки (ЭП/УНТ) со сверхмалым содержанием нанонаполнителя ($W_n \leq 0,1$ масс. %). В качестве матричного полимера использованы эпоксидиановая смола ЭД-20 (ЭД) и диглицидиловый эфир дифенилолпропана (ДЭД). Углеродные нанотрубки диаметром ~ 50 нм и длиной ~ 2 мкм с содержани-

ем $W_n = 0,0009 \div 0,10$ масс. % диспергировались воздействием УЗ-колебаний с частотой 22 МГц.

Ранее было показано [101], что образование углеродными нанотрубками кольцеобразных формирований, имеющих радиус R_n , в полимерной матрице определяет свойства нанокомпозита, например, уровень межфазной адгезии, который характеризуется безразмерным параметром b_α . Взаимосвязь b_α и R_n дается следующим уравнением [101]:

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

где R_n дается в мкм.

В свою очередь, параметр b_α определяется с помощью перколяционного соотношения (1.11), где величина коэффициента s равна 2,41 [6]. Поскольку величина R_n , определяемая согласно уравнению (3.6), получена по результатам испытаний образцов нанокомпозитов ЭД/УНТ и ДЭД/УНТ, то она отражает геометрию УНТ, сформированную под действием УЗ – обработки (R_n^{y3}). В свою очередь, величину R_n кольцеобразных структур УНТ, не учитывающую УЗ-обработку можно оценить с помощью перколяционного соотношения (3.1).

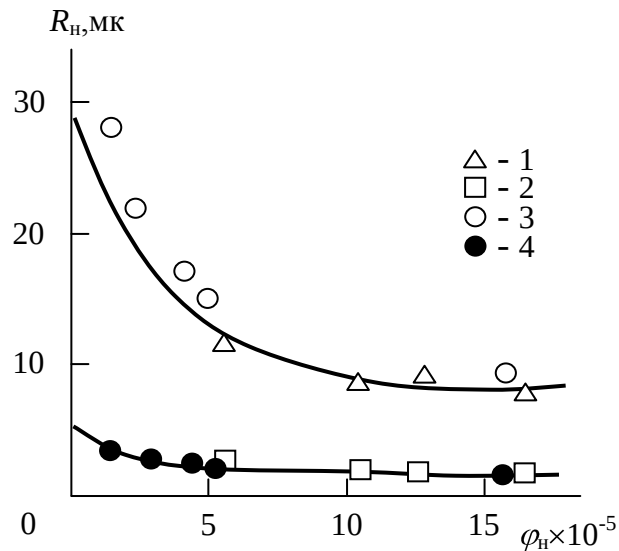


Рис. 3.4. Корреляция радиуса кольцеобразных формирований углеродных нанотрубок при приложении УЗ-воздействия (1, 3) и в его отсутствии R_n (2, 4) и объемной концентрации УНТ для нанокомпозитов ЭД/УНТ (1, 2) и ДЭД/УНТ (3, 4).

Рис. 3.4 показывает зависимость $R_n(\varphi_n)$ для нанокомпозитов на основе эпоксиполимеров, наполненных углеродными нанотрубками. Как и ожидалось, использование обработки ультразвуком дает значительное увеличение R_n . Указанный эффект особенно ярко выражен при очень малых содержаниях углеродных нанотрубок, а именно, для $\varphi_n \leq 10^{-4}$. Оценки согласно уравнению (3.1) показали, что применение УЗ-обработки эквивалентно снижению φ_n в 540 раз при наименьших из используемых значений φ_n и в 115 раз – при наибольших.

Поскольку эффективность УЗ-обработка снижается по мере роста содержания УНТ, то на рис. 3.5 приведена зависимость разности величин R_n с применением УЗ-обработки и без него ΔR_n ($\Delta R_n = R_n^{y3} - R_n$), характеризующей указанную эффективность, от параметра $\varphi_n^{1/3}$. Указанная форма корреляции $R_n(\varphi_n)$ позволяет выполнить ее линеаризацию. Из графика рис. 3.5 следует снижение разности ΔR_n по мере роста φ_n , что аналитически можно описать следующим уравнением:

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

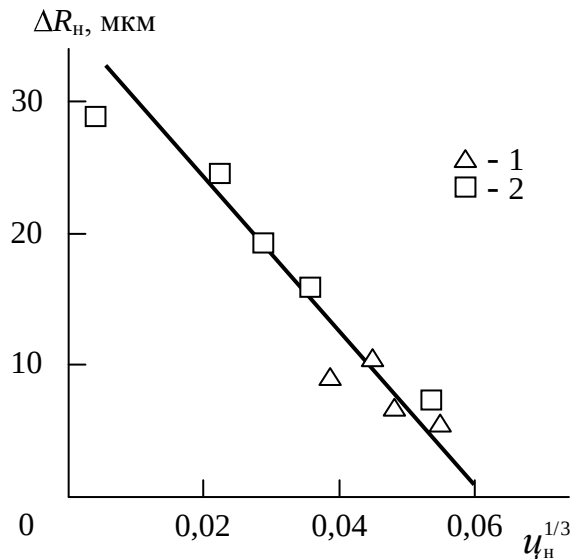


Рис. 3.5. Корреляция разности размеров кольцеобразных формирований углеродных нанотрубок ΔR_n при применении УЗ-воздействия и в его отсутствие и параметра $\varphi_n^{1/3}$ для нанокомпозитов ЭД/УНТ (1) и ДЭД/УНТ (2).

Согласно уравнению (3.7), величина φ_n , при которой $\Delta R_n = 0$, т.е., при кото-

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

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

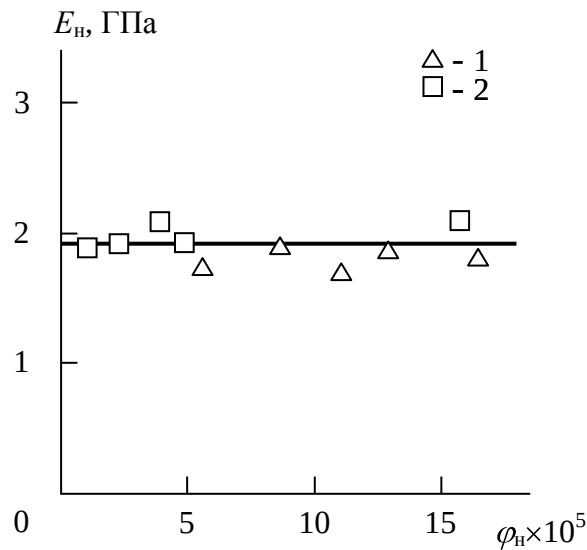


Рис. 3.6. Зависимость модуля упругости E_n от объемного содержания нанонаполнителей φ_n для нанокмпозитов ЭД/УНТ (1) и ДЭД/УНТ (2).

Корреляция модуля Юнга E_n и содержания углеродных нанотрубок по объему φ_n для исследуемых нанокмпозитов показана на рис. 3.6. Из данных этого рисунка следует, систематического изменения E_n при вариации φ_n более чем на порядок не наблюдается. Это объясняется снижением b_α в 16 раз по мере роста φ_n в интервале $(1,2 \div 16,0) \times 10^{-5}$ согласно уравнению (1.11) и при соответствующим

снижении R_n в 4 раза согласно уравнению (3.6). Иначе говоря, увеличение содержания УНТ компенсируется изменением их геометрии, выраженным снижением радиуса кольцеобразных структур УНТ R_n .

Следовательно, приведенные выше результаты показали, что в процессе получения нанокомпозитов полимер/УНТ реализуются два процесса: агрегация УНТ (формирование жгутов нанотрубок) и образование кольцеобразных структур УНТ, которое также является специфическим процессом агрегации для этого класса нанонаполнителей. Первый из указанных процессов реализуется при содержаниях УНТ выше порога перколяции. Воздействие ультразвука распространяется только на геометрию УНТ и заключается в сильном (почти на порядок) увеличении радиуса кольцеобразных структур УНТ. При содержании УНТ ниже порога перколяции его увеличение компенсируется снижением указанного радиуса, что приводит к практически постоянной величине модуля упругости нанокомпозитов.

Процессы агрегации наполнителя оказывают существенное влияние на структуру и свойства полимерных композитов [13]. Еще сильнее этот эффект проявляется в полимерных нанокомпозитах в силу очень высокой удельной поверхности, характерной для всех наночастиц (см. уравнение (1.12)) [6]. Для углеродных нанотрубок процесс агрегации усиливается сильным ван-дер-ваальсовым взаимодействием между ними [18]. Агрегация нанонаполнителя часто определяет свойства полимерных нанокомпозитов, заметно ухудшая их. Поэтому ниже будет выполнен анализ процесса агрегации УНТ и его влияние на степень усиления нанокомпозитов ПП/УНТ.

Авторы [18] предложили использовать для определения модуля упругости E_n нанокомпозитов полимер/УНТ модифицированное правило смесей, которое в первоначальном варианте дает верхнее предельное значение модуля упругости композитов (см. уравнение (1.1)):

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

где $E_{\text{УНТ}}$ – модуль упругости УНТ, $b_p < 1$ – коэффициент, отражающий степень ре-

ализации свойств УНТ в полимерном нанокомпозите. Параметр $b_p \cdot E_{\text{УНТ}}$ по существу представляет собой эффективный модуль УНТ или, более точно, агрегатов (жгутов) УНТ.

Расчет коэффициента b_p согласно уравнению (3.8) показал его снижение в пределах $0,052 \div 0,010$ для интервала $W_n = 0,25 \div 3,0$ масс. %. Это означает, что эффективный модуль упругости УНТ (или, точнее, их жгутов) $E_{\text{жг}} = b_p E_{\text{УНТ}} = 10 \div 52$ ГПа при условии $E_{\text{УНТ}} = 1000$ ГПа [41]. Отметим, что приведенные выше значения $E_{\text{жг}}$ дают определенные основания для использования правила смесей или уравнение (1.1). Как отмечалось в главе 1, это правило корректно в случае равенства деформаций в обеих фазах композита. Трудно ожидать подобного равенства для нанокомпозитов полимер/УНТ, для которых модули упругости полимера и УНТ различаются на три порядка. Снижение модуля упругости жгутов УНТ $E_{\text{жг}}$ по сравнению с отдельной УНТ на два порядка приближает нанокомпозит к корректному применению правила смесей, хотя строгое его использование возможно только для полимер/полимерных композитов (например, полиэтилен низкой плотности/полиэтилен высокой плотности [102]).

Далее можно рассчитать диаметр жгута УНТ $D_{\text{жг}}$ с помощью следующего уравнения [41]:

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

где G – модуль сдвига жгута и $L_{\text{жг}}$ – его длина. Второе слагаемое в правой части уравнения (3.9) учитывает сдвиг входящих в жгут нанотрубок друг относительно друга [41].

Величина G была принята равной 1 ГПа [41], а $L_{\text{жг}}$ – длине нанотрубки $L_n = 2$ мкм. Расчет согласно уравнению (3.9) при сделанных выше предположениях показал увеличение $D_{\text{жг}}$ в пределах $0,148 \div 0,345$ мкм в интервале $\varphi_n = 0,0037 \div 0,0449$. Отметим, что аналогичная степенная зависимость размера агрегата частиц от содержания нанонаполнителя получена для дисперсно-наполненных композитов полигидроксиэфир/графит [13]. На рис. 3.7 приведена зависимость $D_{\text{жг}}$ от объемного содержания УНТ φ_n , которая описывается следующим уравнением:

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

Ранее было показано [18], что повышение площади поверхности нанонаполнителя приводит к росту степени усиления нанокомпозитов полимер/УНТ. Величину удельной поверхности S_u для жгута УНТ можно определить из уравнения [11]:

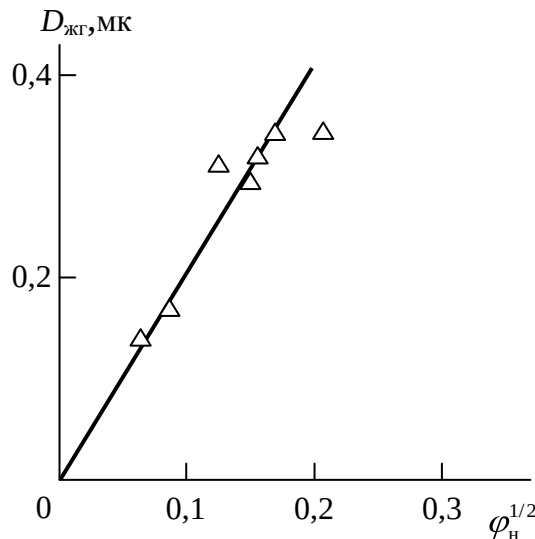


Рис. 3.7. Зависимость диаметра жгута УНТ $D_{\text{жг}}$ от объемного содержания нанонаполнителя $\varphi_{\text{н}}$ для нанокомпозитов ПП/УНТ

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

где $\rho_{\text{жг}}$ – плотность жгута УНТ, определяемая по формуле, аналогичной уравнению (3.3) [6]:

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

Очевидно, что общая площадь поверхности УНТ будет пропорциональна произведению $S_u \varphi_{\text{н}}$. На рис. 3.8 приведена зависимость степени усиления $E_{\text{н}}/E_{\text{м}}$ от комплексного параметра $(S_u \varphi_{\text{н}})^{1/2}$, где S_u и $\varphi_{\text{н}}$ выбрана с целью ее линеаризации, а степень $1/2$ для произведения $S_u \varphi_{\text{н}}$ указывает на примерно одинаковое влияние этих параметров на величину $E_{\text{н}}/E_{\text{м}}$. Как можно видеть, зависимость $E_{\text{н}}/E_{\text{м}} (S_u \varphi_{\text{н}})^{1/2}$ оказалась линейной, проходящей через начало координат и описывается следующим уравнением:

$$\frac{E_H}{E_M} = 1 + 0,50 S_u \varphi_H^{1/2} \quad (3.13)$$

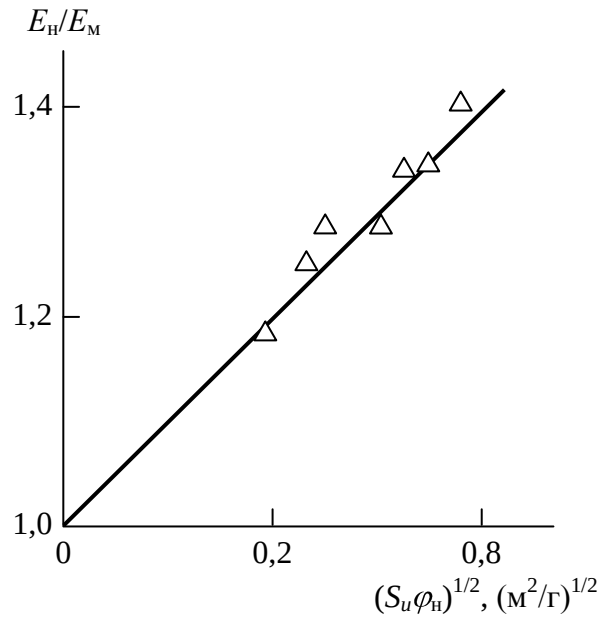


Рис. 3.8. Зависимость степени усиления E_H/E_M от комплексного параметра $(S_u \varphi_H)^{1/2}$ для нанокомпозитов ПП/УНТ.

Уравнение (3.13) корректно описывает результаты и для других нанокомпозитов полимер/УНТ. Так, в работе [18] приведены значения E_H/E_M для нанокомпозитов эпоксиполимер/УНТ в интервале $\varphi_H = (1,29 \div 142,9) \times 10^{-5}$. Расчет S_u согласно уравнению (3.11) и последующая оценка E_H/E_M по уравнению (3.13) дают значения этого параметра в пределах $1,024 \div 1,250$, что достаточно хорошо согласуется с экспериментальными результатами $E_H/E_M = 1,074 \div 1,387$ [18].

Число нанотрубок в одном жгуте $n_{\text{УНТ}}$ можно рассчитать с помощью следующего уравнения [6]:

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

где $S_{\text{УНТ}}$ – площадь поперечного сечения нанотрубки, $\eta_{\text{УНТ}}$ – плотность упаковки для монодисперсных кругов, равная 0,74 [11].

Оценки согласно уравнению (3.14) показали вариацию $n_{\text{УНТ}} = 7,9 \div 43,0$ при $\varphi_H = 0,0037 \div 0,0449$. Величину фрактальной размерности структуры жгута $d_f^{\text{жг}}$ мож-

но оценить с помощью уравнения [103]:

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

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

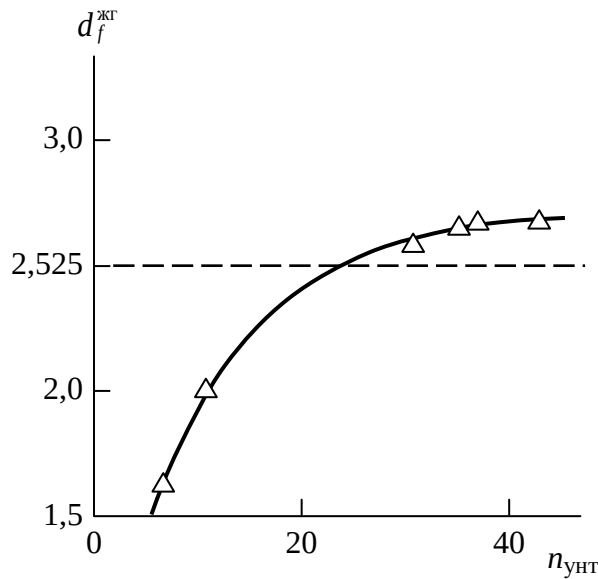


Рис. 3.9. Зависимость фрактальной размерности структуры жгута УНТ $d_f^{\text{жг}}$ от числа нанотрубок в жгуте $n_{\text{унт}}$ для нанокомпозитов ПП/УНТ. Горизонтальная штриховая линия показывает размерность кластера Виттена-Сандера.

Расчет размерности $d_f^{\text{жг}}$ по уравнению (3.15) дает ее вариацию в пределах $1,61 \div 2,68$. На рис. 3.9 приведена зависимость $d_f^{\text{жг}}$ от числа нанотрубок в жгуте $n_{\text{унт}}$ для нанокомпозитов ПП/УНТ. Как следует из графика рис. 3.9, при малых $n_{\text{унт}}$ (порядка 10) наблюдается очень рыхлая структура жгута, но увеличение $n_{\text{унт}}$ приводит к существенному повышению $d_f^{\text{жг}}$ и при $n_{\text{унт}} \approx 20$ структура жгута аналогична структуре кластера Виттена-Сандера, формируемого диффузионно-ограниченной агрегацией ($d_f = 2,5$) [104]. При $n_{\text{унт}} > 30$, $d_f^{\text{жг}} > 2,5$, что обусловлено повышением $\varphi_{\text{н}}$ [105] и соответствующим уменьшением размерности траектории d_{w} УНТ, формирующих жгут [106]. Этот вывод подтверждается оценкой размер-

ности d_w согласно уравнению [107]:

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

Расчет согласно уравнению (3.16) показал снижение d_w от 7,52 при $\varphi_n = 0,0037$ до $d_w = 1,58$ при $\varphi_n = 0,0449$. По существу, это означает переход к линейной траектории частиц (УНТ) или $d_w = 1,0$, что дает жгуты с $d_f^{\text{жг}} \approx 3,0$ [106].

И в заключение рассмотрим влияние агрегации УНТ на модуль упругости рассматриваемых нанокомпозитов. Если бы агрегация УНТ не имела места, то величина $S_u \approx 200 \text{ м}^2/\text{г}$, полученная для отдельной нанотрубки, оставалась бы постоянной при любом значении φ_n . Тогда расчет согласно уравнению (3.13) дает $E_n/E_m = 2,49$ и $E_n = 2,45 \text{ ГПа}$ вместо экспериментальной величины $E_n = 1,38 \text{ ГПа}$. Иначе говоря, подавление агрегации УНТ может повысить модуль упругости нанокомпозитов полимер/УНТ практически вдвое при малых содержаниях УНТ порядка 3,0 масс. %. Отметим, что эта оценка является консервативной, поскольку она не учитывает повышения уровня межфазной адгезии вследствие подавления агрегации УНТ.

Таким образом, выше был исследован процесс агрегации УНТ в агрегаты (жгуты). Агрегация УНТ приводит к существенному снижению достижимого модуля упругости нанокомпозитов. Плотность упаковки жгутов определяется временем ожидания агрегации и соответствующей размерностью блуждания УНТ до слипания с аналогичной нанотрубкой.

В настоящее время исследованию структуры поверхности нанонаполнителя (в том числе и углеродных нанотрубок) уделяется очень мало внимания [46]. Тем не менее, исследования в рамках фрактального анализа показывают значимость этого фактора [6]. Во-первых, наличие фрактальной поверхности с относительно большой размерностью может оказывать влияние на термодинамические свойства всей системы (композита) [108]. Во-вторых, вариация структуры поверхности нанонаполнителя изменяет конформацию макромолекул в месте контакта, что сказывается на свойствах межфазного слоя полимер-наполнитель [87]. Поэтому

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

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

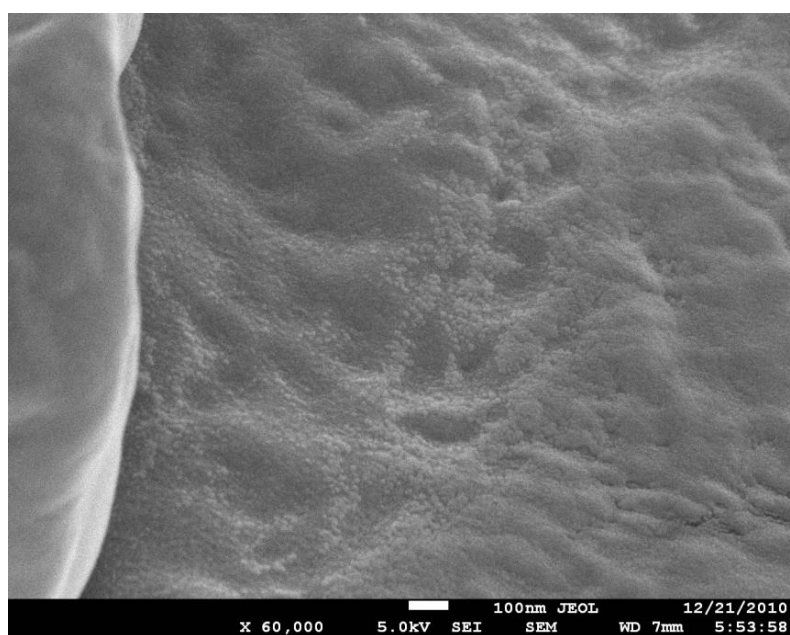


Рис. 3.10. Электронная микрофотография скола нанокompозита ПП/УНТ с содержанием нанонаполнителя $W_n = 2,0$ масс. %

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

Затем подсчитывалось число квадратов N_i , через которые проходит (или которых касается) контур границы УНТ. Для каждого измерения выбиралось пять произвольных положений сетки относительно микрофотографии. Если граница УНТ является фрактальной кривой, то должно выполняться следующее соотношение [112]:

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

На рис. 3.11 приведена зависимость $N_i(\alpha_i)$, соответствующая соотношению (3.17), в двойных логарифмических координатах для нанокompозитов ПП/УНТ с массовым содержанием нанонаполнителя $W_n = 2,0$ масс. % [113]. Как можно видеть, эта зависимость линейна, что позволяет оценить из ее наклона величину d_n , которая равна $\sim 1,54$. Очевидно, что при использовании такого метода фрактальная размерность d_n определяется в двухмерном евклидовом пространстве, тогда как поверхность реальной нанотрубки должна рассматриваться в трехмерном евклидовом пространстве.

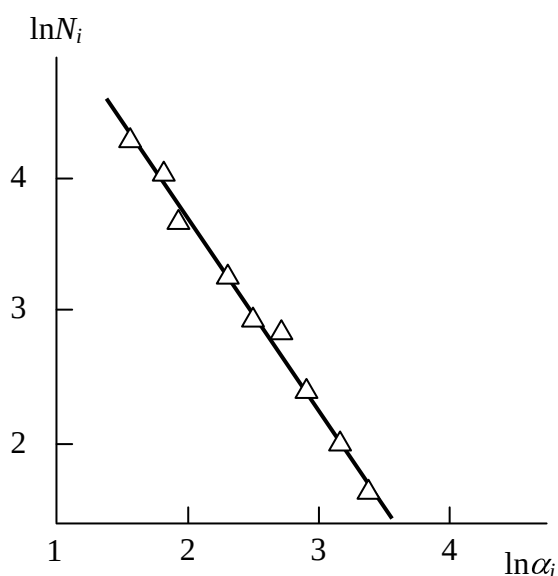


Рис. 3.11. Зависимость числа покрывающих квадратов N_i от их размера α_i , соответствующая соотношению (3.17), в двойных логарифмических координатах для нанокompозита ПП/УНТ с содержанием нанонаполнителя $W_n = 2,0$ масс. %

Для перерасчета d_n на случай трехмерного пространства может быть использовано следующее соотношение [114]:

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

где $D3$ и $D2$ – соответствующие фрактальные размерности в трех- и двухмерном евклидовых пространствах, $d = 3$.

Рассчитанная указанным методом размерность d_n равна 2,09.

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

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

где S_u – удельная поверхность углеродной нанотрубки, D_n – ее наружный диаметр, d – размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в нашем случае $d = 3$). Величину S_u можно рассчитывать согласно уравнению (3.11).

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Поскольку минимальный интервал масштабов измерения α_i для сохранения самоподобия должен содержать по крайней мере одну итерацию самоподобия, то для отношения максимального (α_{max}) и минимального (α_{min}) масштабов измерения должно выполняться условие [108, 117]:

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

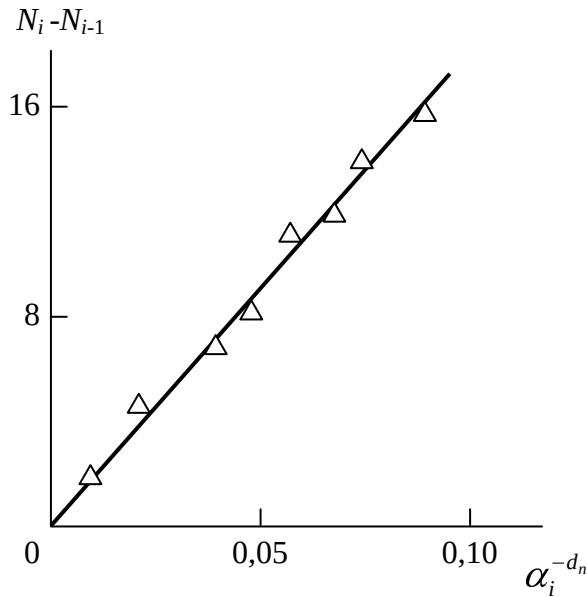


Рис. 3.12. Зависимость $(N_i - N_{i-1})$ от параметра $\alpha_i^{-d_n}$, соответствующая соотношению (3.22), для нанокompозита ПП/УНТ с содержанием нанонаполнителя $W_H=2,0$ масс. %

Для принятых выше величин $\alpha_{\max} = 24$ мм и $\alpha_{\min} = 4,5$ мм получим $\alpha_{\max}/\alpha_{\min} = 5,11 > 2^{1/1,54} = 1,57$, т.е., указанное выше условие выполняется и интервал масштабов измерения выбран корректно.

Число итераций самоподобия μ может быть определено согласно следующему уравнению [108]:

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

Используя указанные выше значения входящих в уравнение (3.24) параметров, получим $\mu = 3,62$, т.е., в описанном эксперименте число итераций самоподобия больше единицы, что вновь подтверждает корректность способа оценки размерности d_n .

Следовательно, использованные теоретические и экспериментальные методики позволяют достаточно точно оценить фрактальную размерность поверхности углеродных нанотрубок в полимерных нанокompозитах. Наиболее важным с

практической точки зрения выводом является тот факт, что механические свойства реальных нанокомпозитов полимер/УНТ определяет не номинальная, а эффективная фрактальная размерность поверхности углеродных нанотрубок.

Авторы [118, 119] рассмотрели взаимосвязь степени усиления и структуры нанокомпозитов ПП/УНВ с учетом специфических особенностей последних. На рис. 3.13 приведена экспериментально полученная зависимость степени усиления E_n/E_m от объемного содержания УНВ φ_n [118]. Как можно видеть, при очень малых значениях φ_n порядка 0,015 наблюдается выход указанной зависимости на плато с небольшими абсолютными величинами E_n/E_m порядка 1,20.

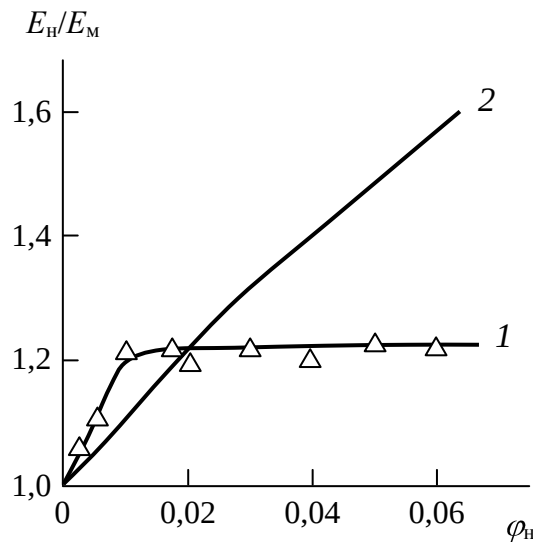


Рис. 3.13. Зависимости степени усиления E_n/E_m от объемного содержания нанонаполнителя φ_n . 1 – экспериментальные данные для нанокомпозитов ПП/УНВ; 2 – теоретический расчет согласно уравнению (3.25)

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

В рамках перколяционной модели оценку величины E_n/E_m можно выполнить согласно уравнению (1.6), где величина φ_{mf} определяется по формуле (1.10) с коэффициентом $c = 2,86$ (см. уравнение (1.22)). Как показано в главе 1, входящий в уравнение (1.10) параметр b_α , характеризующий уровень межфазной адгезии полимер – нанонаполнитель, позволяет определить четкую качественную градацию этого уровня. Так, условие $b_\alpha = 0$ означает отсутствие межфазной адгезии, $b_\alpha = 1,0$

– совершенную (по Кернеру) адгезию и условие $b_\alpha > 1,0$ определяет эффект наноадгезии [6]. Расчет параметра b_α согласно уравнениям (1.6) и (1.10) показал его снижение от 5,70 до 0,28 в интервале $\varphi_\alpha = 0,0027 \div 0,0545$. Это означает, что увеличение содержания УНВ в исследуемых нанокомпозитах приводит к качественным изменениям уровня межфазной адгезии: при $\varphi_n \leq 0,020$ наблюдается эффект наноадгезии, при $\varphi_n \approx 0,025$ реализуется совершенная (по Кернеру) адгезия и при $\varphi_n > 0,030$ $b_\alpha \rightarrow 0$.

Авторы [120] рассмотрели три основных случая зависимости степени усиления E_n/E_m от объемного содержания нанонаполнителя φ_n . Хотя указанная трактовка получена для дисперсно-наполненных полимерных композитов, представляет определенный интерес ее применение к исследуемым нанокомпозитам. Существуют следующие основные типы зависимостей $E_n/E_m(\varphi_n)$:

1) совершенная адгезия между нанонаполнителем и полимерной матрицей, описываемая уравнением Кернера, зависимость может быть аппроксимирована следующим соотношением:

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

2) нулевая адгезионная прочность при большом коэффициенте трения между нанонаполнителем и полимерной матрицей, зависимость $E_n/E_m(\varphi_n)$ описывается уравнением:

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

3) полное отсутствие взаимодействия и идеальное проскальзывание между нанонаполнителем и полимерной матрицей, когда модуль упругости нанокомпозита практически определяется поперечным сечением полимера и связан со степенью наполнения уравнением:

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

На рис. 3.13 приведена теоретическая зависимость $E_n/E_m(\varphi_n)$, рассчитанная согласно уравнению (3.25) (кривая 2). Ее сравнение с экспериментально получен-

ной зависимостью $E_n/E_m(\varphi_n)$ (кривая 1) показывает, что при $\varphi_n = 0,003 \div 0,015$ (реализация эффекта наноадгезии) экспериментальные значения E_n/E_m превышают теоретическую степень усиления, при $\varphi_n \approx 0,02$ эти значения равны (при указанной величине $\varphi_n b_\alpha = 1,0$, т.е., реализуется совершенная адгезия), а при $\varphi_n > 0,020$ теоретическая степень усиления выше экспериментальной, что обусловлено дальнейшим снижением уровня межфазной адгезии по мере роста φ_n ($b_\alpha \rightarrow 0$) [118].

Рассмотрим причины резкого снижения уровня межфазной адгезии, характеризуемого параметром b_α , по мере роста объемного содержания УНВ. Фактор ориентации УНВ η определяется согласно уравнению (1.17). На рис. 3.14 приведена зависимость $\eta(\varphi_n)$ для нанокомпозитов ПП/УНВ, которая имеет ярко выраженный экспериментальный характер с максимумом при $\varphi_n = 0,010 \div 0,015$ [118]. Такой характер зависимости $\eta(\varphi_n)$ предполагает (совместно с аналогичным поведением ряда других свойств исследуемых нанокомпозитов – предела текучести σ_t , ударной вязкости A_p и т.п. [121]) общую особенность, имеющую статистический характер: сначала наблюдается периодическое (упорядоченное) поведение, близкое к синусоидальному с удвоением периода, а затем реализуется переход к хаотическому поведению. Такое поведение типично для синергетических систем и уже наблюдалось для нанокомозитов фенилон/УНТ [66].

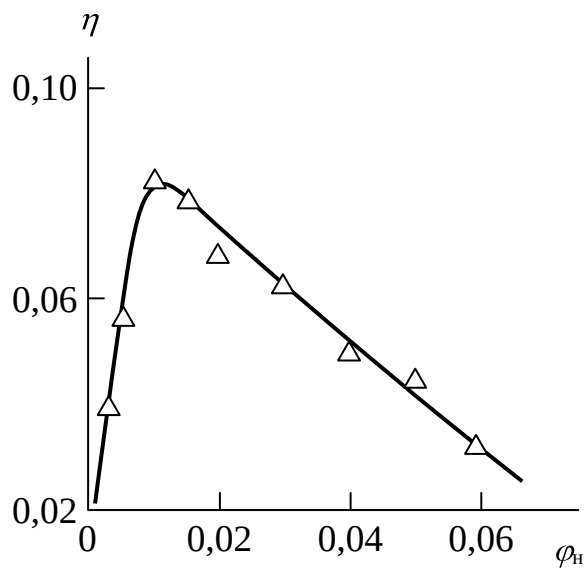


Рис. 3.14. Зависимость фактора ориентации УНВ η от их объемного содержания φ_n для нанокомпозитов ПП/УНВ

Однако последние обрабатывались во вращающемся электромагнитном поле, что существенно снижает степень агрегации нанотрубок. Количественно этот эффект выражен в смещении максимума от $\varphi_n = 0,010$ для нанокомпозитов ПП/УНВ до $\varphi_n = 0,64$ для нанокомпозитов фенилон/УНТ [6, 66]. При этом степень усиления для первых из указанных нанокомпозитов меньше в точке экстремума, чем для вторых: $E_n/E_m = 1,223$ и $1,416$ соответственно. Характерно, что вторая величина достигается просто за счет большего содержания УНТ φ_n при практически равных значениях η . Следовательно, периодическое поведение УНТ заключается в их частичной ориентации в расплаве полимера, а хаотическое поведение означает формирование перепутанных клубков УНТ с конечной величиной $\eta \rightarrow 0$ [118, 119].

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

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

Авторы [101] исследовали нанокомпозиты бутадиен – стирольный каучук/УНТ (БСК/УНТ) с содержанием УНТ 0,3 масс. %. УНТ были получены в

ИПРИМ РАН методом каталитического химического осаждения паров (CVD), основанным на термохимическом осаждении углеродосодержащего газа на поверхности горячего металлического катализатора. Для исследуемых УНТ использованы два катализатора $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (УНТ-Fe) и $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (УНТ-Co).

На рис. 3.15 приведены электронные микрофотографии клубков УНТ, которые демонстрируют формирование кольцеобразных структур этого нанонаполнителя. На рис. 3.16 показано распределение частиц по размерам указанных структур, из которых следует, что для УНТ-Fe наблюдается достаточно узкое мономодальное распределение с максимумом при ~ 50 и 210 нм [101].

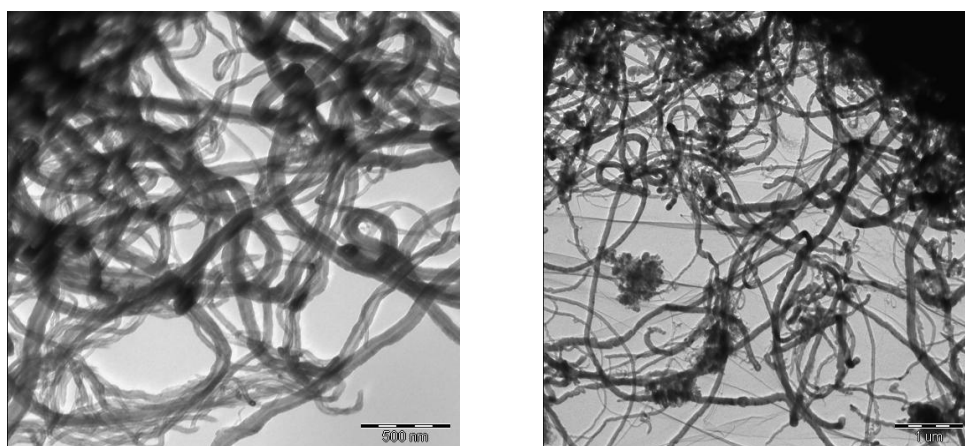


Рис. 3.15 Электронные микрофотографии структуры УНТ.

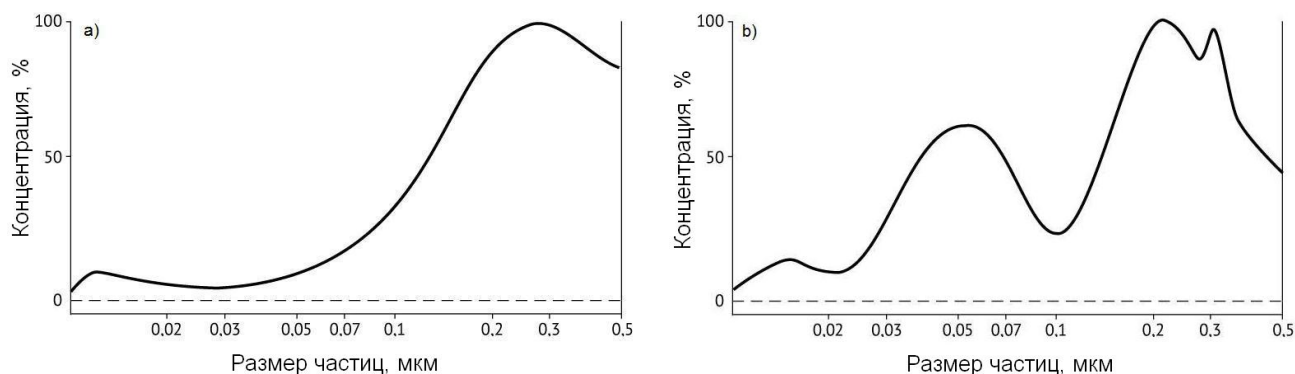


Рис. 3.16 Распределение частиц по размерам для УНТ-Fe (а) и УНТ-Co (б)

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

Выводы к главе 3

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

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

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

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

Глава 4. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИМЕР/УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ

4.1. Степень усиления

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

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

могут быть модифицированы следующим образом [122]:

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

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

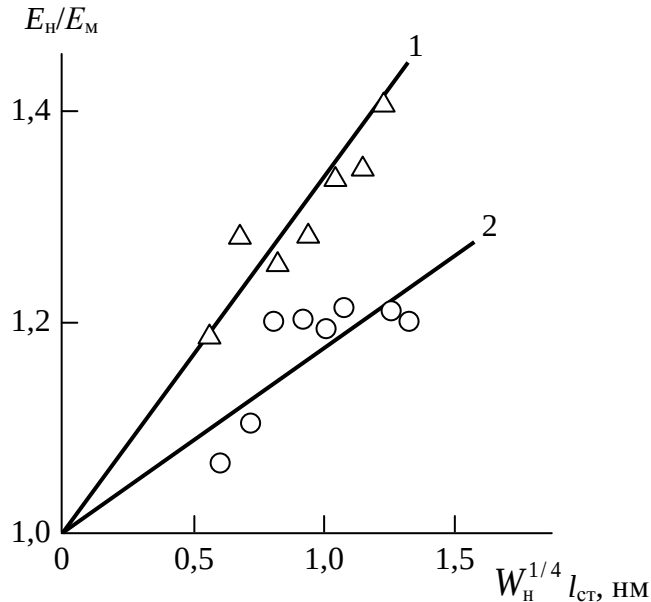


Рис. 4.1. Зависимости степени усиления E_H/E_M от параметра $W_H^{1/4} l_{CT}$ для нанокомпозитов ПП/УНТ (1) и ПП/УНВ (2)

В уравнении (4.1) величина l_{CT} рассчитана согласно уравнению (1.13), а характеристическое отношение C_∞ , которое является показателем статистической гибкости полимерной цепи [49], определяется согласно формуле [52]:

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

где d_f – фрактальная размерность структуры нанокомпозита, определяемая следующим образом [88]:

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

где d – размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в нашем случае $d = 3$), ν – коэффициент Пуассона, оцениваемый с помощью уравнения (1.27).

На рис. 4.2 приведено сравнение полученных экспериментально E_H/E_M и рассчитанных согласно уравнению (4.1) $(E_H/E_M)^T$ значений степени усиления для рассматриваемых нанокомпозитов [122]. Как следует из данных рис.4.2, уравнение (4.1) в равной степени хорошо описывает изменение степени усиления нанокомпозитов ПП/УНТ и ПП/УНВ по мере вариации содержания нанонаполнителя.

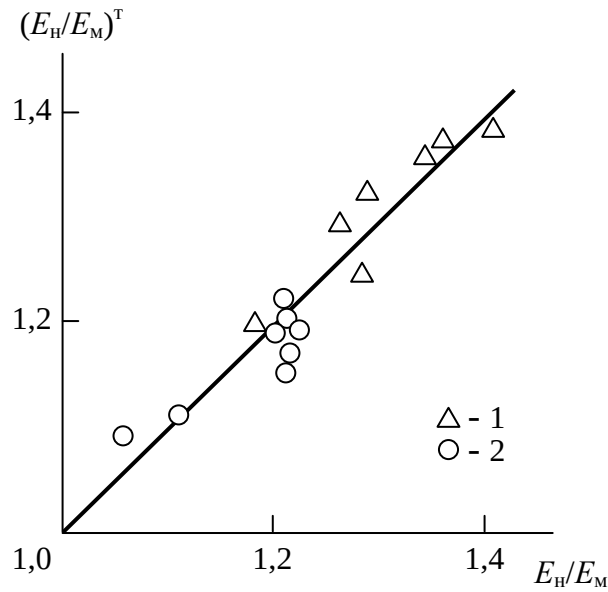


Рис. 4.2. Сравнение рассчитанных согласно уравнению (4.1) $(E_H/E_M)^T$ и определенных экспериментально E_H/E_M значений степени усиления для нанокомпозитов ПП/УНТ (1) и ПП/УНВ (2)

Отметим два важных аспекта уравнений (1.14), (1.15) и (4.1). Их сравнение демонстрирует, что показатель n для параметра W_H тем меньше, чем выше степень анизотропии частиц (волокон) нанонаполнителя. Так, дисперсные наночастицы являются изотропными и для них $n = 1$, а степень анизотропии органоглины и УНТ можно выразить отношением L_H и D_H — длины и поперечного размера наночастицы, соответственно. Для органоглины отношение L_H/D_H равно $\approx 5,7$, для УНТ и УНВ среднее значение L_H/D_H равно ≈ 57 . На рис. 4.3 приведена зависимость показателя n от величины (L_H/D_H) в логарифмических координатах, из которой следует снижение n по мере роста степени анизотропии [122]. Это означает, что повышение степени анизотропии частиц (волокон) нанонаполнителя систематически снижает его роль в процессе усиления нанокомпозитов. Аналогичные случаи

наблюдались и ранее. Так, авторы [123] получили для полимерных композитов при описании их модуля упругости следующие значения показателя в идентичном уравнении: $n = 1$ для коротких волокон, $n = 2$ – для сферических частиц. Как можно видеть, приведенные данные вновь показывают снижение роли нанонаполнителя в повышении модуля упругости композита по мере роста степени анизотропии его частиц.

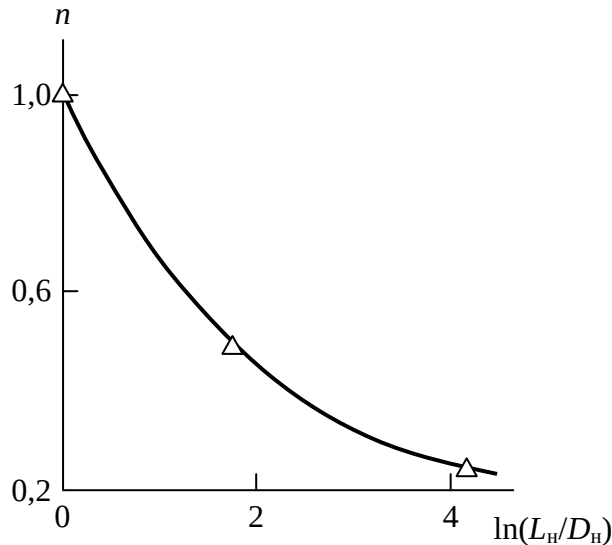


Рис. 4.3. Зависимость показателя n в уравнении (4.4) от степени анизотропии (L_n/D_n) частиц нанонаполнителя в логарифмических координатах для полимерных нанокомпозитов

Сравнение уравнений (1.14), (1.15) и (4.1) позволяет получить обобщенное выражение для описания степени усиления полимерных нанокомпозитов следующего вида [122]:

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

где $c = 0,19$; $0,32$ и $0,05$, $m = -1/2$; 0 и $1/2$, $n = 1$; $1/2$ и $1/4$ для дисперсионного нанонаполнителя, органоглины и углеродных нанотрубок (нановолокон), соответственно.

На рис. 4.4 приведены теоретические зависимости степени усиления $(E_n/E_m)^T$ от массового содержания нанонаполнителя W_n для трех указанных выше классов нанокомпозитов. При расчете этих кривых согласно уравнению (4.4) принималось: $D_n = 30$ нм, $l_{ст} = 1$ нм. Кривые рис. 4.4 позволяют оценить эффективность

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

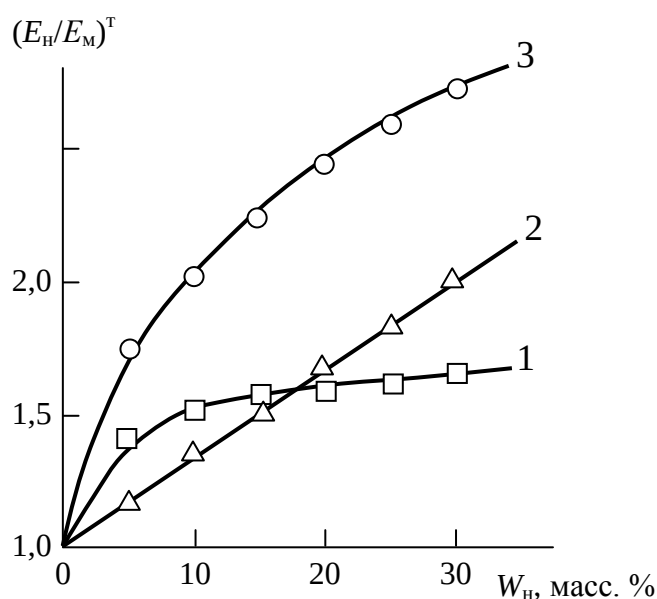


Рис. 4.4. Теоретические зависимости степени усиления $(E_n/E_m)^T$ от массового содержания нанонаполнителя W_n , рассчитанные согласно уравнению (4.4) для полимерных нанокомпозитов, наполненных углеродными нанотрубками (1), дисперсными наночастицами (2) и органоглинной (3)

Как можно видеть, наиболее высокой эффективностью обладает органо-глина, меньшей – дисперсные наночастицы и наименьшей – нанотрубки (нановолокна). Очевидно, что указанные кривые дают реальную картину усиления для $W_n \leq 5 \div 10$ масс. % и перспективу – для $W_n > 10$ масс. %, что объясняется непринятием в расчете агрегации частиц нанонаполнителя. Так, для нанокомпозитов полимер/органоглина неагрегированный нанонаполнитель (эсфолированную органоглину) при $W_n \geq 5$ масс. % в настоящее время получить не представляется возможным. Поэтому при указанном значении W_n реальная степень усиления будет существенно ниже рассчитанной согласно уравнению (4.4), что на практике выражается выходом зависимости E_n/E_m от W_n на асимптотическую ветвь [6]. Следовательно, кривые рис. 4.4 дают представление о перспективах подавления процесса агрегации в полимерных нанокомпозитах [122].

Как показано выше, спецификой применения УНТ (УНВ) является сильная зависимость свойств полимерных нанокомпозитов от геометрии нанонаполнителя

[124]. Поэтому ниже будет рассмотрено влияние указанного фактора на степень усиления нанокompозитов полимер/УНТ (полимер/УНВ).

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

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

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

где W_n^A и W_n^B – массовое содержание нанонаполнителя в нанокompозитах А и В, соответственно, α – отношение размеров частиц (агрегатов частиц) нанонаполнителя, n – параметр, характеризующий форму частиц нанонаполнителя, который принимается равным 1 для коротких волокон, 2 – для дискообразных (чешуйчатых) частиц и 3 – для сферических частиц [123].

Взаимосвязь размера частиц нанонаполнителя и модуля упругости нанокompозита в рамках модели [13] записывается так:

$$E_n(\theta, W_n, D_n) = E_n(\theta, \alpha^{n-3}, W_n, \alpha D_n) \quad (4.6)$$

где θ – параметр, связанный с распределением размеров частиц нанонаполнителя.

В случае дисперсно-наполненных полимерных композитов фактор приведения α принимается равным отношению диаметров частиц (агрегатов частиц) в

сравниваемых композитах [13]. В случае нанокompозитов полимер/органоглина в качестве α принималось отношение длин пластин силиката для разных сортов органоглины [41]. Кроме того, в первом случае принималось $n = 2,5$ [13], а во втором – $n = 2,0$ [41]. Учитывая способность УНТ (УНВ) формировать кольцеобразные структуры с радиусом R_n в полимерной матрице, фактор приведения α рассчитывался следующим образом:

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

где $R_n^{\max}$ и R_n – максимальный и текущий радиусы кольцевых структур, которые формируют УНТ (УНВ), соответственно.

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

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

Как показано в работе [13], зависимость E_n/E_m от величин α и W_n в рамках скейлинговой модели дается следующим образом:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 0,65\alpha^{-2}W_n \quad (4.9)$$

где W_n дается в масс. %.

На рис. 4.5 приведено сравнение экспериментальных E_n/E_m и рассчитанных согласно уравнению (4.9) $(E_n/E_m)^T$ значений степени усиления для 6 рассматриваемых нанокompозитов. Как можно видеть, получено хорошее соответствие теории и эксперимента (среднее расхождение E_n/E_m и $(E_n/E_m)^T$ составляет 5,6%).

Таким образом, данные рис. 4.5 подтверждают корректность как применение скейлинговой модели [13] для описания степени усиления полимерных нанокompозитов, наполненных УНТ(УНВ), так и способ определения фактора приведения α , данный уравнением (4.8). Изложенные выше результаты предполагают достаточно сильную зависимость степени усиления от геометрии УНТ (УНВ), а предложенная модель может быть использована для прогнозирования величины E_n/E_m с достаточно высокой точностью.

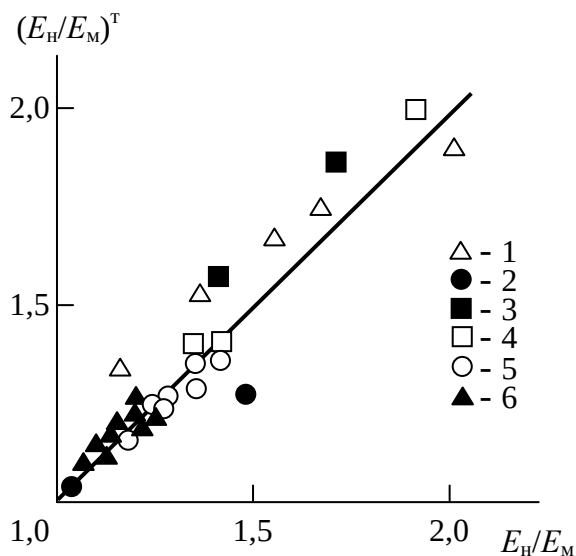


Рис. 4.5. Сравнение экспериментальных E_n/E_m и рассчитанных согласно уравнению (4.9) $(E_n/E_m)^T$ значений степени усиления для нанокompозитов ПДМС/УНТ (1), СБК/УНТ (2), фенилон/УНТ (3), ЭП/УНТ (4), ПП/УНТ (5) и ПП/УНВ (6).

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

Таким образом, рассмотрена скейлинговая модель, которая описывает степень усиления полимерных нанокompозитов, наполненных углеродными нанотрубками (нановолокнами), как функцию геометрии нанонаполнителя. В основе модели лежит экспериментально подтвержденное наблюдение формирования указанным сильно анизотропным нанонаполнителем кольцеобразных структур, радиус которых может быть определен в рамках теории перколяции.

Как отмечалось в главе 1, попытки объяснить процесс усиления нанокompозитов полимер/УНТ в рамках микромеханических моделей оказались безуспешными [18]. Поэтому авторы [125] выполнили исследование этого процесса в рамках перколяционной модели [6], согласно которой степень усиления E_n/E_m нанокompозитов определяется согласно уравнению (1.11). В свою очередь, авторы [18]

предложили уравнение (3.8) для описания модуля упругости нанокомпозитов полимер/УНТ E_n , которое по существу является вариантом хорошо известного правила смесей. Очевидно, что в такой (микромеханической), трактовке параметр $b_p < 1$, отражающий степень реализации свойств УНТ в нанокомпозите, не имеет четко выраженного физического смысла, являясь по существу подгоночным коэффициентом. В то же время параметр b_α в уравнении (1.11) совершенно четко определяет одну из важнейших характеристик нанокомпозитов – уровень межфазной адгезии и дает ясную качественную градацию этой адгезии. Сравнение уравнений (1.11) и (3.8) показывает, что увеличение и b_α , и b_p приводит к росту E_n или степени усиления нанокомпозитов.

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

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

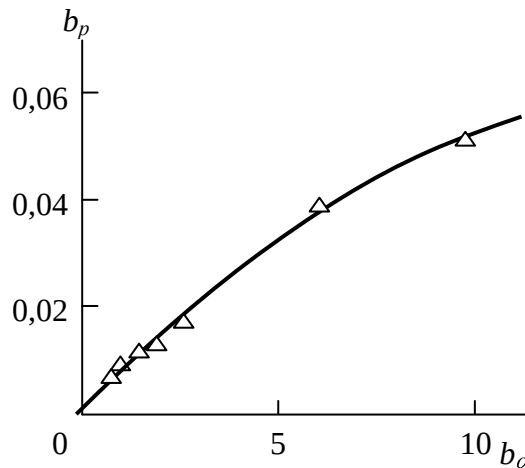


Рис. 4.6. Соотношение между параметрами b_p и b_α для нанокомпозитов ПП/УНТ

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

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

которое определяет все параметры, контролирующие модуль упругости наноком-
позитов полимер/УНТ.

При типичных для указанного класса нанокомпозитов малых φ_n (обычно $\varphi_n \leq 0,05$) первое слагаемое в правой части уравнения (4.11) изменяется слабо, $E_{\text{нап}} = \text{const}$ и в основном величина E_n определяется параметрами b_α и φ_n . На рис. 4.7 приведено сравнение полученного экспериментально E_n и рассчитанного согласно уравнению (4.11) E_n^T значений модуля упругости нанокомпозитов ПП/УНТ [125]. Как можно видеть, получено хорошее соответствие теории и эксперимента (среднее расхождение E_n и E_n^T менее 2%).

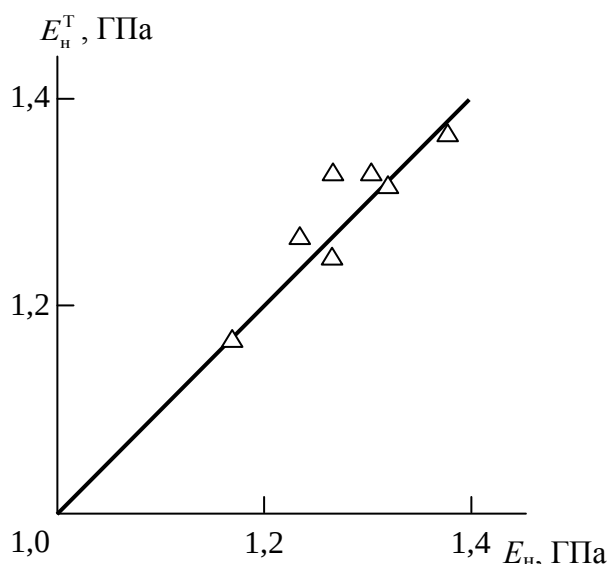


Рис. 4.7. Сравнение экспериментальных E_n и рассчитанных согласно уравнению (4.11) E_n^T величин модуля упругости для нанокомпозитов ПП/УНТ [125]

Рассмотрим в указанном контексте результаты работы [18] для наноком-
позитов ЭП/УНТ со сверхмалым содержанием УНТ ($W_n \leq 0,1$ масс. % или $\varphi_n \leq 1,33 \times 10^{-4}$). Для одного из нанокомпозитов ЭП/УНТ (табл. 2 работы [18], образец 7) авторы [18] получили следующие характеристики: $W_n = 0,003$ масс.%, $\varphi_n = 4 \times 10^{-5}$ согласно уравнениям (3.2) и (3.3), $E_n = 2,08$ ГПа, $E_n/E_m = 1,31$. Далее расчет согласно уравнению (1.11) дает $b_\alpha = 1272$ и согласно формуле (4.10) – $b_p = 1,73$. Такое значение b_p предполагает величину $E_{\text{нап}}$ выше номинальной, что физически невозможно. Затем расчет согласно уравнению (3.8) дает $E_{\text{нап}} = 7,1$ ГПа или эф-

эффективное значение модуля упругости УНТ $b_p E_{\text{нап}} = 12,2$ ГПа, что более чем на порядок превышает экспериментальное значение $E_{\text{нап}}$ порядка 1 ГПа. Эти оценки подтверждают основные постулаты перколяционной и фрактальной моделей: речь идет не об эффективности реализации модуля упругости УНТ, а создания с помощью УНТ соответствующей структуры полимерной матрицы. При любых условиях получения нанокомпозитов, величина в скобках правой части уравнения (1.6), равная $(\varphi_n + \varphi_{\text{мф}})$, не может превышать единицу и, как следствие $E_n/E_m \leq 12$. Достоинством УНТ является не возможность получения высокомодульных материалов, а перспектива получения нанокомпозитов с $E_n/E_m \rightarrow 12$ при минимальных φ_n . Так, оценки согласно уравнению (1.11) показали, что предельная величина E_n/E_m может быть достигнута при $\varphi_n = 0,0004$ или $W_n = 0,03$ масс. % УНТ [125].

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

Как показано выше, УНТ (УНВ) в структуре нанокомпозита формируют кольцевые структуры с радиусом R_n , которые оказывают сильное влияние на механические свойства нанокомпозитов: уменьшение R_n приводит к ухудшению свойств нанокомпозитов полимер/УНТ, в частности, к снижению их степени усиления по сравнению с достижимой теоретически. В рамках перколяционной модели величину R_n можно рассчитать согласно уравнению (3.1). Расчеты согласно указанному уравнению показали, что величина R_n для нанокомпозитов ЭП/УНТ варьируется в пределах $0,80 \div 3,90$ мкм, что хорошо согласуется с данными электронной микроскопии, приведенными в работе [18]. Нетрудно видеть, что такие достаточно высокие значения R_n обусловлены очень малой величиной φ_n . Так, определить порог перколяции УНТ φ_c можно согласно уравнению (3.5), что для рассматриваемых УНТ дает $\varphi_n = 0,00164$, тогда как максимальное значение φ_n для

наноккомпозитов ЭП/УНТ (ЭД/УНТ и ДЭД/УНТ [18]) составляет 0,00133, т.е., $\varphi_n < \varphi_c$.

Авторы [18] показали, что в наноккомпозитах ЭД/УНТ и ДЭД/УНТ радиус R_m видоизмененной взаимодействием с УНТ полимерной матрицы очень велик и отношение R_m/D_n варьируется в пределах 14÷153. Выполненные в работе [18] оценки также предполагают, что модуль упругости межфазных областей в 3÷4 раза выше соответствующего показателя для полимерной матрицы. Это означает, что межфазные области являются таким же армирующим элементом структуры наноккомпозита, как и собственно нанонаполнитель [6]. Поэтому величину E_n/E_m можно оценить согласно перколяционному соотношению (1.6). Оценки относительной доли межфазных областей с помощью указанного соотношения показали, что величина φ_{mf} варьируется в пределах 0,040÷0,130, т.е., в 30÷2440 раз превышает величину φ_n . Иначе говоря, для наноккомпозитов уравнение (1.6) можно переписать следующим образом [126]:

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

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

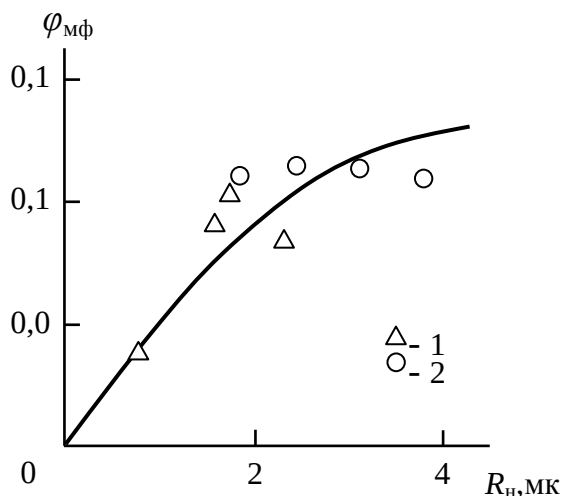


Рис. 4.8. Зависимость относительной доли межфазных областей φ_{mf} от радиуса кольцевых структур УНТ R_n для наноккомпозитов УНТ (1) и ДЭД/УНТ (2)

На рис. 4.8 приведена зависимость $\varphi_{\text{мф}}$ от $R_{\text{н}}$ для 8 рассматриваемых нанокомпозитов [126]. Как и следовало ожидать [124], наблюдается рост $\varphi_{\text{мф}}$ по мере увеличения $R_{\text{н}}$, что подтверждает роль геометрии УНТ ($R_{\text{н}}$, $L_{\text{н}}$, $D_{\text{н}}$) в определении свойств полимерных нанокомпозитов, наполненных УНТ (УНВ). Очевидно, что указанная роль определяется в свою очередь, сильной анизотропией и низкой поперечной жесткостью этого типа нанонаполнителя.

Такие аномально высокие значения b_{α} объясняют роль межфазных областей в усилении нанокомпозитов и соответствуют представлениям авторов [18] о дальном действии поверхности УНТ в формировании этих областей. На рис. 4.9 приведена зависимость b_{α} ($R_{\text{н}}$) для рассматриваемых нанокомпозитов, которая, как и ранее [124], показала сильную зависимость уровня межфазной адгезии, характеризуемого параметром b_{α} , от геометрии УНТ. На этом же рисунке штриховой линией показана аналогичная корреляция для агрегированных УНТ ($\varphi_{\text{н}} > \varphi_{\text{с}}$) [124], которая оказалась гораздо слабее.

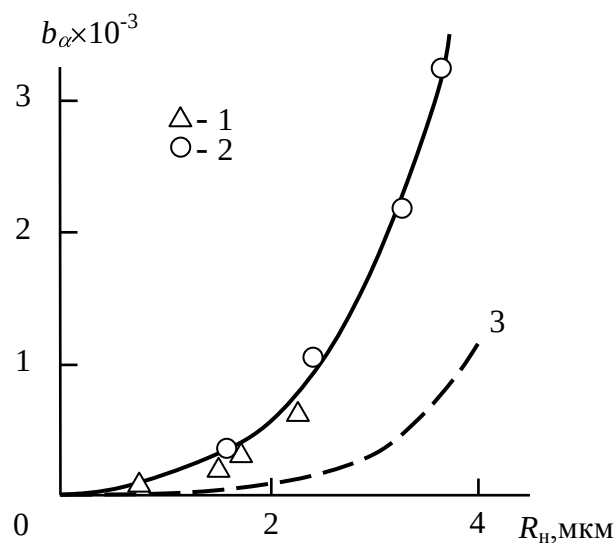


Рис. 4.9. Зависимости параметра b_{α} от радиуса кольцеобразных структур УНТ $R_{\text{н}}$ для нанокомпозитов с неагрегированным нанонаполнителем ЭД/УНТ (1), ДЭД/УНТ (2) и с агрегированным УНТ (3)

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

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

Ранее было продемонстрировано [6], что нанокластеры являются объектами наномира (истинными наночастицами – нанокластерами) и в случае моделирования полимеров как естественных нанокомпозитов они играют роль нанонаполнителя, а рыхлоупаковочная матрица – роль матрицы нанокомпозита. Характерно, что размерный эффект нанокластеров идентичен указанному эффекту дисперсного нанонаполнителя в полимерных нанокомпозитах – уменьшение размеров и нанокластеров, и дисперсных наночастиц приводит к резкому повышению модуля упругости нанокомпозита [6, 7, 127]. В связи с указанными наблюдениями возникают два вопроса: как введение УНТ в полимер влияет на размер нанокластеров и как вариация последнего влияет на величину модуля упругости нанокомпозита. Авторы [128] рассмотрели решение этих двух задач на примере нанокомпозита ПП/УНТ.

Для решения первого из указанных вопросов следует оценить количество статистических сегментов в одном нанокластере $n_{\text{кл}}$ и его вариацию по мере изменения содержания УНТ. Последовательность расчета $n_{\text{кл}}$ включает следующие стадии. Сначала рассчитывается фрактальная размерность структуры нанокомпозита d_f согласно уравнению (4.3), а затем можно рассчитать относительную долю нанокластеров $\varphi_{\text{кл}}$ в рамках формулы [52]:

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

где C_{∞} является характеристикой статистической гибкости цепи и называется ха-

рактистическим отношением [49], которое можно оценить по формуле (4.2), а S – поперечное сечение полимерной цепи, которое равно $27,9 \text{ \AA}^2$ [54].

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

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

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

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

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

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

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

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

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

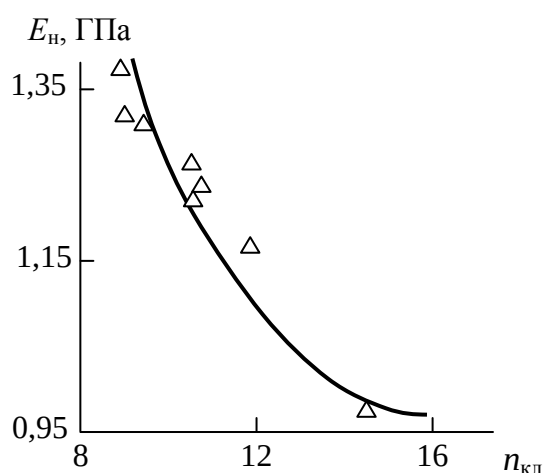


Рис. 4.10. Зависимость модуля упругости E_n от числа статистических сегментов в одном нанокластере $n_{\text{кл}}$ для нанокомпозитов ПП/УНТ

На рис. 4.10 приведена зависимость модуля упругости нанокомпозита E_n от величины $n_{кл}$, из которой следует повышение E_n по мере уменьшения $n_{кл}$ [128]. Такое поведение нанокомпозитов ПП/УНТ полностью идентично поведению естественных нанокомпозитов (полимеров) [7, 127].

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

4.2. Процесс текучести

Предел текучести является важной эксплуатационной характеристикой пластичных конструкционных полимерных материалов, поскольку он ограничивает область их применения сверху. Поэтому для описания процесса текучести указанных материалов было разработано большое число теоретических концепций, основанных на различных принципах [52].

В связи с проникновением идей фрактальной геометрии [130] в различные области естествознания предпринимаются активные и многочисленные попытки объяснить закономерности типа:

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

где $\nu_{др}$ – некоторый дробный показатель степени, $A_{\nu_{др}}$ – постоянная, зависящая от $\nu_{др}$, Z – некоторая интенсивная переменная (время, напряжение, температура и т.д.).

Математический аппарат дробного исчисления хорошо разработан [131, 132], однако широкое применение дробных интегралов и производных сдерживается по одной простой причине – отсутствия у них ясной физической интерпретации. Если бы удалось найти их четкое физическое истолкование (как у обыкновенных интегралов и производных) то, несомненно, области применения дробных интегралов и производных в естествознании расширились [133]. Поэтому ниже

будет представлено описание процесса текучести нанокомпозитов ПП/УНТ в рамках концепции дробных производных и дана физическая интерпретация дробного показателя $\nu_{др}$ в случае полимерных материалов.

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

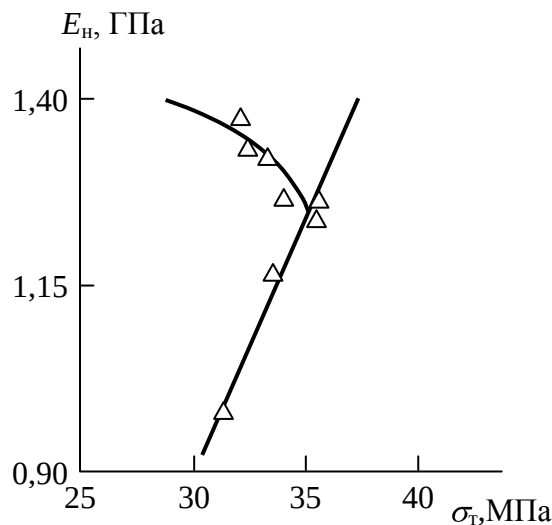


Рис. 4.11. Взаимозависимость модуля Юнга E_n и предела текучести σ_T для наноматериалов полипропилен/углеродные нанотрубки

Появление фрактальных (мультифрактальных) концепций привело к пересмотру главных моделей физики и механики полимеров [62, 67, 84, 130, 136]. Широкое распространение фрактальной теории в самых разных областях физики (и не только физики) вызвано двумя основными причинами. Во-первых, это свя-

зано с применением дробной фрактальной размерности (размерности Безиковича-Хаусдорфа), что позволяет дать адекватную теоретическую трактовку сложной пространственной структуры систем. Сделать это в рамках только евклидовой трактовки невозможно. Другой причиной является применение математического аппарата дробного интегро-дифференцирования.

Указанный математический аппарат позволяет выполнить последовательный учет комплексной природы таких нелинейных явлений, как эффекты памяти и пространственные корреляции. При этом появляется возможность не только воспроизвести полученные ранее результаты, но и получить их нестандартное обобщение. Свойство самоподобия фрактальных объектов определяет еще одну важную причину. Фрактальная теория принимает во внимание самоаффинный характер пространства, что отличает ее от стандартных методов трактовки систем, использующих разные приемы усреднения, это дает в конечном итоге исчезновение информации относительно микроскопических особенностей системы. Указанный факт объединяет описание системы на микро- и макроуровнях системы в рамках фрактальной концепции. Это является очень важным фактором для многокомпонентных комплексных объектов, находящихся в термодинамическом состоянии неравновесности [137].

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

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

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

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

После применения ряда допущений в работе [138] был сделан вывод, что

участок кривой $\sigma - \varepsilon$, описывающий процесс текучести, можно описать в рамках концепции дробных производных. С этой целью применена следующая формула [138]:

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

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

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

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

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

писать следующим образом: $E^{\nu_{\text{др}}}$.

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

Для трактовки процессов эволюции на шкале фрактального времени применяется концепция дробных интегралов и производных [67]. Было продемонстрировано, что тогда дробный показатель $\nu_{\text{др}}$ равен размерности множества («пыли») Кантора и совпадает с той частью состояний системы, которая не аннигилировала на протяжении эволюции t . Однако, «пыль» Кантора погружена в евклидово пространство, имеющее размерность единица ($d = 1$) и поэтому на основе определения фрактала [67] для него справедливо неравенство $d_f < 1$. Если же фрактал погружен в евклидово пространство с $d > 1$, то дробная часть фрактальной размерности принимается в качестве дробного показателя [140]:

$$\nu_{\text{др}} = d_f - 1, \quad (4.21)$$

где величину d_f можно определить согласно уравнению (4.3).

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

$$\sigma_{\text{т}} = \varepsilon_{\text{т}} E_{\text{н}}^{d_f - 2}, \quad (4.22)$$

где $\varepsilon_{\text{т}}$ – деформация текучести.

Деформация $\varepsilon_{\text{т}}$ определяется согласно следующему уравнению [90]:

$$\varepsilon_{\text{т}} = \frac{1}{2\gamma}, \quad (4.23)$$

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

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

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

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

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

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

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

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

Одним из наиболее важных свойств полимерных материалов, которое характеризует их поведение в жестких условиях нагружения, является ударная вяз-

кость. Жесткие условия определяются как введение искусственного дефекта (надреза), так и очень высокой скоростью деформации [135]. Это привело к появлению большого числа работ, посвященных этой тематике [142]. Тема, которой уделяется особенно большое влияние, представляет собой соотношение ударной вязкости и структурных характеристик полимерных материалов. Исходя из этого, ниже будет выполнен структурный анализ ударной вязкости нанокомпозитов ПП/УНТ.

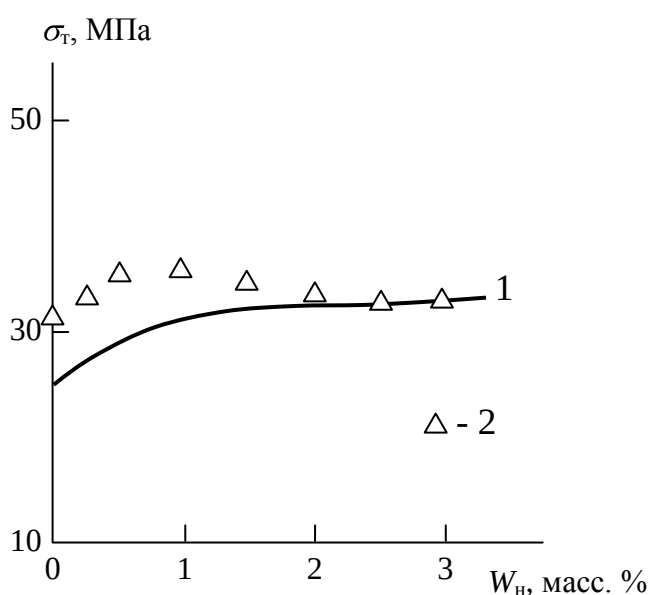


Рис. 4.12. Зависимость предела текучести σ_t от массовой концентрации УНТ W_n для нанокомпозитов полипропилен/углеродные нанотрубки.
1 – оценка согласно формуле (4.22); 2 – результаты экспериментальных измерений

4.3. Ударная вязкость

Как известно [13, 69], введение нанонаполнителей в полимеры в общем случае приводит к повышению их хрупкости и, соответственно, к снижению ударной вязкости A_p . Это положение справедливо и для нанокомпозитов полимер/УНТ [70]. Так, введение в аморфный полиамид (фенилон С-2) 3 масс. % УНТ снижает ударную вязкость образцов без надреза с 41,4 до 26,4 кДж/м², т.е., более чем в 1,5 раза. Однако, для рассматриваемых нанокомпозитов ПП/УНТ и ПП/УНВ наблюдается несколько отличающееся поведение. Приведенная на рис. 4.13 зависимость

A_p от массового содержания нанонаполнителя W_n для указанных нанокомпозитов показала, что вариация A_p по мере изменения W_n невелика и близка к погрешности экспериментального определения A_p . Рассмотрим причины этого различия.

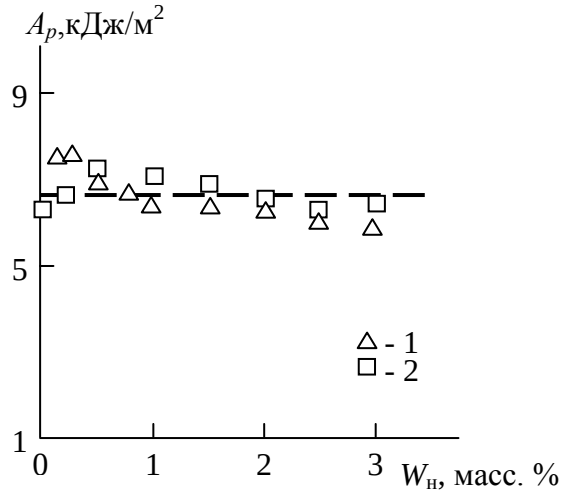


Рис. 4.13. Зависимости ударной вязкости A_p от массового содержания нанонаполнителя W_n для нанокомпозитов ПП/УНВ (1) и ПП/УНТ (2)

Как показано в работе [143], ударная вязкость A_p полимерных материалов всегда растет по мере повышения уровня молекулярной подвижности в них. В рамках фрактального анализа указанный уровень можно оценить с помощью фрактальной размерности участка цепи между областями локального порядка (нанокластерами) $D_{ц}$, которая варьируется в пределах $1 \div 2$ [52]. При $D_{ц} = 1,0$ цепь полностью вытянута между точками ее фиксации (нанокластерами) и ее молекулярная подвижность подавлена. При $D_{ц} = 2,0$ уровень молекулярной подвижности является максимальным и типичным для каучукоподобного состояния полимеров [52]. Величину $D_{ц}$ можно рассчитать с помощью следующего уравнения [52]:

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

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

В табл. 4.1 приведены значения фрактальной размерности $D_{ц}$, рассчитанной

согласно уравнениям (4.13), (4.2) и (4.27), для исследуемых нанокомпозитов. Как можно видеть, наблюдается выполнение условия $D_{ц} \approx const$, причем средняя величина $D_{ц}$ для нанокомпозитов ПП/УНВ несколько выше (на 3,4 %), чем для ПП/УНТ. Такое соотношение величин $D_{ц}$ отвечает соотношению значений A_p : последние также несколько выше для ПП/УНВ. Следовательно для исследуемых нанокомпозитов условие $A_p \approx const$ определяется условием $D_{ц} \approx const$.

Таблица 4.1

**Структурные и механические характеристики нанокомпозитов
ПП/УНТ и ПП/УНВ.**

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

Рассмотрим физические основания выполнения последнего условия. На рис. 4.14 приведены зависимости $\varphi_{кл}(W_H)$ и $C_\infty(W_H)$ для нанокомпозита ПП/УНТ (для ПП/УНВ они имеют аналогичный вид, см. таб. 4.1).

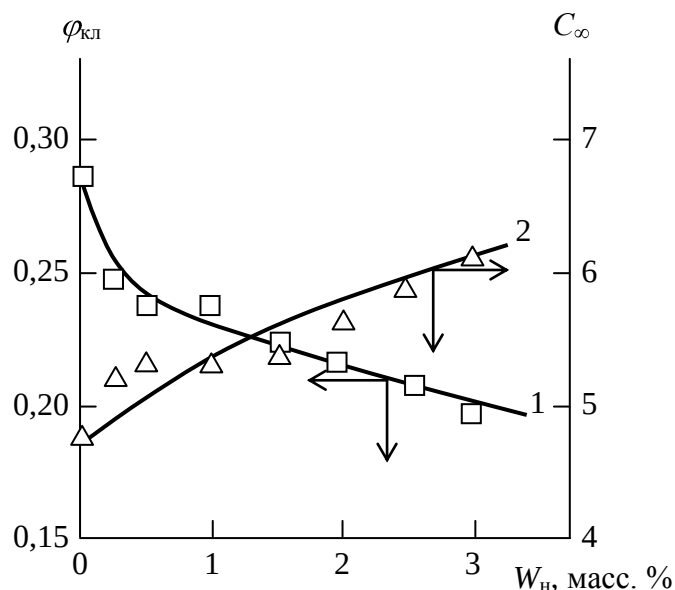


Рис. 4.14. Зависимости относительной доли нанокластеров $\varphi_{кл}$ (1) и характеристического отношения C_∞ (2) от массового содержания нанонаполнителя W_n для нанокомпозитов ПП/УНТ.

Как следует из графиков рис. 4.14, указанные зависимости имеют противоположные тенденции изменения по мере роста W_n : снижению $\varphi_{кл}$ соответствует повышение C_∞ . Одновременная реализация этих двух эффектов определяет выполнение условия $D_{ц} \approx const$ согласно уравнению (4.27).

4.4. Исследования микротвердости

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

нанонаполнителя изменяет указанную реакцию.

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

Как отмечалось выше, наиболее интересной представляется корреляция микротвердости HB и макроскопических механических показателей, а именно, модуля Юнга E_n и предела текучести σ_T для рассматриваемых наноматериалов. В случае металлов, трактуемых как жесткие и совершенно пластичные объекты, Табор [148] получил следующую взаимосвязь HB и σ_T :

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

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

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

авторы [149] сделали вывод, что значение $c = 3$ достигается только тогда, когда скорости деформации в квазистатических испытаниях и при измерении микротвердости сравнимы и при сохранении целостности межфазных границ в композите.

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

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

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

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

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

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

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

и

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

применимых для трехмерного евклидова пространства.

Полученные экспериментально $(HB/\sigma_T)_3$ и оцененные по формулам (4.31) и (4.32) величины соотношения микротвердости и предела текучести, равно как механические и структурные показатели для рассматриваемых нанокомпозитов ци-

тируются в табл. 4.2 [147].

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

Рис. 4.15 показывает корреляции соотношения HB/σ_T и d_f , полученные согласно формулам (4.31) и (4.32), которые продемонстрировали симбатность этих кривых. Однако, определенные согласно формуле (4.31) абсолютные значения HB/σ_T оказались приблизительно на 20 % больше идентичных величин, определенных по формуле (4.32). Аналогичные данные для экструдатов полимеризационно наполненных композитов сверхвысокомолекулярного полиэтилена приведены в [136] и для нанокompозитов ПЭВП/органоглина – в [150]. Штриховой горизонтальной линией [147] на рис. 4.15 показан критерий Табора или критерий $c = 3$ [137], соответствующий формуле (4.28). Результаты, приведенные на рис. 4.15, показали, что этот критерий реализуется при $d_f \approx 2,85$, исходя из формулы (4.31) и $d_f \approx 2,92$, исходя из уравнения (4.32). В настоящее время известно, что для физических (реальных) объектов величина d_f не может превышать по абсолютной величине значения 2,95. Следовательно, приведенные величины d_f при $c = 3$ подтвердили, что уравнение (4.30) или эмпирическая формула Марша показала более точный расчет соотношения HB/σ_T по сравнению с выведенным теоретически уравнением Хилла (4.29), что также отражают данные табл. 4.2. Следовательно, цитированные выше данные продемонстрировали, что значение соотношения HB/σ_T контролируется единственно структурным состоянием исследуемых нанокompозитов и условие Табора $HB/\sigma_T = c = 3$ реализуется только в случае евклидовых объектов.

Корреляция полученных экспериментально величин HB/σ_T и фрактальной размерности рассматриваемых нанокompозитов d_f приведена на рис. 4.15 в виде точек. Из приведенного сравнения вытекает хорошее соответствие теоретически полученной кривой, оцененной по формуле (4.32), и экспериментально определенной корреляции HB/σ_T (их среднее расхождение Δ равно 5,5 %), тогда как

оценки согласно формуле (4.31) приводит к завышению абсолютных значений этого соотношения, на что указывают и данные табл. 4.2.

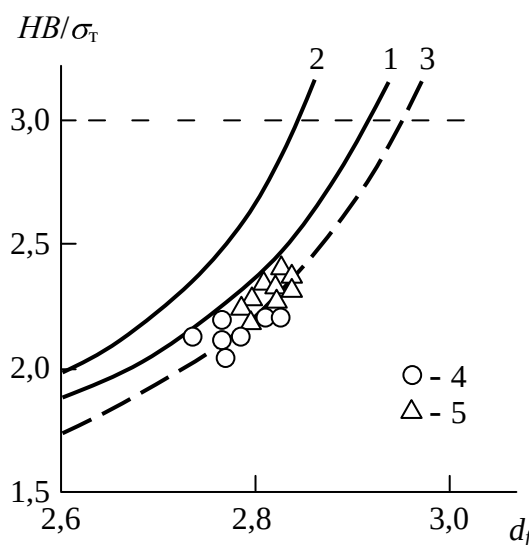


Рис. 4.15. Зависимости отношения HB/σ_T от фрактальной размерности структуры d_f . 1÷3 – расчет согласно уравнениям (4.31) (1), (4.32) (2) и (4.33) (3); 4,5 – результаты эксперимента для нанокompозитов на основе ПП, наполненных УНТ (4) и УНВ (5). Условие Табора $c = HB/\sigma_T = 3$ показано штриховой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

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

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

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

Таблица 4.2

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

Нанокompозиты	W_H масс. %	E_H , МПа	σ_T , МПа	d_f	$\left(\frac{HB}{\sigma_T}\right)^3$	$\left(\frac{HB}{\sigma_T}\right)^T$ урав. н. (4.31)	Δ , %	$\left(\frac{HB}{\sigma_T}\right)^T$ урав. н. (4.32)	Δ ,%	$\left(\frac{HB}{\sigma_T}\right)^T$ уравн. (4.33)	Δ ,%
ПП/УНТ	0	980	31,5	2,736	2,16	2,53	17,1	2,13	1,4	2,06	4,6
	0,25	1167	33,4	2,762	2,19	2,62	19,6	2,20	0,5	2,13	2,7

	0,50	1266	35,6	2,766	2,11	2,64	25,1	2,21	4,7	2,14	1,4
	1,0	1238	35,3	2,764	2,04	2,63	28,9	2,21	8,3	2,14	4,9
	1,5	1266	34,1	2,775	2,11	2,65	25,6	2,24	6,2	2,17	2,8
	2,0	1313	33,2	2,788	2,17	2,72	25,3	2,27	4,6	2,20	1,4
	2,5	1320	32,6	2,793	2,18	2,74	25,7	2,29	5,0	2,22	1,8
	3,0	1379	32,5	2,802	2,22	2,77	25,8	2,32	4,5	2,25	1,4
ПП/УНВ	0,15	1222	32,2	2,780	2,14	2,69	25,7	2,25	5,1	2,18	1,9
	0,25	1278	33,0	2,784	2,09	2,70	29,2	2,26	7,5	2,19	4,8
	0,50	1405	35,4	2,789	1,98	2,72	37,4	2,28	13,2	2,21	11,6
	0,75	1410	33,4	2,801	2,10	2,77	31,9	2,31	9,1	2,25	7,1
	1,0	1386	32,2	2,805	2,17	2,79	28,6	2,33	6,9	2,26	4,1
	1,5	1404	31,7	2,810	2,21	2,81	27,1	2,35	4,7	2,27	2,7
	2,0	1386	31,6	2,808	2,25	2,80	24,4	2,34	3,8	2,27	0,9
	2,5	1400	31,6	2,810	2,25	2,81	24,9	2,35	4,3	2,27	0,9
	3,0	1389	31,7	2,802	2,21	2,80	26,7	2,34	5,6	2,27	2,7

4.5. Структурная релаксация

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

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

Микротвердость по Шору HB нанокомпозитов ПП/УНТ

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

Как показано в предыдущем разделе, значение HB определяется структурой полимерных нанокомпозитов, характеризуемой ее фрактальной размерностью d_f , согласно формуле (4.32). Рис. 4.16 показывает корреляции модуля Юнга E_n [152], определенного в квазистатических испытаниях на растяжение, и релаксационного модуля $E_n^{\text{рел}}$, оцененного по формулам (1.27), (4.3) и (4.32) и содержания УНТ по объему φ_n в случае нанокомпозитов полипропилен/углеродные нанотрубки.

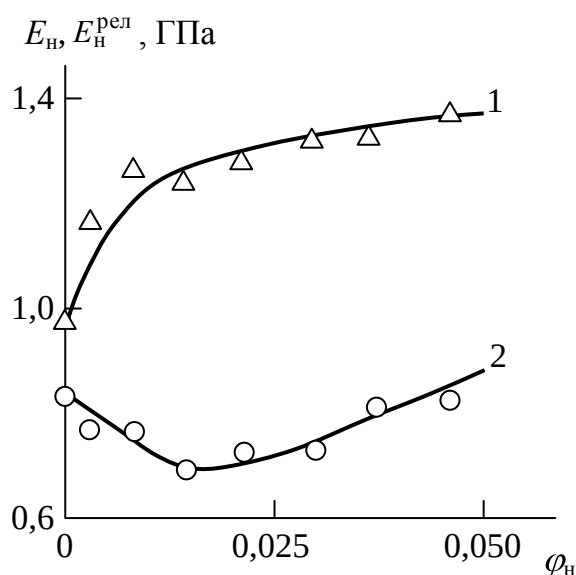


Рис. 4.16. Корреляции модуля Юнга E_n (1) и релаксационного модуля $E_n^{\text{рел}}$ (2) и содержания УНТ по объему φ_n для нанокомпозитов полипропилен/углеродные нанотрубки

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

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

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

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

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

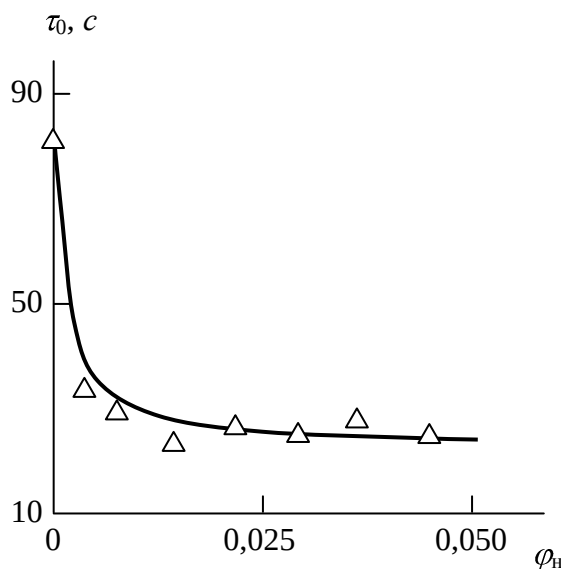


Рис. 4.17. Корреляция времени релаксации τ_0 и объемной концентрации углеродных нанотрубок $\varphi_{\text{н}}$ для наноккомпозитов полипропилен/углеродные нанотрубки

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

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

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

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

В формуле (4.36) $n_{\text{кл}}^0$ и $n_{\text{кл}}^{\text{рел}}$ являются количеством статистических сегментов на один кластер при продолжительности испытаний 1 и 15 с, соответственно, Δ_i – мера стабильности структуры, которая остается константой при вариации допустимых перестроек структуры m от 1 до m^* ; величина $m = m^*$ соответствует максимальной адаптивности структуры, а $m = 1$ – минимальной.

Авторы работы [61] дали таблицу, которая цитирует величины A_m , m и Δ_i , определяемые правилом золотого сечения (золотой пропорции) и соответствующие спектру инвариантных величин меры стабильности структуры, корректные для объектов неживой и живой природы. Применение этой таблицы делает оценку взаимосвязанных степенной зависимостью адаптивности структуры системы к внешнему действию и меры стабильности гораздо более легким. Величины $n_{\text{кл}}^0$ и $n_{\text{кл}}^{\text{рел}}$ можно рассчитать согласно уравнению (4.16).

Как показали оценки согласно уравнению (4.36), величина $\Delta_i = 0,285$ для исходного ПП и достигает минимального значения $\Delta_i = 0,213$ для наноккомпозитов ПП/УНТ. Основной вклад в изменение параметра β вносит число возможных перестроек m : чем меньше m , тем глубже протекают релаксационные процессы (рис. 4.18) [152]. Следует предположить, что чем больше, m тем больше времени требуется для перестройки нанокластеров в процессе релаксации.

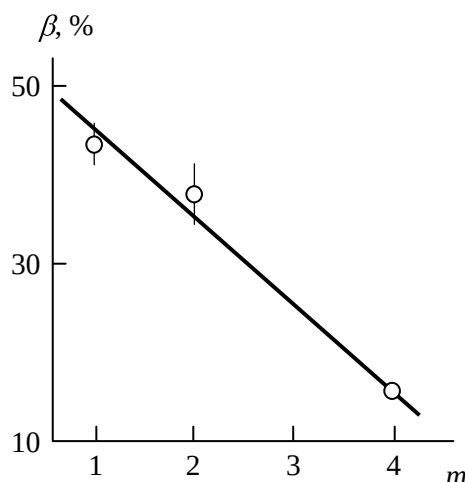


Рис. 4.18. Зависимость параметра релаксации β от числа возможных перестроек нанокластеров m нанокмпозитов ПП/УНТ

Далее рассмотрим зависимость E_n и $E_n^{\text{рел}}$ от размера нанокластеров, который можно охарактеризовать числом статистических сегментов в одном нанокластере $n_{\text{кл}}$ [7]. Как показано в работе [7], для аморфных полимеров в стеклообразном состоянии реализуется сильный рост модуля Юнга при уменьшении $n_{\text{кл}}$, что полностью идентично поведению модуля упругости при уменьшении размеров частиц наполнителя в случае дисперсно-наполненных нанокмпозитов [6].

На рис. 4.19 приведены зависимости $E_n(n_{\text{кл}}^0)$ и $E_n^{\text{рел}}(n_{\text{кл}}^{\text{рел}})$ для нанокмпозитов ПП/УНТ, которые описываются единственной кривой [152]. Как следует из графика этого рисунка, наблюдается полная аналогия с поведением модуля упругости как функции размера частиц нанонаполнителя как с дисперсно-наполненными [6], так и с естественными [7] нанокмпозитами.

Эти зависимости предполагают, что нанонаполнитель (в рассматриваемом случае – углеродные нанотрубки) модифицирует и фиксирует структуру матричного исходного полимера. Следует указать на очень показательную в этом отношении особенность: при равных величинах φ_n значения модуля упругости и релаксационного модуля различаются почти вдвое. Другими словами, участие объемного наполнения (φ_n) в процессе усиления (увеличения модуля упругости) нанокмпозитов ПП/УНТ не имеет однозначного характера, как структура полимерной матрицы на надсегментальном уровне, которую характеризует размер

кластеров.

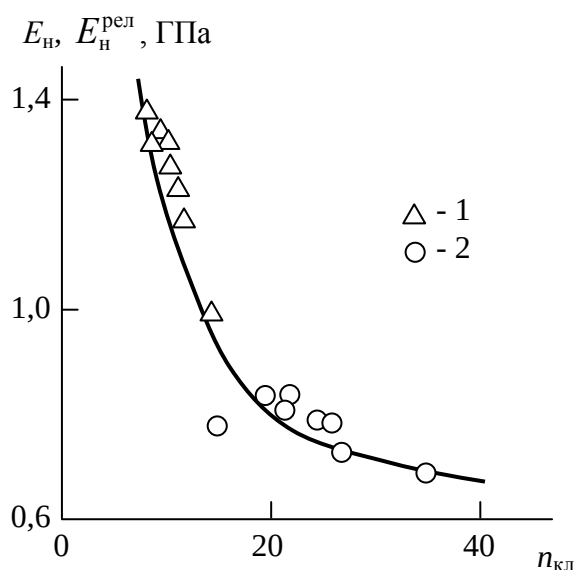


Рис. 4.19. Зависимости модуля Юнга E_n (1) и модуля релаксации E_n^{rel} (2) от количества статистических сегментов на один кластер $n_{кл}$ в случае нанокомпозитов полипропилен/углеродные нанотрубки

Выводы к главе 4

Показано, что модуль упругости нанокомпозитов полипропилен/углеродные нанотрубки определяется формированием кольцеобразных структур нанотрубок. По мере роста содержания нанонаполнителя снижение радиуса указанных кольцеобразных структур приводит к быстрому снижению уровня межфазной адгезии и замедлению роста модуля упругости нанокомпозитов. Предложена количественная скейлинговая модель для предсказания степени усиления нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки. Специфической особенностью этой модели является использование радиуса кольцеобразных структур, формируемых нанотрубками в полимерной матрице, для определения фактора приведения. Показано, что модуль упругости рассматриваемых нанокомпозитов определяется только структурным состоянием полимерной матрицы.

Корректное описание процесса текучести для исследуемых наноматериалов можно получить в рамках концепции дробных производных. Величина предела

текучести контролируется двумя факторами: модулем упругости и структурным состоянием нанокомпозита, характеризуемым фрактальной размерностью его структуры. Примерное постоянство ударной вязкости по мере вариации содержания углеродных нанотрубок определяется антибатным изменением уровня локального порядка и гибкости цепи полимерной матрицы, что приводит к неизменности уровня молекулярной подвижности в указанных наноматериалах.

Показано, что отношение микротвердости и предела текучести определяется только структурным состоянием полимерного нанокомпозита. Критерий Табора реализуется только для евклидовых (или близких к ним) твердых тел. Для нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки существенно ниже относительно исходного матричного полимера, а завершенность релаксационных процессов контролируется числом возможных для кластеров перестроек. Модуль Юнга нанокомпозитов ПП/УНТ зависит от количества статистических сегментов на один нанокластер и неоднозначной функцией объемной концентрации углеродных нанотрубок (нанонаполнителя).

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

5.1. Тепловое расширение

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

Как показано выше, небольшой поперечный модуль и высокий уровень анизотропии УНТ определяют для них образование кольцеподобных формирований, имеющих радиус порядка одного микрометра в процессе получения таких нанокompозитов (подробности изложены в гл. 3). Существует ряд принудительных методов, позволяющих осуществить вариацию указанного радиуса, а именно, перемешивание смеси УНТ-полимер во вращающемся электромагнитном поле [69], функционализация УНТ, применение ультразвука и др. При внимательном изучении зависимостей свойств нанокompозитов фенилон/УНТ от концентрации углеродных нанотрубок удалось выявить специфическую особенность статистического типа: на первом этапе реализуется упорядоченное (периодическое) поведение, приближающееся к синусоидальному с удвоенным периодом, после чего происходит переход к поведению, близкому к хаотическому [6]. Такой тип поведения типичен в случае синергетических систем [61].

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

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

где b_α – параметр, характеризующий уровень межфазной энергии в нанокомпозитах, L_n и D_n – длина и диаметр УНТ, соответственно. В первую очередь, параметр b_α определяется с помощью перколяционного соотношения (1.11).

Зависимости радиуса R_n , оцененного для исследуемых нанокомпозитов двумя упомянутыми методами, от концентрации УНТ приведены на рис. 5.1. Как количественное, так и качественное расхождение указанных зависимостей очевидно: если допустить свободное образование кольцеподобных формирований, то получим монотонное уменьшение R_n при увеличении φ_n , а под воздействием электромагнитного вращающегося поля реализуется экстремальная зависимость R_n от φ_n , обычную в случае синергетических объектов. Указанное обстоятельство подтверждает справедливость использования формулы (5.1).

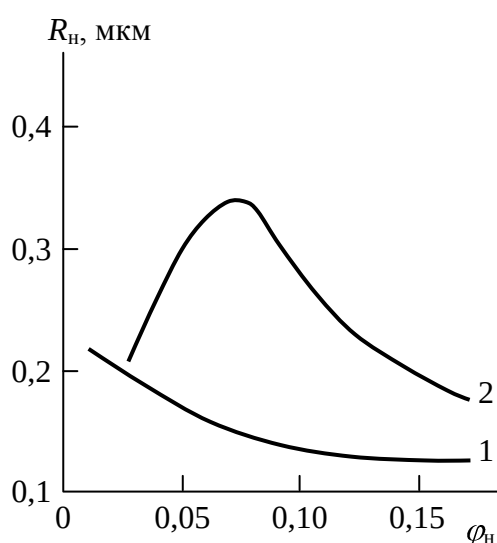


Рис. 5.1. Зависимости радиуса кольцеподобных формирований углеродных нанотрубок R_n от объемной концентрации УНТ φ_n для наноматериалов фенилон/УНТ. Расчеты выполнены по: формуле (3.1) (1) и формуле (5.1) (2)

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

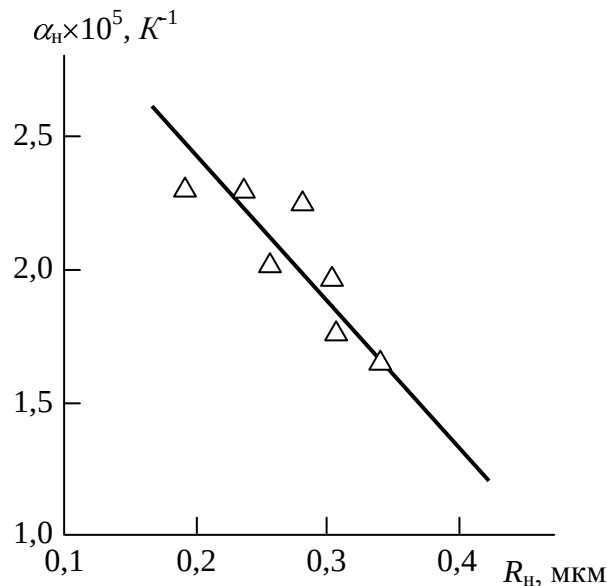


Рис. 5.2. Зависимость линейного коэффициента теплового расширения α_n от радиуса кольцеобразных структур УНТ R_n для нанокомпозитов фенилон/УНТ.

Теоретически оценить величину α_n можно с помощью уравнения (1.9), где величина $\alpha_n^{\text{см}}$ определяется согласно простому правилу смесей [31]:

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

где α_n и $\alpha_{\text{УНТ}}$ – линейный коэффициент теплового расширения для матричного полимера и УНТ (равные $2,3 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ [6] и $0,2 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ [60]), соответственно.

Уравнение Тернера имеет следующий вид [31]:

$$\alpha_h^T = \frac{\alpha_m(1 - \varphi_h)K_m + \alpha_{\text{УНТ}}\varphi_h K_h}{(1 - \varphi_h)K_m + \varphi_h K_h}, \quad (5.3)$$

где K_m и K_h - объемные модули упругости матричного полимера и нанонаполнителя, соответственно.

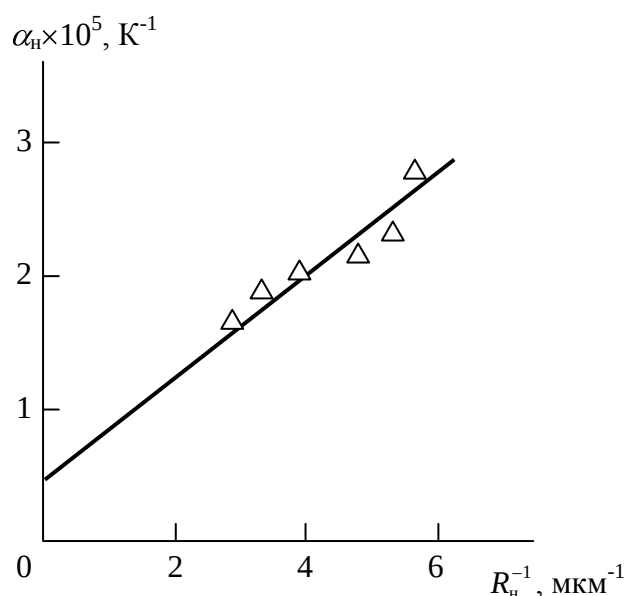


Рис. 5.3. Корреляция линейного коэффициента теплового расширения α_h и обратной величины радиуса кольцеподобных формирований углеродных нанотрубок R_h для исследуемых наноматериалов

При получении формулы (5.3) применялся способ равенства деформаций для определения коэффициента теплового расширения смесей как функция массового отношения частей, модуля упругости, плотности и коэффициента теплового расширения. В случае корректности этих допущений уравнение (5.3) позволяет расчет теплового расширения и для полимерных нанокомпозитов. Уравнение Тернера допускает использование модуля Юнга E вместо объемного модуля K . Эта замена дает нижнее граничное значение α_h в случае полимерных нанокомпозитов.

Сочетание формул (1.9), (5.2) и (5.3) дает возможность предсказания параметра α_h для нанокомпозитов фенилон/УНТ. Сравнение полученной экспериментально и рассчитанной теоретически корреляции $\alpha_h(\varphi_h)$ для рассматриваемых нанокомпозитов показано на рис. 5.4. Значение параметра b_α рассчитано по формуле (1.11). Данные рис. 5.4 показали хорошее соответствие эксперимента и тео-

рии со средним расхождением 7,3 %.

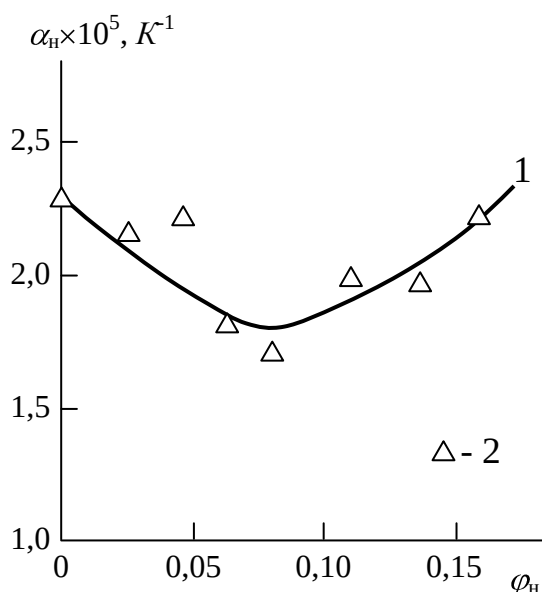


Рис. 5.4. Сравнение рассчитанной согласно уравнению (1.9) (1) и полученной экспериментально (2) зависимостей линейного коэффициента теплового расширения α_n от объемного содержания нанонаполнителя ϕ_n для нанокомпозитов фенилон/УНТ

Таким образом, полученные в настоящем разделе данные показали зависимость теплового расширения, а также уровня межфазной адгезии от структуры (геометрии) нанонаполнителя для нанокомпозитов фенилон/УНТ. Радиус кольце-подобных формирований УНТ и, следовательно, их структуру можно искусственно регулировать с помощью ряда способов. Предложенная модель дает возможность предсказания коэффициента теплового расширения нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки с точностью, достаточной для практических приложений.

5.2. Кристаллизация полимерной матрицы нанокомпозитов ПП/УНТ

Как известно [153], при введении разных классов нанонаполнителей в аморфно-кристаллические полимеры, полимерная матрица подвергается значительным изменениям своей кристаллической структуры. Эти изменения представлены как изменения кристаллической морфологии матрицы по сравнению с ис-

ходным полимером. Более того, использование фрактальных моделей позволяет учесть комплексный характер структуры полимеров, где изменения реализуются как на надсегментальном уровне, так и на топологическом и молекулярном [136]. Также следует принять во внимание, что морфологические изменения кристаллических областей влекут за собой вариацию структуры аморфных доменов [52]. Общим правилом является то, что введение в аморфно-кристаллический полимер нанонаполнителей разных классов повышает его степень кристалличности в силу того обстоятельства, что частицы наполнителя являются зародышеобразователями. Такой эффект наблюдается в наноккомпозитах полиэтилен высокой плотности/карбонат кальция (ПЭВП/ CaCO_3) [154]. Отметим важную особенность наполнения аморфно-кристаллических полимеров: введение наполнителя может приводить как к снижению, так и повышению степени кристалличности K полимерной матрицы. Так авторы [155] обнаружили уменьшение K от 0,72 до 0,38 при введении углеродного волокна в ПЭВП при его объемном содержании $\varphi_n = 0,303$. Поэтому авторы [156] выполнили количественное описание структурных изменений кристаллической фазы полипропилена на указанных выше структурных уровнях при введении в него углеродных нанотрубок.

Изменение степени кристалличности K полимерных материалов тесно связано с кинетикой их кристаллизации, которую количественно можно описать хорошо известным уравнением Колмогорова – Аврами [157]:

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

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

Как показано в работе [136], показатель n связан с фрактальной размерностью участка цепи между нанокластерами $D_{\text{ц}}$ следующим образом:

$$n = 3(D_{\text{ц}} - 1) + 1. \quad (5.5)$$

Величину $D_{\text{ц}}$, которая характеризует уровень молекулярной подвижности в

полимерном материале, можно рассчитать с помощью уравнения (4.27).

На рис. 5.5 приведена зависимость $K(n)$ для нанокомпозитов ПП/УНТ [156]. Как и следовало ожидать, наблюдается рост K по мере увеличения n . Эта зависимость описывается следующей эмпирической аппроксимацией [156]:

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

Как следует из уравнения (5.6), величина $K = 0$ достигается при $n = 1$ или, согласно уравнению (5.5), при $D_{ц} = 1,0$, т.е., полностью подавленной молекулярной подвижности. Величина $K = 1,0$ достигается при $n = 2,20$ или $D_{ц} = 1,40$.

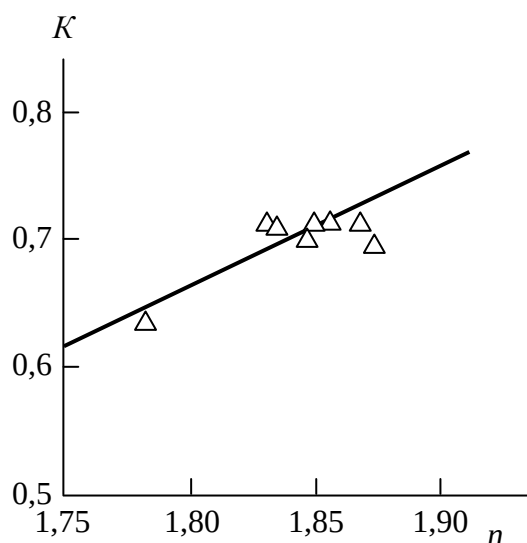


Рис. 5.5. Зависимость степени кристалличности K от показателя Колмогорова – Авраами n для нанокомпозитов ПП/УНТ

Поскольку углеродные нанотрубки одновременно являются зародышеобразователем в процессе кристаллизации матрицы нанокомпозита, то следует ожидать увеличение показателя n по мере роста содержания УНТ φ_n . На рис. 5.6 приведена зависимость $n \, u_n^{2/3}$, где величина $u_n^{2/3}$ характеризует общую площадь, поверхности УНТ, которая показала линейный рост n по мере увеличения $u_n^{2/3}$ (или φ_n) [156]. При $\varphi_n = 0$ зависимость $n \, u_n^{2/3}$ экстраполируется к $n \approx 1,82$, что примерно равно показателю Колмогорова – Авраами для исходного ПП, а при $\varphi_n = 1,0$ достигается максимальная для исследуемых нанокомпозитов величина $n \approx 2,23$.

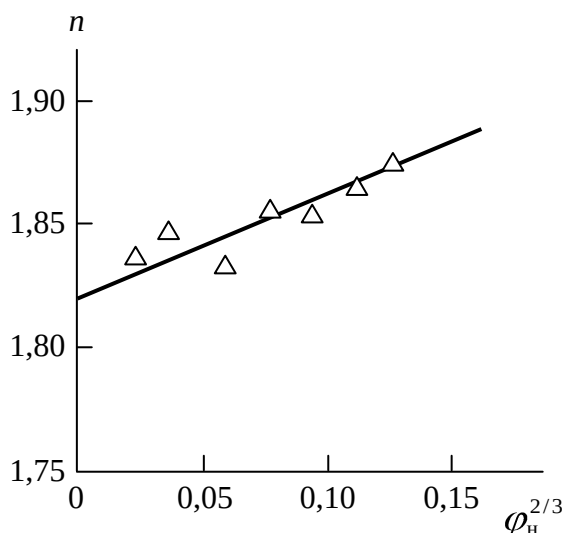


Рис. 5.6. Зависимость показателя Колмогорова – Аврами n от содержания нанонаполнителя $\varphi_n^{2/3}$ для нанокомпозитов ПП/УНТ

Отметим, что для углеродных волокон (УВ) в работе [155] был получен противоположный эффект, а именно, уменьшение n по мере роста φ_n . Такое расхождение объясняется разной структурой поверхности используемых наполнителей – УВ и УНТ. Если в первом случае имеют гладкую поверхность с размерностью $d_n \approx 2,15$, то во втором – УНТ обладают очень шероховатой поверхностью с размерностью $d_n \approx 2,73$ [6]. Как показано в работе [87], такое различие структуры поверхности наполнителя определяет различие конформаций примыкающих к поверхности макромолекулярных клубков – они растягиваются (распрямляются) на гладкой поверхности и сохраняют первоначальную конформацию статистического клубка на шероховатой. В свою очередь, это определяет уменьшение D_c в первом случае и постоянную величину или повышение этой размерности – во втором. Для УНТ зависимость n от их содержания φ_n можно описать следующим эмпирическим уравнением [156]:

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

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

Как известно [157], показатель n определяет морфологию формирующейся кристаллической фазы полимерных материалов. В случае атермического зародышеобразования при $n \leq 2$ формируются ленты механизмом двухмерного роста,

при $n \leq 3$ – круги и при $n > 3$ – сферолиты. Дробные значения n означают совместный механизм термического/атермического зародышеобразования, причем уменьшение дробной части указывает на повышение роли атермического механизма, т.е., усиление одновременного начала роста всех кристаллитов [157]. Как следует из данных рис. 5.6, наблюдается увеличение дробной части показателя n по мере роста φ_n . Это означает повышение роли термического механизма зародышеобразования, т.е., усиление роста кристаллических областей на углеродных нанотрубках. Кроме того, для исследуемых нанокомпозитов предельная величина $n \approx 2,25$ предполагает, что в них невозможно формирование сферических кристаллических структур (сферолитов) [157].

Теоретическую величину степени кристалличности K^T можно определить согласно уравнению [163]:

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

На рис. 5.7 приведено сравнение экспериментальных K и рассчитанных согласно уравнению (5.8) K^T значений степени кристалличности для нанокомпозитов ПП/УНТ. Как можно видеть, полученные указанным образом величины K^T систематически ниже K . Предполагается, что этот эффект обусловлен кристаллизацией межфазных областей в исследуемых нанокомпозитах. Оценить относительную долю межфазных областей можно с помощью уравнения (1.6). На рис. 5.7 приведено сравнение параметров K и $(K^T + \varphi_{мф})$ для нанокомпозитов ПП/УНТ [156], которое показало их достаточно хорошее соответствие (среднее расхождение указанных параметров составляет 6,2%). Следовательно, это наблюдение предполагает кристаллизацию межфазных областей в исследуемых нанокомпозитах.

Кроме того, был выполнен теоретический расчет степени кристалличности K^{K-A} согласно уравнению (5.4) при следующих значениях входящих в него параметров: $z = 0,06$ и $t = 5$. Как следует из данных рис. 5.7, в этом случае получено превосходное соответствие теории и эксперимента (среднее расхождение K и $(K^T + \varphi_{мф})$ составляет всего 2,5%) [156].

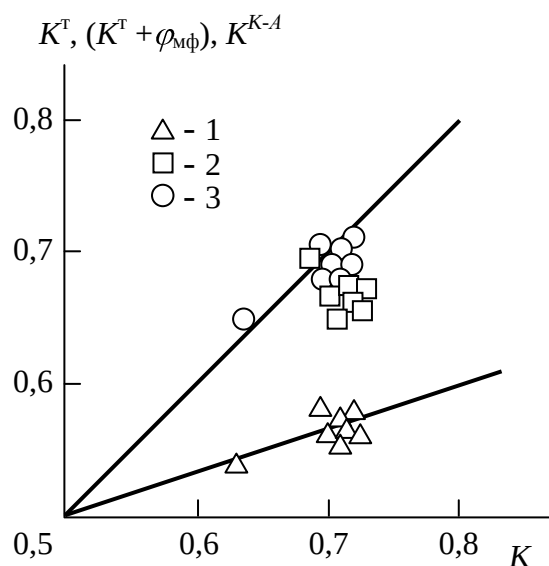


Рис. 5.7. Сравнение экспериментальных K и рассчитанных согласно уравнениям (5.8) K^T (1), (1.6) и (5.8) $(K^T + \varphi_{\text{мф}})$ (2) и (5.4) K^{K-A} (3) значений степени кристалличности для нанокомпозитов ПП/УНТ

Следовательно, изложенные выше результаты показали решающее воздействие уровня молекулярной подвижности на степень кристалличности для нанокомпозитов на основе аморфно-кристаллических полимеров. Параметр, характеризующий молекулярную подвижность, а именно, фрактальная размерность фрагмента полимерной цепи, ограниченного нанокластерами, контролируется структурой поверхности УНТ. Фрактальная модель, описывающая кристаллизацию полимерной матрицы, является универсальной для нанокомпозитов на основе аморфно-кристаллических полимеров, поскольку она не зависит от класса нанонаполнителя [158].

5.3. Вязкость расплава

Использование неорганических нанонаполнителей различных типов для получения полимерных нанокомпозитов получило в настоящее время широкое распространение [6]. Однако свойства расплавов указанных наноматериалов не исследованы достаточно полно. Как правило, когда рассматривается применение нанонаполнителей, то достигается компромисс между улучшением механическим и/или других свойств твердофазного материала, ухудшением перерабатываемости нанокомпозита, подавлением агрегации нанонаполнителя и экономическими ха-

рактическими конечного продукта. В свете этих общих постулатов, для полимерных нанокомпозитов основной проблемой является соотношение «содержание и геометрия нанонаполнителя – свойства нанокомпозитов и их расплавов». Поэтому авторы [159] выполнили исследование и теоретическое описание взаимосвязи вязкости расплава для наноматериалов ПП/УНТ от содержания углеродных нанотрубок. В работе [160] было показано наличие корреляций между вязкостью расплава η , модулем сдвига G твердофазных микрокомпозитов и объемной степенью наполнения φ_n . Взаимосвязь η и G дает следующее уравнение:

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

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

Кроме того, увеличение вязкости расплава микрокомпозита можно оценить следующим образом (для $\varphi_n < 0,40$) [160]:

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

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

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

где E – модуль упругости, d_f – размерность структуры нанокомпозита.

В качестве меры вязкости расплава нанокомпозита η принята обратная величина показателя текучести расплава (ПТР). Как известно [53], этот параметр характеризует течения расплава термопласта сквозь капилляр, имеющего стандартный размер, при определенных давлении и температуре. Величина ПТР определяется как масса полимера, проходящего через капилляр в продолжение стандартного времени. Вязкость полимерного материала тем больше, чем меньше его ПТР. Графики рис. 5.8 наглядно показывают, что для нанокомпозитов ПП/УНТ уравнение

(5.3) некорректно как количественно, так и качественно, что выражается в более низких величинах η_n/η_m по сравнению с G_n/G_m и повышением G_n/G_m при наличии спада η_n/η_m по мере повышения W_n .

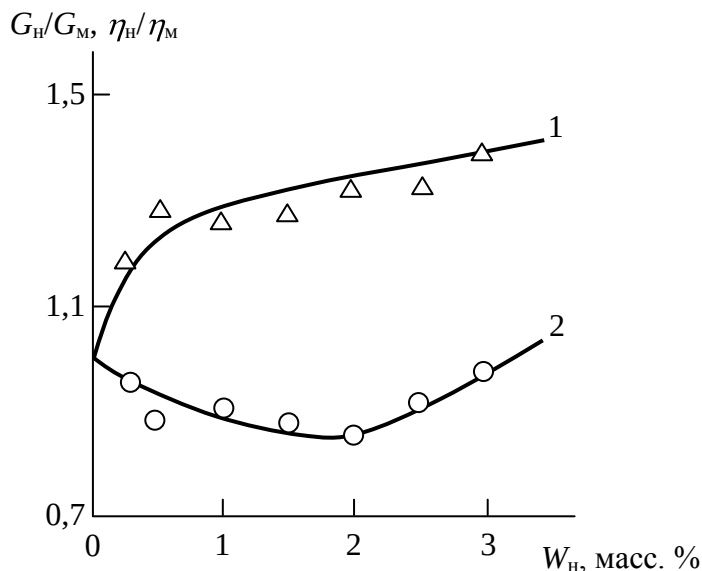


Рис. 5.8. Зависимости отношений модулей сдвига G_n/G_m (1) и вязкостей расплава η_n/η_m (2) нанокompозита G_n , η_n и матричного полимера G_m , η_m от массового содержания нанонаполнителя W_n для нанокompозитов ПП/УНТ.

Рис. 5.9 показывает соотношение показателей η_n/η_m и $(1+\varphi_n)$ для исследуемых нанокompозитов. Этот график также демонстрирует расхождение теории и эксперимента: наблюдается расхождение абсолютных величин η_n/η_m и $(1+\varphi_n)$ и повышению $(1+\varphi_n)$ соответствует снижение относительной вязкости расплава.

Таким образом, результаты рис. 5.8 и 5.9 демонстрируют, что корректные для полимерных микрокомпозитов уравнения (5.9) и (5.10) не выполняются для исследуемых нанокompозитов. Нижнюю границу вязкости расплава η_n , при наличии корректности уравнения (5.9) и использовании формулы Кернера для оценки модуля на сдвиг G , можно определить из формулы [160]:

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

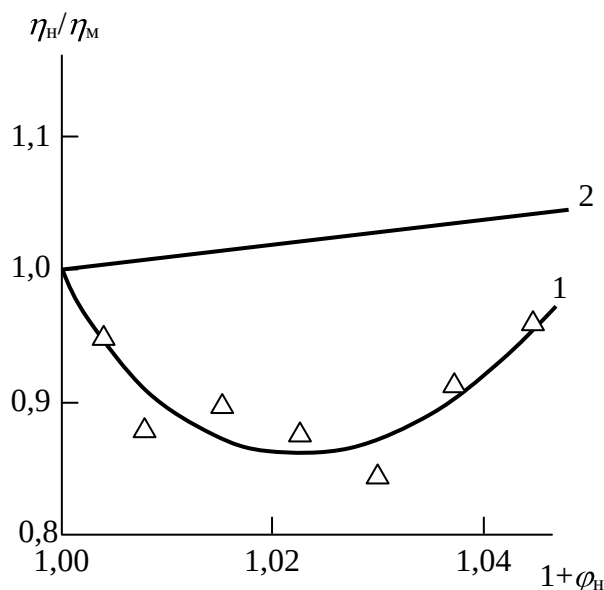


Рис. 5.9. Взаимосвязь соотношения вязкостей расплава ПП/УНТ и ПП $\eta_{\text{н}}/\eta_{\text{м}}$ от объемной концентрации нанотрубок ($1+\varphi_{\text{н}}$) для рассматриваемых нанокомпозитов. Отношение 1:1 показано прямой 2

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

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\eta_{\text{н}}}{\eta_{\text{м}}} = \frac{\text{ПТР}_{\text{м}}}{\text{ПТР}_{\text{н}}} = 1 + \frac{2,5\varphi_{\text{н}}}{1 - \varphi_{\text{н}}}, \quad (5.13)$$

где $\eta_{\text{отн}}$ – вязкость расплава для нанокомпозита, выраженная в относительных единицах, а $\text{ПТР}_{\text{м}}$ и $\text{ПТР}_{\text{н}}$ – величины ПТР для исходного полимера и наноматериала, соответственно.

Рис. 5.10 показывает зависимость $\text{ПТР}_{\text{н}}$ от массовой концентрации нанотрубок $W_{\text{н}}$ для рассматриваемых нанокомпозитов, определенную согласно формуле (5.13). Данные рис. 5.10 демонстрируют количественное несоответствие теории (кривая 1) и экспериментальных результатов (точки) [159]. В то время как формула (5.13) дает повышение вязкости расплава, которое характеризуется снижением ПТР при увеличении $W_{\text{н}}$, результаты эксперимента обнаруживают противоположную тенденцию ($\text{ПТР}_{\text{н}} > \text{ПТР}_{\text{м}}$).

Описанное выше расхождение делает необходимым использование принципиально другой модели для трактовки вязкости расплава в случае полимерных

наноккомпозитов. Одним из вариантов такой модели является фрактальный анализ, применение которого позволило получить соотношение для определения вязкости η фрактальной жидкости:

$$\varepsilon(l) \sim \varepsilon_0 l^{2-d'_f} \quad (5.14)$$

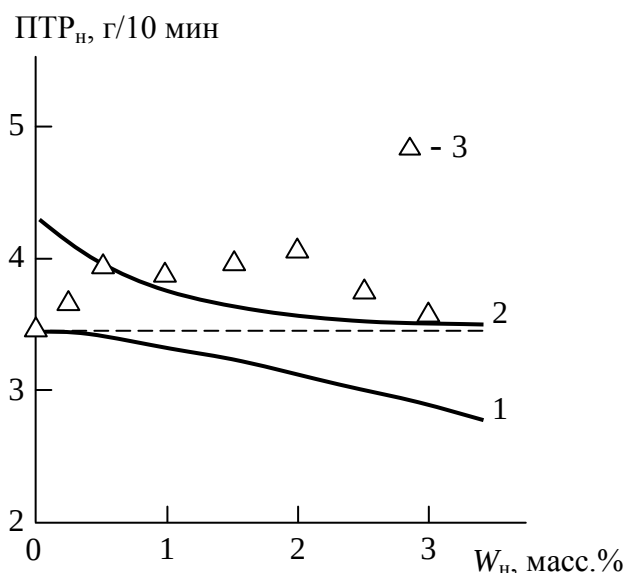


Рис. 5.10. Зависимость показателя текучести расплава ПТР_н от массовой концентрации углеродных нанотрубок W_n для исследуемых нанокомпозитов. Теоретический расчет по формуле (5.13) (1); по формуле (5.14) (2); результаты эксперимента (3)

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

Как было показано выше, сильно анизотропные УНТ формируют кольцеобразные структуры с радиусом R_n , который можно определить с помощью уравнения (3.1). Далее радиус R_n принимался в качестве l . Поскольку с полимером в контакт вступает поверхность углеродных нанотрубок, то ее размерность d_n была выбрана в качестве d'_f . Размерность d_n можно рассчитать в следующей последовательности. Значение удельной поверхности УНТ S_u оценивалась согласно уравнению (3.11), а затем размерность d_n рассчитывалась с помощью уравнения (3.19), расчет, согласно которому дает величину $d_n = 2,79$.

Как известно [6], макромолекулярная цепь полимерной матрицы не в состо-

янии «воспроизвести» высокую шероховатость поверхности углеродной нанотрубки и поэтому она «воспринимает» очень шероховатую поверхность как гладкую. Поэтому в дальнейшем будет приниматься эффективное значение d_n ($d_n^{эф}$), которое оценивается по формуле (3.20). Значение η в формуле (5.14), как и выше, определено как обратное значение ПТР_n , а постоянная η_0 приравнена к 1,1.

При указанных условиях и изменении знака пропорциональности на знак равенства в формуле (5.14) появляется возможность оценить теоретические величины ПТР_n . В этом случае радиус R_n выражается в мкм. Рис. 5.10 показывает сравнение полученных теоретически значений ПТР_n с экспериментальной кривой $\text{ПТР}_n(W_n)$. Это сравнение демонстрирует хорошее соответствие экспериментальных данных и предложенной модели.

Полученные результаты приводят к следующим выводам. При соблюдении рассмотренных выше условий повышение R_n определяет снижение вязкости расплава нанокомпозитов. Такое же воздействие оказывает увеличение d_n , т.е. усиление шероховатости поверхности углеродных нанотрубок согласно уравнению (3.20). Эти факторы, очень важные в случае углеродных нанотрубок, не учитываются в рамках континуальной модели вязкости расплава микрокомпозитов (уравнение 5.12).

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

5.4. Перспективы применения полимерных нанокомпозитов разных типов в качестве конструкционных материалов

В настоящее время можно выделить три основных типа нанонаполнителей для полимеров: дисперсные частицы, органоглина и углеродные нанотрубки. Получено достаточно большое число нанокомпозитов на основе самых разных полимеров с использованием указанных нанонаполнителей [6]. Но существует еще больше оптимистических ожиданий относительно возможностей получения высокомолекулярных полимерных нанокомпозитов, особенно в случае применения

УНТ. Эти надежды основаны на очень высоком модуле УНТ (до 2000 ГПа [100]) и теоретической трактовке нанокомпозитов в рамках многочисленных микромеханических моделей [3]. Указанные модели включают в расчет модуля упругости композитов соответствующий параметр для нанонаполнителя и предполагают взаимосвязь двух указанных характеристик. Однако, как отмечалось выше, в последнее время появились модели, которые не учитывают модуль упругости наполнителя: перколяционная [11] и фрактальная [13]. Кроме того, микромеханические модели не учитывают такие важные (и зачастую критические) для полимерных композитов параметры как уровень межфазной адгезии и степень агрегации исходных частиц наполнителя. Авторы работы [162] выполнили теоретический анализ перспектив применения указанных выше нанонаполнителей для создания конструкционных полимерных нанокомпозитов, в случае которых основным показателем эффективности является степень усиления.

В рамках модифицированной перколяционной модели степень усиления полимерных нанокомпозитов E_n/E_m можно описать уравнением (1.6). Отметим, что корректность трактовки межфазных областей в качестве армирующего элемента для нанокомпозитов была подтверждена экспериментально с помощью наноскопических методик на примере дисперсно-наполненных нанокомпозитов бутадиен-стирольный каучук/наношунгит: модуль упругости межфазных областей в этом случае всего на 20 % ниже соответствующего параметра для наношунгита, но в 6 раз выше модуля упругости полимерной матрицы [124]. В такой трактовке особую роль приобретает структура поверхности частиц (агрегатов частиц) нанонаполнителя, характеризующая ее фрактальной размерностью d_n , которая по существу определяет как относительную долю межфазных областей $\varphi_{мф}$ (уравнение (3.21)), так и степень усиления E_n/E_m (6):

$$\frac{E_n}{E_m} = 15 \left[1 - d - d_n^{1/1.7} \right], \quad (5.16)$$

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

Нетрудно видеть, что уравнения (3.21) и (5.16) предсказывают повышение

степени усиления по мере роста размерности d_n , которую можно определить теоретически согласно описанной в главе 5 методике (уравнения (3.3), (3.11) и (3.19)). Согласно, приведенным в главе 5 причинам в дальнейшем будет использована эффективная величина d_n ($d_n^{\text{эф}}$), определяемая по уравнению (3.20). По существу, указанная выше закономерность отражает известную зависимость удельной поверхности S_u от площади поперечного сечения адсорбируемых молекул σ [116]:

$$S_u \sim y^{\left(2-d_n^{\text{эф}}\right)/2} \quad (5.17)$$

Рассчитанные согласно уравнению (3.19) величины d_n и уравнениям (3.21) и (5.16) значения $d_n^{\text{эф}}$ приведены в табл. 5.1, из которой следует, что взаимосвязь этих размерностей хорошо описывается соотношением (3.20).

Как известно [13], частицы наполнителя микронных размеров в полимерных композитах формируют объемный каркас с размерностью D_k ($2 \leq D_k \leq 3$), который является аналогом фрактальной решетки, на которой формируется структура полимерной матрицы. Этот эффект приводит к изменению структуры указанной матрицы, характеризуемой ее фрактальной размерностью d_f , по сравнению со структурой матричного полимера. Параметры $\varphi_{\text{мф}}$ и D_k связаны между собой соотношением [13]:

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

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

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

Как известно [67], размерность любого реального фрактала не может превышать размерность объемлющего евклидова пространства. Следовательно, заменив в уравнении (5.18) величину $\varphi_{\text{мф}}$ на $c\varphi_n$ и полагая $D_k = d = 3$, можно оценить

максимальную степень наполнения $\varphi_n^{\max}$ для рассматриваемых типов нанонаполнителя. Эти значения $\varphi_n^{\max}$ также приведены в табл. 5.1. Для дисперсно-наполненных нанокомпозитов физически нереальная величина $\varphi_n^{\max} = 2,33$ ($\varphi_n < 1$) означает, что условие $D_k = 3$ для них недостижимо. Поскольку $\varphi_n^{\max}$ определяется уравнением [6]:

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

то это дает $\varphi_n^{\max} = 0,794$. Подстановка этого значения $\varphi_n^{\max}$ в уравнение (5.18) позволяет получить предельное максимальное значение $D_k = 1,33$. Иначе говоря, дисперсные наночастицы в полимерной матрице не могут образовать объемный ($D_k \geq 2$) каркас, а формируют более или менее разветвленные «цепочки» – эффект, хорошо известный для дисперсно-наполненных нанокомпозитов на основе каучуков (резин) [76]. Образование «цепочек» приводит к тому, что нанонаполнитель (любого типа) не изменяет структуру матричного полимера и фрактальная размерность d_f структуры нанокомпозита равна этому параметру для исходного матричного полимера [6].

И наконец, сочетание уравнений (1.5) и (1.6) позволяет оценить предельную степень усиления $(E_n/E_m)^{\max}$ при $\varphi_n = \varphi_n^{\max}$ для рассматриваемых типов нанонаполнителя. Значения $(E_n/E_m)^{\max}$, приведенные в табл. 5.1, демонстрируют, что максимально возможное для композитов вообще значение $(E_n/E_m)^{\max} = 12$ может быть достигнуто только для дисперсно-наполненных нанокомпозитов, а для других классов полимерных нанокомпозитов величина $(E_n/E_m)^{\max}$ существенно меньше 12 [162]. Эффекты, реализуемые при условии $\varphi_n > \varphi_n^{\max}$, легко проследить на примере органоглины, используя сочетание уравнений (1.5) и (5.18). Коэффициенты $c = 1,910$ и $0,955$ для эсфолиированной и интеркалированной органоглины, соответственно, получены из следующих соображений [6]. Если образуется «пачка» (тактоид) из двух пластин органоглины, то это означает, что вместо четырех межфазных слоев (по два на каждой пластинке или по одному на каждой ее стороне) формируется только два и коэффициент $c = 1,910$ в первом случае уменьша-

ется вдвое, при формировании тактоида из трех пластин – в три раза и так далее. Поскольку правая часть уравнения (5.18) является постоянной (при $D_k = 3$), то увеличение φ_n в его левой части означает снижение c ($u_{m\phi} = cu_n$) или, как следует из приведенного выше обсуждения, агрегацию пластин органоглины [6].

Таблица 5.1

Характеристики основных типов полимерных нанокомпозитов

Нанонаполнитель	d_n	$d_n^{\text{эф}}$, уравнение (3.21)	$d_n^{\text{эф}}$, уравнение (5.16)	u_n^{max}	E_n / E_m^{max}
Дисперсные наночастицы	2,60	2,20	2,23	2,33	12,0
Органоглина (эсфолиированная)	2,78	2,30	2,34	0,246	7,23
Органоглина (интеркалированная)	2,78	2,15	2,13	0,374	7,21
Углеродные нанотрубки	2,73	2,27	2,33	0,239	6,76

Далее рассмотрим влияние уровня анизотропии частиц нанонаполнителя на величину D_k . Указанный уровень можно определить как отношение L_q/D_q , где L_q – длина, D_q – диаметр (толщина в случае органоглины) частиц нанонаполнителя. На рис. 5.11 приведена зависимость D_k (L_q/D_q), из которой следует линейное увеличение D_k по мере роста уровня анизотропии частиц нанонаполнителя [162].

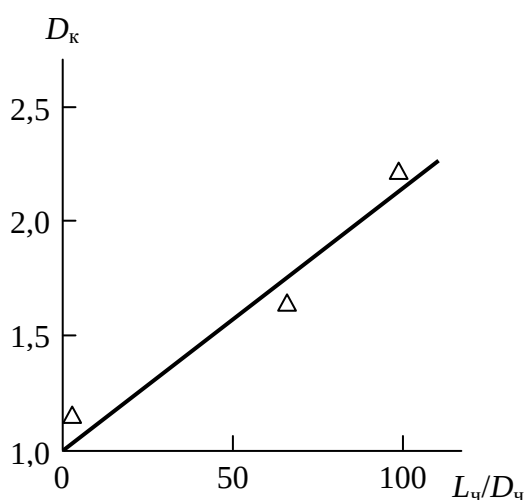


Рис. 5.11. Зависимость размерности каркаса частиц нанонаполнителя D_k от степени их анизотропии L_q/D_q

В заключение отметим, что применение различных методов диспергирования наночастиц (использование связующих агентов [74], смешения компонентов в электромагнитном поле [6], ультразвука [100] и т.п.) не изменяют приведенных выше оценок, поскольку в любом случае $D_k \leq d$. Как только D_k становится больше d , начинается увеличение плотности нанонаполнителя (его агрегация, см. уравнение (3.3)), поскольку он «не помещается» в трехмерном пространстве [163]. Этот эффект хорошо известен и подобен свертыванию крови [164] и формированию глобул в сшитых эпоксиполимерах [165].

Выводы к главе 5

Показана зависимость уровня межфазной адгезии и коэффициента теплового расширения от структуры УНТ в полимерной матрице нанокомпозитов.

Обнаружено, что существуют различные способы изменения структуры кольцеобразных формирований, образуемых углеродными нанотрубками. Предложена модель, которая дает возможность предсказать коэффициент теплового расширения полимерных нанокомпозитов достаточно точно.

В случае нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки на основе аморфно-кристаллических полимеров показано, что уровень молекулярной подвижности контролирует степень кристалличности. Фрактальная размерность фрагмента цепи, ограниченного двумя соседними нанокластерами, которая является характеристикой молекулярной подвижности, контролируется структурой поверхности углеродных нанотрубок.

Обнаружено, что разработанные для описания реологии микрокомпозитов модели не дают адекватной трактовки вязкости расплава для полимерных нанокомпозитов, наполненных углеродными нанотрубками. Корректное описание реологических свойств указанных нанокомпозитов можно получить в рамках фрактальной модели течения вязкой жидкости. Такой подход принципиально отличается от используемых при описании микрокомпозитов. Так, для нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки необходимо учитывать степень сворачивания нанотрубок в кольцеобразные структуры и эффективную и фрактальную

размерности их поверхности.

Приведенные результаты, показывают, что образование объемного каркаса частиц возможно только для анизотропных нанонаполнителей, а дисперсные частицы формируют цепочки, не изменяющие структуру полимерной матрицы по сравнению с матричным полимером. Обнаружено также, что для каждого типа нанонаполнителя существует предельная максимальная степень наполнения, определяющая в конечном итоге предельную максимальную степень усиления нанокомпозита. Указанные результаты позволяют сделать вывод о том, что наиболее эффективным для создания конструкционных полимерных нанокомпозитов является дисперсный нанонаполнитель.

Заключение

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

1. Теоретически и экспериментально показано, что углеродные нанотрубки (нановолокна), в процессе получения нанокомпозита формируют кольцеобразные структуры. Радиус кольцеобразных структур определяется геометрией углеродных нанотрубок (нановолокон) и критическим образом влияет на структуру и свойства нанокомпозита.
2. Обнаружено два вида агрегации углеродных нанотрубок: формирование их жгутов и кольцеобразных структур. Продемонстрировано, что формирование жгутов происходит только выше порога перколяции углеродных нанотрубок. Показано, что диспергирование углеродных нанотрубок с помощью ультразвука распространяется только на кольцеобразные структуры.
3. Экспериментально определена фрактальная размерность поверхности углеродных нанотрубок, продемонстрировавшая их высокую шероховатость на атомном уровне. В рамках фрактальной модели кристаллизации полимеров показано, что уровень молекулярной подвижности, определяемый структурой поверхности углеродных нанотрубок, контролирует степень кристалличности полимерной матрицы.
4. Получено обобщенное уравнение для определения степени усиления нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки, учитывающее уровень межфазной адгезии и молекулярные характеристики полимерной матрицы. Разработана скейлинговая модель, определяющая зависимость степени усиления от радиуса кольцеобразных структур.
5. В рамках теории дробных производных показано, что предел текучести нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки контролируется их модулем упругости и структурным состоянием полимерной матрицы, характеризуемым ее фрактальной размерностью. Продемонстрировано, что вязкость расплава нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки не зависит от содержания

нанонаполнителя и корректно описывается только в рамках фрактальной модели. Показано, что отношение микротвердости и предела текучести определяется только структурой нанокомпозита, а критерий Табора справедлив только для евклидовых твердых тел.

6. Обнаружено, что коэффициент теплового расширения исследуемых нанокомпозитов контролируется радиусом кольцеобразных структур и предложена методика его прогнозирования.
7. В рамках перколяционной и фрактальной моделей исследованы перспективы применения разных типов нанонаполнителя для создания конструкционных полимерных материалов.

Литература

1. Андриевский, Р.А. Наноматериалы: концепция и современные проблемы / Р.А.Андриевский // Российский химический журнал. – 2002. – Т.46. – №5. – С. 50-56.
2. Schaefer, D.W. How nano are nanocomposites? / D.W.Schaefer, R.S.Justice //Macromolecules. – 2007. – V. 40. – №24. – P. 8501-8523.
3. Ahmed, S. A review of particulate reinforcement theories for polymer composites / S.Ahmed, F.R.Jones // Journal of Materials Science. - 1990. – V.65. – №3-4. – P. 491-516.
4. Thostenson, E.T. Nanocomposites in context / E.T.Thostenson, Li.Chunyu, T.W.Chou //Composites Science and Technology. - 2005. - V.65. - №3-4.-P. 491-516.
5. Moniruzzaman, M. Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes / M.Moniruzzaman, K.I.Winey // Macromolecules. - 2006. - V.39. - №16. - P.5194-5205.
6. Микитаев, А.К. Полимерные нанокомпозиты: многообразие структурных форм и приложений / А.К.Микитаев, Г.В.Козлов, Г.Е.Заиков. – М.: Наука, 2009. – 278с.
7. Башоров, М.Т. Наноструктуры и свойства аморфных стеклообразных полимеров / М.Т.Башоров, Г.В.Козлов, А.К.Микитаев - М.: Изд-во РХТУ им. Д.В. Менделеева, 2010. - 269с.
8. Козлов, Г.В. Описание степени усиления нанокомпозитов полипропилен/углеродные нанотрубки в рамках микромеханических моделей / Г.В.Козлов, Л.Г.Гринева // Сборник статей IX Международной Научно-технической конференции «Материалы технологии XXI века». - Пенза. ПГУ: - 2011. - С. 12-14.
9. Bridge, B. Theoretical modeling of the critical volume fraction for percolation conductivity in fibre-loaded conductive polymer composites / B.Bridge // Journal of Materials Science. - 1989. - V.8 - №2. - P.102-103.
10. Ткаченко, Л.И. Композит полиацетилена одностенными углеродными нано-

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

- Иржак., А.Г.Рябенко, В.А.Лесничая, Г.И.Зверева., А.В.Крестинин // Высокомолекулярные соединения. - 2011. - Т. 53(А). - №6. - С. 897-905.
19. Kozlov, G.V. The experimental and theoretical estimation of interfacial layer thickness in elastomeric nanocomposites / G.V.Kozlov, Yu. G.Yanovskii, G. E.Zaikov // In book: Polymer Yearbook-2011.-Polymers, Composites and Nanocomposites/Ed. Zaikov G.E., Sirghie C., Kozlowski R.M. – New York: Nova Science Publishers.-Inc., 2011. – P.167-173.
 20. Яновский, Ю.Г., Фрактальное описание механизма усиления дисперсно-наполненных полимерных композитов / Ю.Г.Яновский, Г.В.Козлов, Ю.Н.Карнет // Механика композиционных материалов и конструкций. - 2011. - Т.17. - №2. - С. 203-208.
 21. Yanovskii, Yu. G. Fractal description of the reinforcement mechanism of disperse filled polymer composites / Yu. G.Yanovskii, G.V.Kozlov, Yu.N.Karnet // Nanomechanics Science and technology. - 2011. - V.2. - №2. - P.85-90.
 22. Козлов, Г.В. Фрактальная модель усиления эластомерных нанокомпозитов / Г.В.Козлов, А.И.Буря, Ю.С Липатов. // Механика композитных материалов. - 2006. - Т.42. - №6. - С. 797-802.
 23. Hentschel, H.G.E. Flory-type approximation for the fractal dimension of cluster-cluster aggregation / H.G.E.Hentschel, J.M.Deutch // Physical Review A. - 1984. - V.29. - №12. - P.1609-1611.
 24. Новиков, В.У. Фрактальный подход к межфазному слою в наполненных полимерах / В.У.Новиков, Г.В.Козлов, О.Ю.Бурьян // Механика композитных материалов. - 2000. - Т. 36. - №1. - С. 3-32.
 25. Mylvadanam, K. Chemical bonding in polyethylene-nanotube composites: a quantum mechanics prediction / K.Mylvadanam, L.C.Zhang // The Journal of Physical Chemistry B. - 2004. - V.108. - №17. - P.5217-5220.
 26. Zhang, X.-H. Toughening of cycloaliphatic epoxy resin by multiwalled carbon nanotubes / X.-H.Zhang, Z.H.Zhang, W.-J.Xu, F.-C.Chen, J.-R.Deng, X.Deng // Journal of Applied Polymer Science. - 2008. - V.110. - №3. - P.1351-1357.
 27. Liu L., Etika K.C., Liao K.-S., Hess L.A., Bergbreiter D.E., Grunlan J.C. Compari-

- son of covalently and nanocovalently functionalized carbon nanotubes in epoxy / L.Liu, K.C.Etika, K.-S.Liao, L.A Hess., D.E Bergbreiter., J.C.Grunlan// *Macromolecular Rapid Communications*. - 2009. - V.30. - №8. - P.627-632.
28. Hanemann, T. Polymer-nanoparticles composites: from synthesis to modern applications / T.Hanemann, D.V.Szabo // *Materials*. - 2010. - V.3. - №6. - P.3468-3517.
 29. Supova, M. Effect of nanofiller dispersion in polymer matrixes: a review / M.Supova, G.S.Maztynkova, K.Barabaszova // *Science of Advanced Materials*. - 2011. - V.3. - №1. - P.1-25.
 30. Paul, D.R. Polymer nanotechnology: nanocomposites / D.R.Paul, L.M.Robeson // *Polymer*. - 2008. - V.49. - №15. - P.3187-3204.
 31. Холлидей, Л. Тепловое расширение полимерных композиционных материалов / Л.Холлидей, Дж.Робинсон // *Промышленные полимерные композиционные материалы*/ Ред. М.М.Ричардсон. - Химия. - 1980. - С.241-283.
 32. Козлов, Г.В. Структура и свойства дисперсно-наполненных нанокомполитов фенилон/аэросил / Г.В.Козлов, Ю.Г.Яновский, А.И.Буря, З.Х.Афашагова // *Механика композиционных материалов и конструкций*. - 2007. - Т.13. - №4. - С.479-492.
 33. Tanaka, K. Polymer nano-adhesion promoted by enhanced surface mobility / K.Tanaka, T.Nagamura // *Mater. Intern. Conf. on Polymer and Advanced Materials. POLYMEX-2006*. Huatulco, Mexico, November 5-9, - 2006. Session 1. - P. 51.
 34. Яхьяева, Х.Ш. Молекулярная модель эффекта аутогезии / Х.Ш.Яхьяева, Г.В.Козлов, Г.М.Магомедов// *Сборник статей VI Международной научно-технической конференции «Математическое и компьютерное моделирование естественнонаучных и социальных проблем»*. Пенза. ПГУ: 2012. - С.136-139.
 35. Козлов, Г.В. Теоретическое описание эффекта наноадгезии в дисперсно-наполненных полимерных нанокомполитах: фрактальная модель / Г.В.Козлов, З.Х.Афашагова, А.И.Буря // *Нано - и микросистемная техника*. – 2008. – №3(92). – С. 45-48.
 36. Бучаченко, А.Л. Нанохимия – прямой путь к высоким технологиям нового

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

- D.Luo, W.-X.Wang, Y.Takao // *Polymer Composites*. - 2007. - V.28. - №5. - P.688-695.
46. Cadek, M. Reinforcement of polymers with carbon nanotubes: the role of nanotube surface area / M.Cadek, J.N.Coleman, K.P.Ryan, V.Nicolosi, G.Bister, A.Forseca, J.B.Nagy, K.Szostak, F.Beguin, W.J.Blau // *Nano Letters*. - 2004. - V.4. - №2. - P.353-356.
 47. Маламатов, А.Х. Влияние молекулярных характеристик матрицы на степень усиления полимерных нанокомпозитов / А.Х.Маламатов // Сборник статей Международной научно- технической конференции «Композиционные строительные материалы. Теория и практика». Пенза, ПГУ: 2006. - С.143-145.
 48. Wu, S. Chain structure and entanglement / S.Wu // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. - 1989. - V.24. - №4. - P.723-741.
 49. Будтов, В.П. Физическая химия растворов полимеров / В.П.Будтов - СПб.: Химия, 1992. - 384с.
 50. Афашагова, З.Х. Прогнозирование степени усиления дисперсно наполненных полимерных нанокомпозитов / З.Х.Афашагова, Г.В.Козлов, А.И.Буря, А.К.Микитаев // *Материаловедение*. – 2007 - №9. - С.10-13.
 51. Chen, J.-S. Study of the interlayer expansion mechanism and thermal-mechanical properties of surface-initiated epoxy nanocomposites/ J.-S.Chen, M.D.Poliks, C.K.Ober, Y.Zhang, U. Wiesner, E.Giannelis // *Polymer*. - 2002. - V.43. - №14, P.4895-4904.
 52. Козлов Г.В. Структура аморфного состояния полимеров / Г.В.Козлов, Е.Н.Овчаренко, А.К.Микитаев. - М.: Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2009. - 392с.
 53. Калинин Э.Л., Саковцева М.Б. Свойства и переработка термопластов / Э.Л.Калинин, М.Б.Саковцева. - Л.: Химия, 1983. - 288с.
 54. Aharoni, S.M. Correlation between chain parameters and failure characteristics of polymers below their glass transition temperature / S.M.Aharoni // *Macromolecules*. - 1985. - V.18. - №12. - P.2624-2630.
 55. Aharoni, S.M. On entanglements of flexible and rodlike polymers / S.M.Aharoni //

- Macromolecules. - 1983. - V.16. - №9. - P.1722-1728.
56. Puglia, D. Analysis of the cure reaction of carbon nanotubes/epoxy resin composites through thermal analysis and Raman spectroscopy / D.Puglia, L.Valentini, L.M.Kenny // Journal of Applied Polymer Science. - 2006. - V.102. - №6. - P.5248-5254.
 57. Xie, H. Cure kinetics of carbon nanotubes/tetrafunctional epoxy nanocomposites by isothermal differential scanning calorimetry / H.Xie, B.Liu, Z.Yuan, J.Shen, R.Cheng // Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. - 2004. - V.42. - №20. - P.3701-3712.
 58. Zhuang, G.S. Pseudoreinforcement effect of multiwalled carbon nanotubes in epoxy matrix composites / G.S.Zhuang, G.X.Sui, Z.S.Sun, R.Yang // Journal of Applied Polymer Science. - 2006. - V.102. - №4. - P.3664-3672.
 59. Tao, K. Effects of carbon nanotube fillers on the curing processes of epoxy resin-based composites / K.Tao, S.Yang, J.C.Grunlan, Y.-S.Kim, B.Dang, Y.Deng., R.L.Thomas, B.L.Wilson, X.Wei // Journal of Applied Polymer Science. - 2006. - V.102. - №6. - P.5248-5254.
 60. Раков, Э.Г. Получение тонких углеродных нанотрубок каталитическим пиролизом на носителе / Э.Г.Раков // Успехи химии. - 2007. - Т.76. - №1. - С.3-19.
 61. Иванова, В.С. Синергетика и фракталы. Универсальность механического поведения материалов / В.С.Иванова, И.Р.Кузеев, М.М.Закирничная - Уфа: изд-во УГНТУ, 1998. - 366с.
 62. Магомедов, Г.М. Синтез, структура и свойства сетчатых полимеров и нанокompозитов на их основе / Г.М.Магомедов, Г.В.Козлов. – М.: Академия Естествознания, 2010. – 464 с.
 63. Kozlov, G.V. Influence of feedback in the structure of carbon plastics on their properties / G.V.Kozlov, A.I.Burya, G.E.Zaikov // Journal of Applied Polymer Science. - 2006. - V.100. - №4. - P.2817-2820.
 64. Kozlov, G.V. Influence of feedback in the structure of carbon plastics on their properties / G.V.Kozlov, A.I.Burya, G.E.Zaikov // Journal of the Balkan Tribological Association. - 2007. - V.13. - №1. - P.61-66.

65. Буря, А.И. Формирование структуры углепластиков в электромагнитном поле: синергетика и фрактальный анализ / А.И.Буря, Г.В.Козлов // Вопросы химии и химической технологии. - 2005. - №3. - С.106-112.
66. Kozlov, G.V. Formation synergetics of structure of nanocomposites filled by carbon nanotubes / G.V.Kozlov, A.I.Burya, G.E.Zaikov // Journal of the Balkan Tribological Association. - 2007. - V.13. - №4. - P.475-479.
67. Федер, Е. Фракталы. Е.Федер – М.: Мир.- 1991 – 248 с.
68. Кузеев, И.Р. Сложные системы в природе и технике / И.Р.Кузеев, Г.Х.Самигуллин, Д.В.Куликов, М.М.Закирничная - Уфа: изд-во УГНТУ, 1997. - 225с.
69. Kozlov, G.V. Synergetics and fractal analysis of polymer composites filled with short fibers / Kozlov, G.V., Yanovskii Yu. G., Zaikov G.E. New York, Nova Science Publishers, 2011. - 223p.
70. Козлов, Г.В. Фрактальные оценки механизма усиления полимерных композитов углеродными нанотрубками / Г.В.Козлов, А.И.Буря, Ю.Г.Яновский, Ю.С.Липатов // Механика композиционных материалов и конструкций.- 2007. - Т.13. - №3. - С.331-340.
71. Sheng, N. Multiscale micromechanical modeling of polymer/clay nanocomposites and the effective clay particle / N.Sheng, M.C.Boyce, D.M.Parks, G. C.Rutledge, J.I.Abes, R.E.Chen // Polymer. - 2003. - V.44. - №18. - P.5323-5339.
72. Yoon, P.J. Polycarbonate nanocomposites. Part 1. Effect of organoclay structure on morphology and properties / P.J.Yoon, D.L.Hunter, D.R Paul. // Polymer. - 2003. - V.44. - №18. - P.5323-5339.
73. Яновский, Ю.Г. Тепловое расширение полимерных композитов, наполненных углеродными нанотрубками / Ю.Г.Яновский, Г.В.Козлов, А.И.Буря, Ю.С.Липатов // Физическая мезомеханика. - 2007. - Т.10. - №6. - С.63-67.
74. Khabashesku, V.N. Confined tubular carbon nanostructures for nanoreactors and synths / V.N.Khabashesku, E.V.Barrera, R.F.M.Lobo // Current Research on Nanotechnology. - 2007. - v.1. - №2. - p.165-182.
75. Козлов, Г.В. Влияние степени диспергирования нанотрубок на уровень меж-

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

- А.Х.Маламатов, Г.В.Козлов, М.А.Микитаев. - М.: Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2006. - 240 с.
86. Козлов, Г.В. Фрактальная геометрия цени и деформируемость аморфных стеклообразных полимеров / Г.В.Козлов, В.Д.Сердюк, И.В.Долбин // Материаловедение. - 2000. - № 12. - С.2-5
 87. Пфейфер П. Взаимодействие фракталов с фракталами: адсорбция полистирола на пористой поверхности Al_2O_3 . / П.Пфейфер // Фракталы в физике. Ред. Пьетронеро Л., Тозатти Э.М.: Мир, 1988. – С.72-81.
 88. Баланкин А.С. Синергетика деформируемого тела / А.С.Баланкин. - М.: Изд-во Министерство обороны СССР, 1991.- 404с.
 89. Кауш Г. Разрушение полимеров / Кауш Г. - М.: Мир, 1981.- 440с.
 90. Козлов Г.В., Сандитов Д.С. Анггармонические эффекты и физико-механические свойства полимеров / Г.В.Козлов, Д.С.Сандитов. - Новосибирск: Наука, 1994. - 261с.
 91. Абалыева, В.В. Композитные материалы на основе полианилина и многостенных углеродных нанотрубок. Морфология и электрохимическое поведение / В.В.Абалыева, В.Р.Богатыренко, И.В.Аношкин, О.Н.Ефимов // Высокомолекулярные соединения. - 2010. - Т.52(Б). - №4. - С.724-735.
 92. Коренькова, С.Ф. К вопросу о фрактальной размерности нанотехнологического сырья / С.Ф.Коренькова, Ю.В.Сидаренко // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. - 2010. - №3. - С.26-32.
 93. Иванчев, С.С. Наноструктуры в полимерных системах / Иванчев С.С., Озерин А.Н. // Высокомолекулярные соединения. - 2006. - Т.48(Б). - №8. - С.1531-1544.
 94. Ашрапов, А.Х. Исследование поливинилхлоридных композиций с углеродными нанотрубками / А.Х.Ашрапов, Л.А.Абдрахманова, Р.К.Низамов, В.Г.Хозин // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. - 2011. - 33. - С.13-24.
 95. Смирнов, В.А. Размерные эффекты и топологические особенности наномодифицированных композитов / В.А.Смирнов, Е.В.Королев, А.И.Альбакасов // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет журнал. - 2011. - 34.-

C.17-27.

96. Эстрин, Я.И. Свойства нанокомпозитов на основе сшитого эластомерного полиуретана и ультрамалых добавок однослойных углеродных нанотрубок / Я.И.Эстрин, Э.Р.Бадамшина, А.А.Грищук, Г.С.Кулагина, В.А.Лесничая, Ю.А.Ольхов, А.Г.Рябенко, С.Н.Сульянов // Высокомолярные соединения.- 2012. - Т.54(А). - №4. - С.568-577.
97. Li, X. Epoxynanocomposites coreinforced by two dimensionally different nanoscale particles / X.Li, Z.Y.Zhan, G.R.Reng, W.K.Wang //Высокомолярные соединения. - 2011. - Т.53(Б). - №11. - С.2022-2027.
98. Бокшицкий, М.Н. Длительная прочность полимеров / М.Н.Бокшицкий. - М.: Химия, 1978.- 308с.
99. Жирикова, З.М. Геометрия углеродных нанотрубок в полимерных нанокомпозитах / З.М.Жирикова, Г.В.Козлов, В.З.Алоев, А.К.Микитаев. Материалы VII Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы. - Нальчик, КБГУ. – 2011. - с.77-81.
100. Ryabenko A.G. Strength problems of composites with single-wall carbon nanotubes and ways to solve them / Ryabenko A.G. - Proceeding of International Conference «Deformation and Fracture of Materials and Nanomaterials». Moscow: 2007. - P.411-412.
101. Zhirikova Z.M., Aloev V.Z., Kozlov G.V., Zaikov G.E. Carbon nanotubes and reinforcement degree of polymer nanocomposites/ Z.M.Zhirikova, V.Z.Aloev, G.V.Kozlov, G.E. Zaikov // «The Problems of Nanochemistry for the creation of New Materials»/ Ed. Lipatov A.M., Kodolov V.I., Kubica S., Zaikov G.E. - Torun, REKPOL. - 2012. - P.37-43.
102. Козлов, Г.В. Усиление полимер-полимерных композитов / Г.В.Козлов, Л.О.Шоранова, А.К.Микитаев. Сборник статей VI Международной научно-технической конференции «Проблемы исследования и проектирования машин». - Пенза: ПГУ: 2010. - С. 96.
103. Brady, L.M. Fractal growth of copper electrodeposits / L.M.Brady, R.C.Ball // Nature. - 1984. - V.309. - №5965. - P.225-229.

104. Шогенов, В.Н. Фрактальные кластеры в физико-химии полимеров / В.Н.Шогенов, Г.В.Козлов. - Нальчик: Полиграф-сервис и Т. - 2002. - 268с.
105. Meakin, P. Diffusion limited aggregation on two-dimensional percolation clusters / P.Meakin// Physical Review B - 1984. - V.29. - №8. - P.4327-4330.
106. Meakin, P. Effect cluster trajectories on cluster-cluster aggregation: A comparison of linear and Brownian trajectories in two and three-dimensional simulations / Meakin P. // Physical Review A - 1984. - V.29. - №2. - P.997-999.
107. Matsushita, M. Generalization and the fractal dimensionality. Of diffusion-limited aggregation / M.Matsushita, K.Honda, H.Toyoki, Y.Hayakawa, H.Kondo // Physical Society of Japan. - 1986. - V.55. - №5. - P.2618-2626.
108. Pfeifer, P. Scaling behavior of surface irregularity in the molecular domain: from adsorption studies to fractal catalysts / P.Pfeifer, D.Avnir, D.Farin // Journal of Statistical Physics. - 1984. - V.36. - №5/6. - P.699-716.
109. Van Damme, H. Monolayer adsorption of fractal surfaces: a simple two-dimensional simulation/ H.Van Damme, P.Levitz, F.Bergaya, J.F.Alcover, L.Gatineau, J.J.Fripiat // The Journal of Chemical Physics - 1986. - V.85. - №1. - P.616-625.
110. Козлов, Г.В. Структурный анализ реакционной способности саж/ Г.В.Козлов, Г.Б.Шустов // Химическая технология. - 2006. - №1. - С.24-26.
111. Козлов, Г.В. Экспериментальная оценка фрактальной размерности поверхности наполнителя в дисперсно-наполненных полимерных композитах/ Г.В.Козлов, Ю.Г.Яновский, А.К.Микитаев // Поверхность.- 1999. - №8. - С.43-46.
112. Hansen,J.P. Fractal pore space and rock permeability implications/ J.P.Hansen, A.T.Skjeitorp // Physical Review B - B. - 1988. - V.38. - №4. - P.2635-3638.
113. Zhirikova, Z.M. The structure of carbon nanotubes surface: fractal analysis/ Z.M.Zhirikova, G.V.Kozlov, V.Z.Aloev, G.E.Zaikov. - Nanostructured Polymers and Nanochemistry. Research Progress. Torun, REKPOL: 2012. - P.52-59.
114. Встовский, Г.В. Мультифрактальный анализ особенностей разрушения приповерхностных слоев молибдена / Г.В.Встовский, Л.Г.Колмаков, В.Ф Терен-

- тьев.// Металлы. - 1993. - №4. - С.164-178.
115. Берштейн, В.А. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров / В.А.Берштейн, В.М.Егоров - Л.: Химия: 1990, 256с.
 116. Farin, D. Applications and limitations of boundary line fractal analysis of irregular surfaces: proteins, aggregates and porous materials / D.Farin, S.Peleg, D.Yavin, D.Avnir // *Langmuir*. - 1985. - V.1. - №4. - P. 399-407.
 117. Pfeifer, P. Fractal dimension as working tool for surface – roughness problems / P.Pfeifer // *Applied Surface Science*. - 1984. - V.18. - №1. - P. 146-164.
 118. Козлов, Г.В. Синергетика формирования структуры и свойства нанокомпози- тов полипропилен/углеродные нанотрубки / Г.В.Козлов, З.М. Жирикова, В.З.Алоев // *Нанотехнологии: наука и производство*. - 2011. - №6(15). - С. 50-56.
 119. Kozlov, G.V. Structure formation sinergetics and properties of polypropyl- ene/carbon nanotubes nanocomposites / G.V.Kozlov, G.E.Zaikov // *Chemistry and Chemical Technology*. - 2012. - V.6. - №2. - P. 179-182.
 120. Тугов, И.И. Модуль упругости дисперсно-наполненных композитов / И.И.Тугов, А.Ю.Шаулов // *Высокомолекулярные соединения* - 1990. - Т. 32(Б). - №7. - С. 527-529.
 121. Чуков, Н.А. Исследование механических свойств нанокомпози- тов полипропилен/многослойные углеродные нановолокна / Н.А.Чуков, Г.О.Молоканов, Б.Ж.Джангуразов, Г.М.Данилова-Волковская, С.Ю.Хаширова, А.К.Микитаев. - Материалы II Международной научно-практической конференции «Нано- структуры в полимерах и полимерные нанокомпози- ты». - Нальчик, КБГУ: 2009. - С. 147-150.
 122. Жирикова, З.М. Нанокомпозит полимер/углеродные нанотрубки: прогнози- рование степени усиления / З.М.Жирикова, Г.В.Козлов, В.З.Алоев // *Наноин- дустрия*. - 2012. - №3. - С. 38-41.
 123. Koiwai, A. Scaling law for elastic modulus in filler-reinforced composite materi- als/ A.Koiwai, M.Kawasumi, S.Hyodo, T.Motoniro, S.Noda, O.Kamigaito *Materials ofInternational Symposium «Benibana» Yamagata, Japan*. - 1990. - P. 105-110.

124. Козлов, Г.В. Геометрия углеродных нанотрубок в среде полимерных композитных матриц / Г.В.Козлов, Ю.Г.Яновский, З.М.Жирикова, В.З.Алоев, Ю.Н.Карнет // Механика композиционных материалов и конструкций.- 2012. - Т.18. - №1. - С. 131-153.
125. Жирикова, З.М. Возможность реализации потенциала углеродных нанотрубок в полимерных нанокompозитах / З.М.Жирикова, Г.В.Козлов, В.З.Алоев // Труды Международного междисциплинарного симпозиума «Физика поверхностных явлений, межфазных- границ и фазовые переходы». - Ростов-на-Дону, Изд-во СКНЦ ВШ ЮФУ. АПСН: 2012, С. 72-74.
126. Жирикова, З.М. Усиление эпоксиполимеров малыми содержаниями углеродных нанотрубок / З.М.Жирикова, Г.В.Козлов, Х.Ш.Яхьяева, В.З.Алоев Материалы 32-й Международной конференции «Композиционные материалы в промышленности». Ялта, 4-8 июля: 2012. - С. 203-205.
127. Kozlov, G.V. Polymer as natural nanocomposites: the missing opportunities / G.V.Kozlov, G.E.Zaikov // Recent Patents on Chemical Engineering. - 2011.-V.4.- №1.- P.53-77.
128. Жирикова, З.М. Механизм усиления нанокompозитов полипропилен/углеродные нанотрубки на надсегментальном уровне / З.М.Жирикова, В.З.Алоев, Г.В.Козлов // Сборник научных трудов Международной научно-практической конференции «Наука сегодня: теоретические аспекты и практика применения» - Тамбов, Изд-во «Бизнес – наука – общество»: 2011. - С. 65-67.
129. Жирикова, З.М. Прогнозирование усиления нанокompозитов полидиметилсилоксан/углеродные нанотрубки / З.М.Жирикова, Г.В.Козлов, В.З.Алоев // Сборник статей XI Международной научно - технической конференции «Эффективные строительные конструкции. Теория и практика». - Пенза, ПГУ: 2011. - С. 46-48.
130. Mandelbrot, B.B. The Fractal Geometry of Nature / B.B.Mandelbrot // San-Francisco: Freeman and Company. - 1982. - 459 p.
131. Oldham, K. Fractional Calculus / K.Oldham, J.Spanier // London, New York: Ac-

- ademic Press - 1973. - 412 p.
132. Самко, С.Г. Интегралы и производные дробного порядка и некоторые их приложения / С.Г.Самко, А.А.Килбас, О.И.Маричев // Минск: Наука и техника. - 1987. - 688с.
 133. Нигматуллин, Р.Р. Дробный интеграл и его физическая интерпретация / Р.Р.Нигматуллин // Теоретическая физика. - 1992. - Т.90. - №3. - С. 354-367.
 134. Brown, N. The relationship between yield point and modulus for glassy polymers / N.Brown // Materials Science and Engineering. - 1971. -V.8. - №1. - P. 69-73.
 135. Микитаев, А.К. Фрактальная механика полимерных материалов / А.К.Микитаев, Г.В.Козлов // Нальчик: Изд-во КБГУ: 2008. - 312с.
 136. Алоев, В.З. Физика ориентационных явлений в полимерных материалах / В.З.Алоев, Г.В.Козлов // Нальчик: Полиграфсервис и Т: 2000. - 288с.
 137. Мейланов, Р.П. К теории фильтрации в пористых средах с фрактальной структурой / Р.П.Мейланов // Письма в ЖТФ. - 1996. - Т.22. - №23. - С. 40-42.
 138. Кехарсаева, Э.Р. Модель деформационно-прочностных характеристик хлорсодержащих полиэфиров на основе производных дробного порядка / Э.Р.Кехарсаева, А.К.Микитаев, Т.С.Алероев // Пластические массы. - 2001. - №3. - С. 35.
 139. Adams, G.W. Latent energy of deformation of amorphous polymers / G.W.Adams, R.J.Farris //1. Deformation calorimetry. Polymer. - 1989. - V.30. - №10. - P. 1824-1828.
 140. Козлов, Г.В. Фрактальный анализ процесса газопереноса в полимерах / Г.В.Козлов, Г.Е.Заиков, А.К.Микитаев // М.: Наука. - 2009. - 199с.
 141. Козлов, Г.В. Моделирование текучести экструдатов полимеризационно-наполненных композиций на основе производных дробного порядка / Г.В.Козлов, В.З.Алоев, Ю.Г.Яновский // Инженерная физика. - 2003. - №3. - С. 31-33.
 142. Бакнелл, К.Б. Ударопрочные пластики / К.Б.Бакнелл // Л.: Химия. - 1981. - 328с.
 143. Козлов, Г.В. Структурная модель ударной вязкости дисперсно-наполненных

- полимерных нанокомпозитов / Г.В.Козлов, R.D.K.Misra, З.Х.Афашагова // Нанотехника. - 2009. - №2(18). - С. 71-74.
144. Belta-Calleja, F.J. Microhardness and surface free energy in linear polyethylene: the role of entanglements / F.J.,Belta-Calleja, C.Santa Cruz, R.K.Bayer, H.G.Kilian // Colloid and Polymer Science. - 1990. - V.268. - №5. - P.440-446.
 145. Perry, A.J. The microhardness of composite materials / A.J.Perry, D.J.Rowcliffe // Journal of Materials Science Letters - 1973. - V.8. - №3. - P.904-907.
 146. Kohlstedt, D.L. The temperature dependence of microhardness of the transition metal carbides / D.L.Kohlstedt // Journal of Materials Science. - 1973. - V.8. - №6. - P.777-786.
 147. Жирикова, З.М. Структурный анализ микротвердости полимерных нанокомпозитов, наполненных углеродными нанотрубками и нановолокнами / З.М.Жирикова, Г.В.Козлов, В.З.Алоев // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. - 2012. - Т.9. - №1. - С.82-85.
 148. Афашагова, З.Х. Теоретическая оценка микротвердости дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитов / З.Х.Афашагова, Г.В.Козлов, А.И.Буря, Г.Е.Заиков // Теоретические основы химической технологии. - 2007. - Т.41. - №6. - С.699-702.
 149. Suwanprateeb, J. Calcium carbonate filled polyethylene: correlation of hardness and yield stress / J.Suwanprateeb // Composites Part A: - 2000. - V.31. - №3. - P.353-359.
 150. Джангуразов, Б.Ж. Структурный анализ микротвердости нанокомпозитов полимер/органоглина / Б.Ж.Джангуразов, Г.В.Козлов, А.Х.Маламатов, А.К.Микитаев // Вопросы материаловедения. - 2010. - №2(62). - С.40-44.
 151. Бартенев, Г.М. Физика полимеров/ Г.М.Бартенев, С.Я.Френкель // Л.: Химия. - 1990. - 432с.
 152. Заиков, Г.Е. Структурная релаксация в нанокомпозитах полипропилен/углеродныенанотрубки / Г.Е.Заиков, Т.Р.Дебердеев, Н.В.Улитин, О.В.Стойнов, З.М.Жирикова, Г.В.Козлов, В.З.Алоев // Вестник КНИТУ. - 2012. - №5 - С.64-67.

153. Соломко, В.П. Наполненные кристаллизующиеся полимеры / В.П. Соломко
Киев: Наукова Думка. - 1980. - 264с.
154. Deshane, C. On the fracture characteristics of impact tested high density polyethylene-calcium carbonate nanocomposites / C.Deshane, Q.Yan, R.D.K.Misra // Materials Science and Engineering. - 2007. - V.452-453A. - №3. - P.522-601.
155. Долбин, И.В. Кинетика кристаллизации полимерной матрицы углепластиков: фрактальная трактовка / И.В.Долбин, А.И.Буря, Г.В.Козлов // Композиционные материалы. - 2008. - Т.2. - №1. - С.3-7.
156. Жирикова, З.М. Кинетика кристаллизации нанокомполитов полипропилен – углеродные нанотрубки: фрактальная модель / З.М.Жирикова, Г.В.Козлов, В.З.Алоев // Наноинжинерия - 2012. - 33(9). - С.19-22.
157. Вундерлих, Б. Физика макромолекул. Т.2. Зарождение, рост и отжиг кристаллов / Б.Вундерлих М.: Мир. - 1979. - 574с.
158. Афашагова З.Х., Козлов Г.В., Маламатов А.Х. Кинетика кристаллизации нанокомполитов полиэтилен/карбонат кальция: фрактальная модель / З.Х.Афашагова, Г.В.Козлов, А.Х.Маламатов // Нанотехнологии: наука и производство. - 2009. - №1(2). - С.40-44.
159. Жирикова, З.М. Фрактальная модель вязкости расплава нанокомполитов полипропилен – углеродные нанотрубки / З.М.Жирикова, Г.В.Козлов, В.З.Алоев // Теплофизика высоких температур. - 2012. - Т.50. - №6. - С.785-789.
160. Mills, N.J. The rheology of polymers / N.J.Mills // Journal of Applied Polymer Science. - 1971. - V.15. - №1. - P.2791-2805.
161. Гольдштейн, Р.В. Течение фрактально-битого льда / Р.В.Гольдштейн, А.Б.Мосолов // Доклады АН. - 1992. - Т.324. - №3. - С. 576-581.
162. Козлов, Г.В. Перспективы применения полимерных нанокомполитов разных типов в качестве конструкционных материалов / Г.В.Козлов, З.М.Жирикова, В.З.Алоев //Нанотехнологии: наука и производство. - 2011. - №6(15). - С.57-62.
163. Баланкин, А.С. Фрактальная кинетика самоорганизации диссипативных

- структур в процессе механического легирования в атриторах / А.С.Баланкин, В.С.Иванова, А.А.Колесников, Е.Е.Савицкая // Письма В ЖТФ. - 1991. - Т.17. - №14. - С.27-30.
164. Гроссберг, А.Ю. Физика в мире полимеров / А.Ю.Гроссберг, А.Р.Хохлов // М.: Наука. - 1989. - 208с.
165. Козлов, Г.В. Кинетика формирования диссипативных макроструктур в процессе отверждения сетчатых полимеров / Г.В.Козлов, М.В.Бурмистер, В.А.Коренько, Г.Е.Заиков // Вопросы химии и химической технологии. - 2002. - №6. - С.77-81.