

На правах рукописи

Ризванова Патимат Гаджиевна

Влияние агрегации нанонаполнителя и межфазных областей на свойства дисперсно-наполненных полимерных композитов

Специальность 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Нальчик – 2021

Работа выполнена на кафедре физики и методики преподавания федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Дагестанский государственный педагогический университет» (г. Махачкала)

**Научный
руководитель:**

Магомедов Гасан Мусаевич
доктор физико-математических наук, профессор

**Официальные
оппоненты:**

Озерин Александр Никифорович
доктор физико-математических наук, профессор, чл. корр. РАН
главный научный сотрудник лаборатории структуры полимерных материалов ФГБУН «Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова» РАН
Ахриев Алихан Султанович
кандидат физико-математических наук, доцент зав. кафедрой «Теоретическая физика» ФГБОУ ВО «Ингушский государственный университет»

Ведущая организация:

федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова» Российской академии наук (г. Москва)

Защита диссертации состоится «19» мая 2021 года в 13.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.076.09 при ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова» по адресу: 360004, КБР, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173, главный корпус, ауд. 203.

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

Отзывы на автореферат просим направлять по адресу: 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173, КБГУ, ученому секретарю диссертационного совета Д 212.076.09 (e-mail: i_dolbin@mail.ru)

Автореферат разослан «___» апреля 2021 года

Ученый секретарь
диссертационного совета, к.х.н.

Долбин Игорь Викторович

Общая характеристика работы

Актуальность работы. Одним из базовых направлений разработки перспективных полимерных материалов в настоящее время является создание полимерных нанокомпозитов, наполненных наночастицами разных типов. В качестве таких наноуполнителей в последнее время привлекают особое внимание глобулярный углерод и фуллерены, которые являются нульмерной аллотропической формой графена. За последние несколько лет появилось значительное число работ, посвященных таким дисперсно-наполненным нанокомпозитам на базе разных полимеров. Однако такие работы в основном имеют технологический характер, что не позволяет выполнить адекватное теоретическое описание их свойств и прогнозирование их перспектив. Как известно, наиболее сильно влияющими явлениями в полимерных композитах вообще и нанокомпозитах в частности являются эффекты агрегации исходных частиц наполнителя и межфазные эффекты на границе раздела полимерная матрица – наполнитель, которые взаимосвязаны и в конечном счете определяют свойства этих структурно-сложных материалов. Ситуация осложняется тем, что все основные компоненты полимерных нанокомпозитов являются фрактальными объектами, что делает физически некорректным применение для их описания представлений евклидовой геометрии. Поэтому теоретическое описание и моделирование явления агрегации (и, следовательно, поиск способов ее подавления) и межфазных эффектов с привлечением современных физических и математических концепций является актуальным, научно значимым и представляет большой практический интерес.

Цель работы заключалась в теоретической трактовке эффектов агрегации наночастиц исходного наполнителя и межфазных взаимодействий полимерная матрица – наноуполнитель для двух наиболее перспективных дисперсных (нульмерных) наноуполнителей (глобулярного нанокремнезема и фуллеренов) и разработке способов подавления агрегации и улучшения межфазной адгезии, что позволит создавать полимерные дисперсно-наполненные нанокомпозиты с высокими эксплуатационными характери-

стиками.

Основные задачи работы заключались в следующем:

- 1) Исследование процессов агрегации исходных частиц нанонаполнителя и поиск способов ее подавления в рамках фрактального анализа и моделей необратимой агрегации.
- 2) Моделирование механизма формирования и свойств межфазных областей в дисперсно-наполненных полимерных нанокompозитах.
- 3) Определение реального модуля упругости нанонаполнителя в полимерной матрице и факторов, его контролирующих.
- 4) Выяснение зависимости конечных свойств нанокompозитов от характеристик исходных частиц нанонаполнителя.

Научная новизна

Повышение агрегативной устойчивости дисперсных наночастиц, которая определяется их исходным размером, приводит к увеличению степени усиления нанокompозитов. Получено предсказание степени агрегации дисперсных наночастиц в полимерной матрице на основе их исходных размеров.

Показано, что структура нанокompозита, определяющая его свойства, формируется во фрактальном пространстве, размерность которого является функцией степени агрегации исходных наночастиц.

При достижении равенства фрактальных размерностей объемной полимерной матрицы и межфазных областей последние теряют свою армирующую способность.

Эффективный (реальный) модуль упругости агрегатов частиц нанонаполнителя определяется их структурой и жесткостью окружающей их полимерной матрицы.

Практическая значимость

Получена количественная взаимосвязь степени агрегации дисперсного нанонаполнителя как с его исходными характеристиками, так и с технологическими условиями получения нанокompозитов, что позволяет определить способы ее подавления.

Выяснена зависимость модуля упругости наноаполнителя от характеристик полимерной матрицы нанокомпозитов.

Определена связь степени агрегации исходных наночастиц и конечных свойств нанокомпозитов от размера этих наночастиц.

Установлена зависимость характеристик дисперсно-наполненных нанокомпозитов от условий их переработки на промышленном оборудовании.

Результаты работы могут быть использованы в учебном процессе на спецкурсах по изучению физики и механики полимеров.

Основные положения, выносимые на защиту

Теоретическая модель механизма необратимой агрегации исходных частиц дисперсного наноаполнителя в полимерном расплаве в рамках фрактального анализа.

Модель поэтапного формирования межфазных областей в полимерной матрице дисперсно-наполненных нанокомпозитов с учетом специфических механизмов этого процесса. Критерий функционирования межфазных областей в полимерных нанокомпозитах как армирующего элемента их структуры.

Методы определения эффективного (реального) модуля упругости наноаполнителя в полимерной матрице нанокомпозита и применение на этой основе правила смесей.

Полученная зависимость эффективности реализации исходных свойств дисперсных наноаполнителей от молекулярных характеристик матричного полимера.

Теоретическая структурная трактовка свойств дисперсно-наполненных нанокомпозитов, полученных методом «срыва» в процессе экструзии.

Специфика формирования структуры и свойств полимерных нанокомпозитов, наполненных фуллеренами.

Личный вклад автора. Все исследования проводились лично автором или при его непосредственном участии. Автору принадлежит решаю-

шая роль в постановке задач научного исследования и основных методов их решения, описании и интерпретации представленных результатов, а также формулировке выводов. Соавторы работ, опубликованных по теме диссертации, участвовали в обсуждении полученных результатов.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на Международной научной конференции «Перспектива-2018» (г. Нальчик, 2018, 2019), Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения» (г. Нальчик, 2018), 21-м Международном симпозиуме «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» (Москва-Ростов-на-Дону, 2018), Международном междисциплинарном симпозиуме «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы» (Нальчик-Ростов-на-Дону-Грозный, 2018), Международном междисциплинарном симпозиуме «Упорядочение в минералах и сплавах, ОМА-21 (г. Ростов-на-Дону, 2018).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 17 работ, из них 6 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки России, в наукометрической базе данных Scopus зарегистрировано 3 публикации.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 145 наименований. Работа изложена на 145 страницах, содержит 63 рисунка, 1 таблицу.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы исследований и ее основных направлений, дана общая характеристика диссертационной работы, сформулированы цели и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

Глава 1 содержит литературный обзор, в котором проанализированы основные имеющиеся данные по структуре дисперсных нанонаполнителей

в полимерной матрице нанокompозитов, межфазной адгезии и их влиянию на базовые свойства этих наноматериалов, а также особенности применения фуллеренов в качестве нанонаполнителя. Выполненный анализ литературных источников подтвердил актуальность рассматриваемой темы и позволил сформулировать задачи диссертационной работы.

Глава 2 включает основные объекты исследования и их характеристики, а также литературные данные, использованные для подтверждения теоретического анализа. Приведены и описаны методы исследования, использованные в работе для изучения структуры и свойств полимерных дисперсно-наполненных нанокompозитов.

Глава 3. Обсуждение результатов

3.1. Агрегация дисперсных нанонаполнителей в полимерной матрице нанокompозитов

3.1.1. Теоретические основы процессов агрегации: модели необратимой агрегации

Получение дисперсно-наполненных полимерных нанокompозитов в различных технологических процессах всегда связано с сильной агрегацией исходных наночастиц. Процесс агрегации является наиболее сильным эффектом, в значительной степени определяющим макроскопические показатели полимерных нанокompозитов. Для этих наноматериалов процесс агрегации имеет особую важность, поскольку в ходе этого процесса размеры агрегатов могут превысить номинальную верхнюю (хотя и достаточно условную) границу интервала размеров нанообъектов, а именно, 100 нм. Этот эффект означает, что материал, изначально рассматриваемый как нанокompозит, подвергается качественному переходу и становится микрокомпозитом.

Модели необратимой агрегации позволяют определить уровень агрегации исходных наночастиц, выраженный диаметром их агрегатов D_{agr} , с помощью следующего уравнения:

$$D_{aep} \sim \left(\frac{4c_0 kT}{3\eta m_0} \right)^{1/d_f^{aep}} t^{1/d_f^{aep}}, \quad (1)$$

где c_0 – исходное содержание наночастиц, k – постоянная Больцмана, T – температура агрегации, η – вязкость исходной среды, d_f^{aep} – фрактальная размерность агрегата наночастиц, m_0 – масса исходной частицы нанонаполнителя, t – продолжительность процесса агрегации.

На рис. 1 показано сравнение рассчитанных зависимостей $D_{aep}(W_n)$ для нанокomпозитов полипропилен/глобулярный наноуглерод (ПП/ГНУ) и полипропилен/карбонат кальция (ПП/СаСО₃), которое демонстрирует достаточно хорошее соответствие результатов, полученных указанными способами.

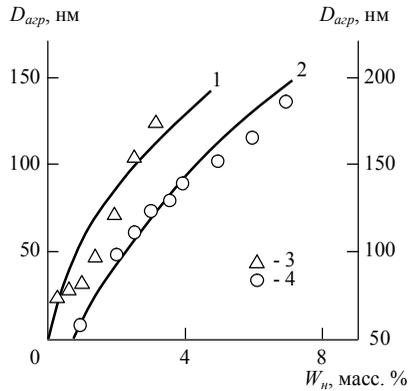


Рисунок 1 – Зависимости диаметра агрегатов дисперсных наночастиц D_{aep} от массового содержания нанонаполнителя W_n , рассчитанные в рамках дисперсионной теории (1, 2) и уравнению (1) (3, 4) для нанокomпозитов ПП/ГНУ (1, 3) и ПП/СаСО₃ (2, 4)

Это означает применимость моделей необратимой агрегации для теоретического описания агрегирования дисперсных наночастиц. Кроме того, анализ уравнения (1) дает возможность выяснить влияние разных факторов на степень агрегации, так увеличение параметров $c_0 = \varphi_n$, T и t интен-

сифицирует процессы агрегации, а повышение η , m_0 и d_f^{azp} приводит к их ослаблению. Кроме того, постоянный коэффициент в соотношении (1) зависит от параметров m_0 и d_f^{azp} .

С учетом важности процесса агрегации исходных частиц нанонаполнителя необходимо знать, исходные частицы каких размеров агрегируются сильнее – малые или большие. Для этой цели было использовано следующее уравнение:

$$\sigma_m = \gamma \frac{kT}{a_{cnp}^2 \varphi_n^{azp}}, \quad (2)$$

где σ_m – поверхностная энергия, $\gamma \approx 10$ – безразмерная постоянная, a_{cnp} – диаметр исходных наночастиц, φ_n^{azp} – порог агрегативности, т.е. объемная концентрация наночастиц, при которой начинается их агрегация.

Величина φ_n^{azp} оказалась равной 0,018 для ГНУ и 10^{-5} – для CaCO_3 . На рис. 2 приведены корреляции степени усиления E_n/E_M и объемного содержания нанонаполнителя φ_n для нанокompозитов ПП/ГНУ и ПП/ CaCO_3 . В первом случае корреляция $E_n/E_M(\varphi_n)$ распадается на два линейных участка, точка пересечения которых по оси φ_n отвечает порогу агрегативной устойчивости $\varphi_n^{azp} = 0,018$ для ГНУ. Для нанокompозитов ПП/ CaCO_3 корреляция $E_n/E_M(\varphi_n)$ описывается единственной прямой, поскольку для CaCO_3 $\varphi_n^{azp} = 10^{-5}$ существенно ниже любого из использованных значений φ_n . Следовательно, значительное уменьшение наклона зависимости $E_n/E_M(\varphi_n)$ в случае нанокompозитов ПП/ГНУ определяется достижением порога агрегативной устойчивости, т.е. реализацией процесса агрегации исходных наночастиц ГНУ.

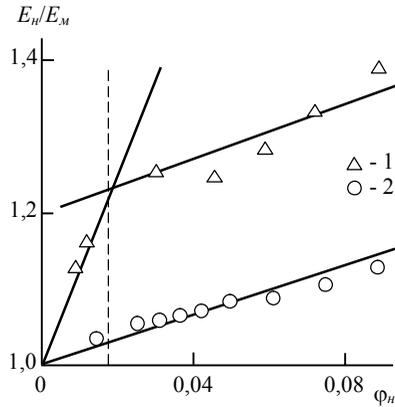


Рисунок 2 – Зависимости степени усиления E_n/E_m от объемного содержания нанонаполнителя ϕ_n для нанокомпозитов ПП/ГНУ (1) и ПП/ CaCO_3 (2). Величина порога агрегативной устойчивости ϕ_n^{asp} для ГНУ показана вертикальной штриховой линией

И, наконец, в настоящей работе предложена методика теоретического прогнозирования степени агрегации дисперсного нанонаполнителя на основе базовых характеристик его исходных частиц. В рамках дисперсионной теории степень агрегации можно охарактеризовать произведением $k(r)\lambda$, где $k(r)$ – параметр агрегации, λ – расстояние между частицами нанонаполнителя. На рис. 3 показана зависимость показателя $k(r)\lambda$, характеризующего степень агрегации исходных наночастиц, от комплексного нормализованного фактора $(D_u/D_{эм})(S_u/\phi_n)^{1/2}$, где D_u и $D_{эм}$ – диаметры исходной и эталонной (реперной) наночастицы, S_u и ϕ_n – удельная поверхность и объемное содержание нанонаполнителя, соответственно, для нанокомпозитов ПП/ГНУ и ПП/ CaCO_3 . Эта зависимость описывается для обоих нанокомпозитов одной линейной корреляцией. Если принять $D_{эм} = \text{const} = 100$ нм, то приведенная на рис. 3 зависимость аналитически описывается следующим уравнением:

$$k(r)\lambda = 2,09 \times 10^{-2} D_u (S_u / \phi_n)^{1/2}, \quad (3)$$

где D_c и S_u задаются в нм и $\text{м}^2/\Gamma$, соответственно.

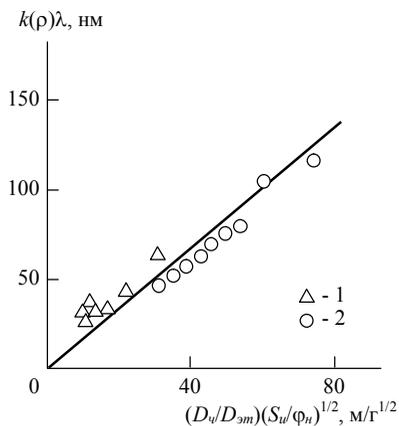


Рисунок 3 – Зависимость обобщенного показателя $k(r)\lambda$ от комплексного нормализованного фактора $(D_c/D_{эм})(S_u/\varphi_n)^{1/2}$ для нанокompозитов ПП/ГНУ (1) и ПП/ CaCO_3 (2)

Уравнение (3) дает возможность определить показатель $k(r)\lambda$ только на основе известных исходных характеристик нанонаполнителя D_c и W_n (значения S_u и φ_n являются производными от них). Следовательно, предложенная методика позволяет оценить степень агрегации дисперсного нанонаполнителя на основе только его исходных характеристик.

3.1.2. Характеристики процесса агрегации фуллеренов

В настоящее время общепризнано, что решающим фактором для значительного видоизменения характеристик наноматериалов являются многочисленные поверхности раздела фаз в силу их структурной модификации. В соответствии с этим постулатом размер зерна L в указанных материалах оценивается как несколько нанометров, т.е. в таком размерном интервале, где относительная доля поверхностей раздела $\varphi_{разд}$, приходящаяся на общий объем материала, должна быть не менее 50 %. Следует ожидать, что эти общие постулаты должны корректно применяться и для дисперсно-наполненных полимерных нанокompозитов, в том числе и допирован-

ных фуллеренами.

На рис. 4 приведена зависимость $\varphi_{разд}(D_{агр})$ для нанокompозитов полиамид-6/фуллерен C₆₀ (ПА-6/C₆₀), из которой следует снижение $\varphi_{разд}$ по мере роста $D_{агр}$ или усиления агрегации C₆₀. При критической величине $D_{агр} \approx 150$ нм происходит сильное дискретное изменение наклона зависимости $\varphi_{разд}(D_{агр})$.

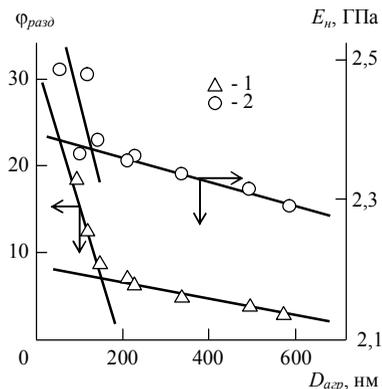


Рисунок 4 – Зависимости относительной доли поверхностей раздела фаз $\varphi_{разд}$ (1), модуля упругости E_n (2) и размера агрегатов частиц нанонаполнителя $D_{агр}$ (3) для нанокompозитов ПА-6/C₆₀

Следует указать, что критическая величина $D_{кр}$ близка к верхней границе интервала размеров нанообъектов, равной ~ 100 нм. Если учесть нижнее предельное значение $\varphi_{разд} \approx 0,5$ для случая наноматериалов, то нанокompозиты ПА-6/C₆₀ с $D_{агр} < 150$ нм следует рассматривать как «супернанокompозиты», для которых величина $\varphi_{разд}$ варьируется в пределах $\sim 20-30$ (рис. 4). Сравнение приведенной на этом же рисунке зависимости $E_n(D_{агр})$ и $\varphi_{разд}(D_{агр})$ демонстрирует, что величина $\varphi_{разд}$ критическим образом влияет на модуль упругости нанокompозитов ПА-6/C₆₀.

3.1.3. Влияние структуры нанонаполнителя в полимерной матрице на свойства нанокompозитов

В настоящее время разработан принципиально новый метод добавки

дисперсных нанонаполнителей (порошкообразных наноалмазов (НА)) в полимерный расплав, учитывающий особенности реологического поведения полимерных систем при высоких параметрах (скоростях и напряжениях) сдвига и определяющий диспергирование этих нанонаполнителей в нанометровом интервале размеров. Указанный метод основан на смешивании полимерного расплава и дисперсных наночастиц в так называемом режиме «срыва потока». Сам по себе термин «срыв» описывает критическое явление, выраженное как сильное повышение скорости сдвига при условии постоянного напряжения и появление неустойчивости течения – эластической турбулентности. Это явление может приводить к формированию регулярных структур разного типа (фибриллярных, спиральных, кольцевых), а не к хаосу в зависимости от природы полимера и конфигурации поля сдвига. В случае полимерных нанокомпозитов указанное явление может быть использовано для образования определенной пространственной структуры нанонаполнителя в полимерном расплаве, а после охлаждения расплава – и в твердофазном состоянии.

Фрактальная размерность D_f частиц (агрегатов частиц) дисперсных нанонаполнителей в полимерной матрице служит удобной и физически строгой характеристикой структуры нанонаполнителя. В настоящее время хорошо известно, что размерность D_f является функцией размерности пространства (в том числе и евклидова), в котором формируется фрактальный объект. Взаимосвязь размерностей D_f и d дает следующее соотношение:

$$D_f = \frac{8 + 5d^2}{6 + 5d}. \quad (4)$$

Исходя из механизма формирования расплава нанокомпозитов можно предположить $d=1$ для обычного смешивания в экструдере и $d=2$ для режима срыва потока. Тогда уравнение (4) дает величину $D_f=1,18$ (слабо разветвленные цепочки наночастиц или их агрегатов) и $D_f=1,75$ (кластеры дисперсных наночастиц, сформированные по механизму кластер-кластер),

соответственно. Для проверки корректности определения размерности D_f использована перколяционная модель усиления нанокompозитов в форме ее базового уравнения:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(\varphi_n)^{1/D_f}. \quad (5)$$

На рис. 5 приведено сравнение полученных экспериментально и определенных согласно уравнению (5) при $D_f=1,18$ и $1,75$ зависимостей степени усиления E_n/E_m от объемного содержания нанонаполнителя φ_n для нанокompозитов стирол-акрилонитрил/наноалмазы (САН/НА).

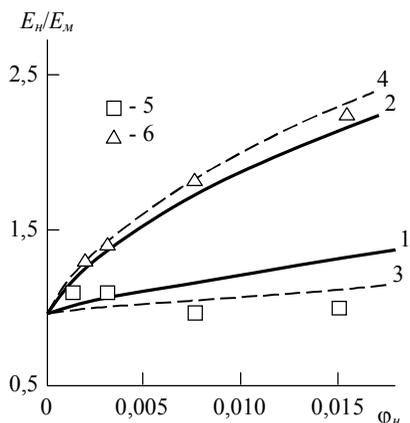


Рисунок 5 – Зависимости степени усиления E_n/E_m от объемного содержания нанонаполнителя φ_n . Определение по уравнению (5) (1, 2) и результаты эксперимента (3, 4) для нанокompозитов САН/НА, полученных смешиванием в экструдере (1, 3) и в режиме «срыва потока» (2, 4)

Из этого сравнения следует, что данные теоретического расчета при $D_f=1,18$ согласуются с экспериментальными результатами для нанокompозитов, полученных стандартным экструдированием, а результаты такого же расчета при $D_f=1,75$ согласуются с экспериментальными данными указанных нанокompозитов, но полученных в режиме срыва потока. Важно отметить, что для серии нанокompозитов САН/НА, полученных в экстру-

дере, величина E_n/E_m может оказаться меньше 1, что определяется отсутствием межфазных взаимодействий. Следовательно, образование непрерывных структур («цепочек») дисперсных наночастиц существенно снижает степень усиления нанокомпозитов СА/НА.

3.1.4. Взаимосвязь модуля упругости и кристаллической структуры полимерной матрицы

Формирование кристаллизующихся межфазных областей является причиной повышения степени кристалличности нанокомпозитов в целом. Размерность структуры нанокомпозитов d_f для кристаллизующихся полимерных материалов определяется согласно уравнению:

$$d_f = 2 + K + \varphi_{mf}, \quad (6)$$

где K – степень кристалличности, φ_{mf} – относительная доля кристаллизующихся межфазных областей.

Из уравнения (6) следует, что формирование кристаллизующихся межфазных областей определяет повышение d_f . В свою очередь, известно, что модуль упругости полимерных материалов E_n является функцией их степени кристалличности в следующем виде:

$$\frac{1}{E_n} = \frac{K}{E_{кр}} + \frac{(1-K)}{E_{ам}}, \quad (7)$$

где $E_{кр}$ и $E_{ам}$ – модули упругости кристаллической и аморфной фаз, соответственно.

На рис. 6 приведено сравнение полученной экспериментально и рассчитанной по уравнению (7) зависимости модуля упругости E_n от объемного содержания нанонаполнителя φ_n для нанокомпозитов ПП/ГНУ и ПП/СаСО₃. Как можно видеть, для нанокомпозитов ПП/СаСО₃ получено хорошее соответствие теории и эксперимента, тогда как для нанокомпозитов ПП/ГНУ такое соответствие наблюдается только при $W_n \leq 1,5$ масс. %. Это означает, что в случае $W_n > 1,5$ масс. % для нанокомпозитов ПП/ГНУ

реализуется другой механизм усиления. Таким механизмом является повышение модуля упругости аморфной фазы $E_{ам}$, что подтверждено расчетом.

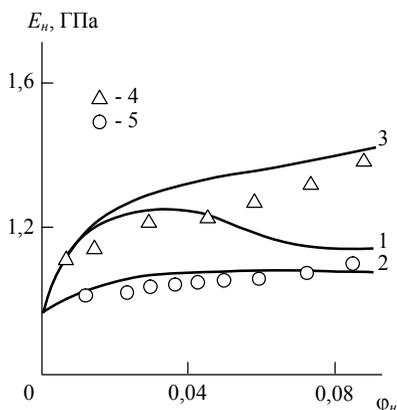


Рисунок 6 – Зависимости модуля упругости E_n от объемного содержания нанонаполнителя ϕ_n для нанокомпозитов ПП/ГНУ (1, 3, 4) и ПП/ CaCO_3 (2, 5). 1, 2 – расчет по уравнению (7) при условии $E_{ам} = \text{const}$; расчет по уравнению (7) при условии $E_{ам} = \text{variant}$; 4, 5 – экспериментальные данные

3.2. Механизмы формирования и свойства межфазных областей

Как известно, влияние межфазных взаимодействий в полимерных нанокомпозитах, которые являются многофазными системами, очень велико при формировании их свойств. Для указанных наноматериалов существование межфазных взаимодействий (адгезии) прежде всего выражается в формировании межфазных областей, которые наряду с нанонаполнителем являются армирующей (усиливающей) компонентой их структуры. В рамках фрактальных моделей для нанокомпозитов ПП/ГНУ и ПП/ CaCO_3 было показано, что межфазные области образуются осаждением (адсорбцией) полимера с небольшой долей участия диффузионных процессов. Такой механизм определяет повышение фрактальной размерности (уплотнение) указанных областей.

В настоящей работе рассмотрена зависимость уровня межфазной ад-

гезии, характеризуемого безразмерным параметром b_α , от структуры межфазных областей, характеризуемой ее фрактальной размерностью $d_f^{M\phi}$. На рис. 7 показана зависимость параметра b_α или уровня межфазной адгезии от разности размерностей $d_f^{M\phi}$ и d_f для нанокомпозитов ПП/ГНУ и ПП/ CaCO_3 , из которой следует рост b_α или усиление межфазной адгезии по мере повышения разности ($d_f^{M\phi} - d_f$), что аналитически выражается следующим уравнением:

$$b_\alpha = 1 + 56(d_f^{M\phi} - d_f). \quad (8)$$

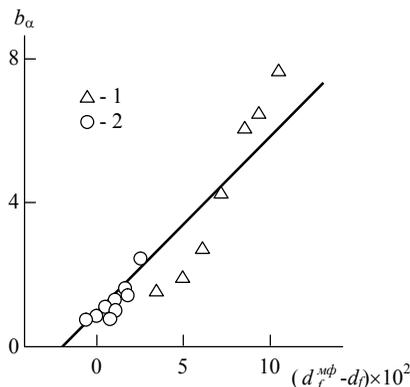


Рисунок 7 – Зависимость параметра b_α , характеризующего уровень межфазной адгезии, от разности размерностей межфазных областей и объемной полимерной матрицы ($d_f^{M\phi} - d_f$) для нанокомпозитов ПП/ГНУ (1) и ПП/ CaCO_3 (2)

Анализ уравнения (8) демонстрирует, что величина $b_\alpha=1,0$ реализуется при условии $d_f^{M\phi}=d_f$, т.е. совершенная адгезия по Кернеру достигается тогда, когда структуры указанных компонент нанокомпозита неразличимы. При величине разности ($d_f^{M\phi} - d_f$)=-0,018 или условии $d_f^{M\phi} < d_f$ межфазная адгезия отсутствует ($b_\alpha=0$), а при произвольной величине $d_f^{M\phi} > d_f$ ре-

лизуется эффект наноадгезии, т.е. $b_\alpha > 1,0$. В случае, когда диффузионные процессы не играют существенной роли в формировании структуры межфазных областей, величина $d_f^{m\phi} = 3,0$, а в случае их определяющей роли $d_f^{m\phi} = 2,588$. Поэтому роль диффузионных процессов в формировании структуры межфазных областей является отрицательным фактором для реализации высоких значений параметра b_α или высокого уровня межфазной адгезии в полимерных дисперсно-наполненных нанокompозитах.

3.3. Структурный анализ степени усиления дисперсно-наполненных полимерных нанокompозитов

В процессе усиления полимерных нанокompозитов наряду с размерностью нанонаполнителя D_f важным фактором определения его реального модуля упругости E_{nan} является жесткость полимерной матрицы, характеризуемая ее модулем упругости E_m . Для трактовки взаимозависимости трех указанных выше факторов в случае трех основных классов полимерных нанокompозитов 0D-, 1D- и 2D-нанонаполнителями (дисперсными наночастицами, углеродными нанотрубками и графеном, соответственно) использованы нанокompозиты ПП/ГНУ, полиамид-6/углеродные нанотрубки (ПА-6/УНТ) и поливиниловый спирт/оксид графена (ПВС/ОГ).

Зависимость величины E_{nan} от комплексного параметра $E_m D_f^2$ (такая форма этого параметра выбрана для линеаризации предложенной корреляции) для нанокompозитов ПП/ГНУ, ПА-6/УНТ и ПВС/ОГ, т.е. трех основных классов этих наноматериалов, показана на рис. 8, из которой следует линейность этой зависимости, что дает возможность аппроксимировать ее аналитически следующим образом:

$$E_{nan} = 17(E_m D_f^2). \quad (9)$$

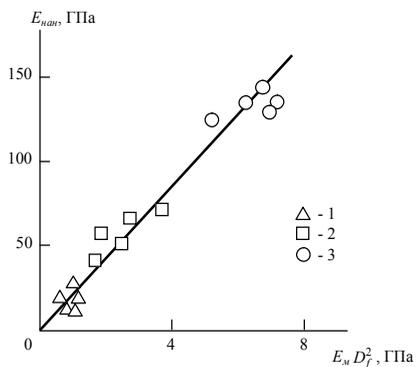


Рисунок 8 – Зависимость реального (эффективного) модуля упругости нанонаполнителя E_{nan} от комплексного параметра $E_m D_f^2$ для нанокompозитов ПП/ГНУ (1), ПА-6/УНТ (2) и ПВС/ОГ (3)

Уравнение (9) позволяет сделать ряд фундаментальных выводов относительно изменения свойств полимерных нанокompозитов при введении нанонаполнителей. Во-первых, отдельные дисперсные наночастицы ($D_f=0$) не могут армировать (усилить) полимерные нанокompозиты. Однако, эффект усиления реализуется для отдельных частиц сильно анизотропных нанонаполнителей – углеродных нанотрубок ($D_f=1$) или графена и органоглины ($D_f=2$). Во-вторых, форма уравнения (9) предполагает, что зависимость E_{nan} от D_f выражена сильнее (квадратичная), чем от E_n (в первой степени). В третьих, стремление реального модуля упругости нанонаполнителя к своей номинальной величине порядка 1000 ГПа может быть реализовано только в случае высокомодульных матричных полимеров, имеющих величину E_m порядка 6,5 ГПа. В четвертых, показатели E_m и D_f являются единственными факторами, определяющими величину E_{nan} , поскольку корреляция $E_{nan}(E_m D_f^2)$ проходит через начало координат. И, наконец, в пятых, единственной универсальной для любого типа нанонаполнителя и физически строгой характеристикой структуры агрегатов нанонаполнителя служит ее фрактальная размерность D_f .

Заключение

В диссертации выполнено комплексное исследование с использованием современных физических концепций (фрактального анализа и моделей необратимой агрегации) влияния структуры нанонаполнителя в полимерной матрице на формирование межфазных областей и свойства дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитов. Совокупность полученных результатов позволяет сделать следующие выводы:

1. Показаны применимость и полезность моделей необратимой коллоидной агрегации для теоретической трактовки формирования агрегатов частиц исходного дисперсного нанонаполнителя в полимерных нанокомпозитах. Применение этих моделей дает возможность описания влияния разного рода факторов на процесс агрегации.
2. Установлено, что структура полимерной матрицы дисперсно-наполненных нанокомпозитов формируется во фрактальном пространстве, создаваемом каркасом частиц (агрегатов частиц) нанонаполнителя.
3. Разработана методика прогнозирования уровня агрегации частиц дисперсного нанонаполнителя, позволяющая выполнить оценку этого уровня на основе диаметра исходных частиц нанонаполнителя.
4. Введено понятие агрегативной устойчивости дисперсных наночастиц и показано, что повышение указанной устойчивости приводит к улучшению конечных характеристик полимерных нанокомпозитов. Образование непрерывного каркаса нанонаполнителя (цепочечных, перколяционных структур и т.п.) приводит к уменьшению его модуля упругости и, как следствие, к снижению степени усиления полимерных нанокомпозитов.
5. В конечном итоге уровень реализации упругих свойств нанонаполнителя в полимерной матрице нанокомпозита определяется двумя основными факторами: типом его структуры и жесткостью матричного полимера.
6. Межфазные области в полимерных нанокомпозитах рассматриваемого класса являются полимерным слоем, адсорбированным поверхностью час-

тиц нанонаполнителя, чьи характеристики контролируются свойствами как исходных наночастиц, так и их агрегатов. Уровень адгезии на межфазной границе полимерная матрица – нанонаполнитель определяется структурой межфазного слоя.

7. Степень усиления дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитов определяется объемной степенью заполнения и структурой агрегатов исходных наночастиц, характеризуемой ее фрактальной размерностью. Снижение размера исходных дисперсных наночастиц приводит к существенному улучшению показателей конечных полимерных нанокомпозитов.

Основные публикации по теме работы

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК РФ

1. Ризванова, П.Г. Влияние агрегации дисперсного нанонаполнителя на модуль упругости полимерных нанокомпозитов / П.Г.Ризванова, Г.М.Магомедов, Г.В.Козлов // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. – 2018. – Т. 15. - № 2. – С. 244-248.
2. Ризванова, П.Г. Прогнозирование степени агрегации дисперсного нанонаполнителя / П.Г.Ризванова, Г.М.Магомедов, Г.В.Козлов // *Справочник. Инженерный журнал*. – 2018. - № 10. – С. 3-6.
3. Ризванова, П.Г. Механизм формирования межфазных областей в дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитах / П.Г. Ризванова, Г.В. Козлов, Г.М.Магомедов // *Упрочняющие технологии и покрытия*. – 2018. – Т. 14. - № 10. – С. 476-479.
4. Ризванова, П.Г. Термодинамическая модель механизма формирования межфазных областей в нанокомпозитах полипропилен/глобулярный нанополлимер / П.Г.Ризванова, Г.М.Магомедов, Г.В.Козлов // *Инженерная физика*. – 2019. - № 1. – С. 13-16.
5. Ризванова, П.Г. Локальная и пространственная структура нанонаполнителя в полимерной матрице и ее влияние на свойства нанокомпозитов / П.Г.Ризванова, Г.М.Магомедов, Г.В.Козлов, И.В.Долбин // *Физика и химия обработки материалов*. – 2019. - № 3. – С. 40-45.
6. Ризванова, П.Г. Определение модуля упругости нанонаполнителя в матрице полимерных нанокомпозитов / П.Г.Ризванова, Г.В.Козлов, И.В.Долбин, Г.М.Магомедов // *Известия ВУЗов. Физика*. – 2019. – Т. 62. - № 1 (733). – С. 112-116. (Scopus, Web of Science).

Публикации в изданиях, индексируемых в Web of Science и Scopus

1. Rizvanova, P.G. A disperse nanofiller aggregation in polymer nanocomposites: description within the frameworks of irreversible aggregation model / P.G.Rizvanova, G.M.Magomedov, G.V.Kozlov // Materials Science Forum. – 2018. – V. 935 MSF. – P. 49-54 (Scopus).
2. Rizvanova, P.G. Local and spatial structure of nanofiller in polymer matrix and its influence on the properties of nanocomposites / P.G.Rizvanova, G.M.Magomedov, G.V.Kozlov, I.V.Dolbin // Inorganic Materials: Applied Research. – 2020. – V. 11. - № 3. – P. 665-668 (Scopus).

Научные статьи в журналах, сборниках и материалах конференций

1. Ризванова, П.Г. Взаимосвязь уровня межфазной адгезии и поверхности нанонаполнителя для нанокompозитов полиамид-6/фуллерен / П.Г.Ризванова, Г.В.Козлов, Г.М.Магомедов // Научные известия. – 2018. - № 10. – С. 7-12.
2. Rizvanova, P.G. Structure formation of particulate-filled polymer nanocomposites in fractal space / P.G.Rizvanova, G.M.Magomedov, G.V.Kozlov // J. Characterization and Development of Novel Materials. – 2019. – V. 11. – № 2. – P. 28-37.
3. Ризванова, П.Г. Анализ физико-химических взаимодействий фаз в дисперсно-наполненных полимерных нанокompозитах / П.Г.Ризванова, Г.В.Козлов, Г.М.Магомедов // Научные известия. – 2018. - № 11. – С. 7-11.
4. Ризванова, П.Г. Размерный эффект усиления для дисперсно-наполненных полимерных нанокompозитов / П.Г.Ризванова, Г.М.Магомедов, Г.В.Козлов // НБИ технологии. – 2018. – Т. 2 – № 4. – С. 23-28.
5. Магомедов, Г.М. Структура и механические свойства нанокompозитов на основе фуллеренов / Г.М.Магомедов, П.Г.Ризванова // Материалы научной сессии «Наука и образование. Состояние, проблемы, перспективы развития». – Махачкала: ДГПУ, 2018. – С. 442-444.
6. Ризванова, П.Г. Агрегативная устойчивость дисперсных нанонаполнителей в полимерных нанокompозитах / П.Г.Ризванова, Г.М.Магомедов // Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспектива-2018». – Т. 1. – Нальчик. – 2018. – С. 174-177.
7. Ризванова, П.Г. Применение микромеханических моделей для описания упругости дисперсно-наполненных полимерных нанокompозитов / П.Г.Ризванова, Г.М.Магомедов, Г.В.Козлов // Материалы XIV Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы». – Нальчик. – 2018. – С. 180-183.
8. Ризванова, П.Г. Зависимость степени реализации упругих свойств нанонаполнителя от характеристик полимерной матрицы нанокompозита

- тов / П.Г.Ризванова, Г.М.Магомедов, Г.В.Козлов // Материалы 21-го Международного симпозиума «Порядок, беспорядок и свойства оксидов». – Москва, Ростов-на-Дону. – 2018. – С. 78-80.
9. Ризванова, П.Г. Влияние структуры межфазных областей на уровень межфазной адгезии в дисперсно-наполненных полимерных нанокompозитах / П.Г.Ризванова, Г.М.Магомедов, Г.В.Козлов // Труды Международного междисциплинарного симпозиума «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы». – Нальчик, Ростов-на-Дону, Грозный. – 2018. – С. 82-84.
 10. Ризванова, П.Г. Агрегативная устойчивость фуллеренов в полимерных композитах / П.Г.Ризванова, Г.М.Магомедов, Г.В.Козлов // Труды Международного междисциплинарного симпозиума «Упорядочение в минералах и сплавах, ОМА-21». – Ростов-на-Дону. – 2018. – С. 118-119.
 11. Ризванова П.Г., Магомедов Г.М. Взаимосвязь уровня межфазной адгезии и модуля упругости для нанокompозитов полипропилен/глобулярный нанокуглерод // Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения: Материалы XV Международной научно-практической конференции. – Нальчик: Изд-во «Принт-Центр», 2019. – С. 338-340.