

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«КАБАРДИНО-БАЛКАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМ. Х.М. БЕРБЕКОВА»**

На правах рукописи

Ризванова Патимат Гаджиевна

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

Специальность 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук,
профессор
Магомедов Гасан Мусаевич

Нальчик – 2020

Перечень используемых сокращений

ГНУ – глобулярный наноуглерод

ММТ – монтмориллонит

НА – наноалмазы

ОКИ – оксинитрид кремний-иттрия

ОГ – оксид графена

ПА-6 – полиамид-6

ПВС – поливиниловый спирт

ПП – полипропилен

САН – стирол-акрилонитрил

ПСФ – полисульфон

ПЭНП – полиэтилен низкой плотности

УНТ – углеродные нанотрубки

C_{60} – фуллерен-60

$CaCO_3$ – карбонат кальция

SPIP – программа сканирования изображений (Scanning Probe Image Processor, Denmark)

d_f – фрактальная размерность структуры

D_k – размерность каркаса нанонаполнителя

d – размерность евклидова пространства

λ – расстояние между частицами нанонаполнителя

φ_n – объемное содержание нанонаполнителя

D_c – диаметр частиц нанонаполнителя

ρ_n – плотность частиц нанонаполнителя

φ_{mf} – относительное содержание межфазных областей

E – модуль упругости (модуль Юнга)

E_k/E_m – степень усиления

G – модуль сдвига

b_B – вектор Бюргерса

σ_T – предел текучести
 ν – коэффициент Пуассона
 C_∞ – характеристическое отношение
 $k(r)$ – параметр агрегации
 $D_{\text{агр}}$ – диаметр агрегата частиц нанонаполнителя
 α – линейный коэффициент теплового расширения
 b_α – безразмерный параметр, характеризующий уровень межфазной адгезии
 l_{cm} – длина статистического сегмента
 d_n – размерность поверхности нанонаполнителя
ПТР – показатель текучести расплава
 \overline{M}_w – средневесовая молекулярная масса
 \overline{M}_n – среднечисловая молекулярная масса
 k – постоянная Больцмана
 T – абсолютная температура
 ν_F – показатель Флори
 D_f – размерность частиц нанонаполнителя
 S_u – удельная поверхность нанонаполнителя
 d_l – химическая размерность
 $\Phi_{\text{разд}}$ – относительная доля поверхностей раздела фаз
 K – степень кристалличности
 D_u – размерность участка полимерной цепи
 l_{mf} – толщина межфазного слоя
 d_u – размерность незранированной поверхности
 d_w – размерность случайного блуждания

Содержание

	стр.
Введение	6
Глава 1. Литературный обзор	10
1.1. Агрегация и структура дисперсного нанонаполнителя в полимерной матрице нанокompозитов	10
1.2. Эффект наноадгезии	26
1.3. Степень усиления дисперсно-наполненных полимерных нанокompозитов	36
1.4. Особенности поведения фуллерен-содержащих полимерных наноматериалов	43
Глава 2. Экспериментальная часть	47
2.1. Характеристика используемых материалов	47
2.1.1. Матричный полимер	47
2.1.2. Дисперсные нанонаполнители	48
2.2. Методика приготовления нанокompозитов	49
2.3. Методика приготовления образцов для испытаний	50
2.4. Испытания нанокompозитов на растяжение	51
2.5. Методика измерения вязкости расплава	54
2.6. Метод растровой электронной микроскопии	55
2.7. Литературные данные	56
2.7.1. Нанокompозиты полиамид-6/фуллерен	56
2.7.2. Нанокompозиты стирол-акрилонитрил/наноалмазы и полисульфон/наноалмазы	57
2.8. Статистическая обработка данных	58
Глава 3. Обсуждение результатов	59
3.1. Агрегация дисперсных нанонаполнителей в полимерной матрице нанокompозитов	59
3.1.1. Теоретические основы процессов агрегации: модели необратимой агрегации	59

3.1.2. Характеристики процесса агрегации фуллеренов	77
3.1.3. Влияние структуры нанонаполнителя в полимерной матрице на свойства нанокомпозитов	82
3.1.4. Взаимосвязь модуля упругости и кристаллической структуры полимерной матрицы	90
3.2. Механизмы формирования и свойства межфазных областей	94
3.3. Структурный анализ степени усиления дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитов	112
Заключение	127
Список литературы	129

Введение

Актуальность работы. Одним из базовых направлений разработки перспективных полимерных материалов в настоящее время является создание полимерных нанокомпозитов, наполненных наночастицами разных типов. В качестве таких наноуполннителей 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 являются актуальными, научно значимыми и представляют большой практический интерес.

Цель работы заключалась в теоретической трактовке эффектов агрегации наночастиц исходного наполнителя и межфазных взаимодействий полимерная матрица-наноуполннитель для двух наиболее перспективных дисперсных (нульмерных) наноуполннителей (глобулярного наноуглерода и фуллеренов) и разработке способов подавления агрегации и улучшения меж-

фазной адгезии, что позволит создание полимерных дисперсно-наполненных нанокомпозитов с высокими эксплуатационными характеристиками.

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 нанокомпозитах.
- 3) Определение реального модуля упругости нанонаполнителя в полимерной матрице и факторов, его контролирующих.
- 4) Выяснение зависимости конечных свойств нанокомпозитов от характеристик исходных частиц нанонаполнителя.

Научная новизна

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

Показано, что структура нанокомпозита, 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 от его исходных характеристик, так и от технологических условий получения нанокомпозитов, что позволяет определить способы ее подавления.

Выяснена зависимость модуля упругости нанонаполнителя 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 нанонаполнителя 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 нанонаполнителя в полимерной матрице нанокомпозита и применение на этой основе правила смесей.

Полученная зависимость эффективности реализации исходных свойств дисперсных нанонаполнителей 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 решающая 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, уча-

ствовали в обсуждении полученных результатов.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на Международной научной конференции «Перспектива-2018» (г. Нальчик, 2018), Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения» (г. Нальчик, 2018, 2019), 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 результатов. По материалам диссертации опубликовано 17 работ, из них 6 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки России, в наукометрических базах данных Scopus и Web of Science 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.

Глава 1. Литературный обзор

1.1. Агрегация и структура дисперсного нанонаполнителя в полимерной матрице нанокомпозитов

В настоящее время хорошо известно [1, 2], что в дисперсно-наполненных нанокомпозитах с эластомерной матрицей происходит формирование линейной структуры из последовательно выстроенных исходных наночастиц или «цепочек». Однако, в микрокомпозитах этого класса реализуется образование фрактального каркаса частиц (агрегатов частиц) дисперсного наполнителя микронных размеров, который формирует структуру полимерной матрицы в материалах этого класса [3, 4]. Такой каркас является своего рода аналогом фрактальной решетки, используемой в компьютерном моделировании [3]. Такое различие определяет различные механизмы формирования структуры для нано- и микрокомпозитов. Если для последних формирование указанного каркаса приводит к изменению («возмущению») структуры матричного полимера, что отражено увеличением фрактальной размерности структуры полимерной матрицы относительно исходного матричного полимера, то для нанокомпозитов наличие таких «цепочек» не меняет фрактальную размерность структуры матричного полимера d_f при вариации концентрации нанонаполнителя [5]. Очевидно, что изменение механизма формирования структуры нанокомпозитов приведет к изменению их характеристик, например, степени усиления [6].

В последние годы был разработан ряд методик оценки структуры или распределения частиц (агрегатов частиц) дисперсного нанонаполнителя в полимерной матрице нанокомпозитов, как теоретических [3-5], так и экспериментальных [7, 8]. Эти методики используют фрактальную размерность D_k каркаса в качестве основной его характеристики. Такой метод определения структуры каркаса частиц нанонаполнителя делает необходимым выполнения трех обязательных критериев. Во-первых, необходима оценка численной величины D_k , которая для фрактальных объектов не равна их топологической размерности. Во-вторых, каждый физический (реальный) фрактальный объ-

ект является таковым только в определенном диапазоне масштабов (размеров) [9], что делает необходимым подтверждения самоподобия исследуемого объекта в этом диапазоне масштабов [10]. Кроме того, как известно [11, 12], наименьший интервал масштабов должен быть больше, как минимум, одной итерации самоподобия, что делает обязательным корректное определение указанного диапазона размеров измерения.

В работе [13] была выполнена оценка размерности D_k двумя методами, т.е. теоретически и экспериментально, на примере нанокompозита полипропилен/карбонат кальция (ПП/СаСО₃) при выполнении указанных выше условий. На рис. 1 показана электронная микрофотография указанного нанокompозита, имеющего массовое содержание нанонаполнителя $W_n=4$ масс. %, из которой с очевидностью следуют доказательства распределения частиц (агрегатов частиц) СаСО₃ в диапазоне их диаметров от ~ 80 нм (что соответствует исходным наночастицам СаСО₃) до ~ 360 нм (что соответствует агрегатам указанных частиц).

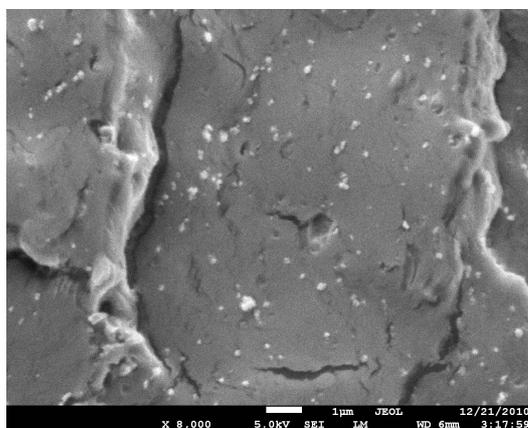


Рисунок 1 – Микрофотографическое изображение среза нанокompозита ПП/СаСО₃, содержащего 4 масс. % нанонаполнителя [13]

Это наблюдение делает необходимым количественное определение наблюдаемого распределения, что позволяет использование размерности D_k [13].

Наиболее простым и наглядным способом определения размерности D_k является использование следующего фрактального уравнения [14, 15]:

$$D_k = \frac{\ln N}{\ln \rho}, \quad (1)$$

где N – число частиц размером ρ .

Размеры частиц (агрегатов частиц) были определены по данным электронной микроскопии (рис. 1). Для этой цепи определены размеры более 200 частиц, собранные в 8 групп для определения усредненных величин N и ρ . Это позволяет построение корреляции $N(\rho)$ с использованием двойных логарифмических координат. Как следует из данных рис. 2, указанная корреляция является линейной, что дает возможность оценки размерности D_k по ее наклону согласно уравнению (1). Следует отметить, что использованный способ определения D_k дает эту размерность в двумерном евклидовом пространстве, а реальные наноконпозиты следует рассматривать в трехмерном объемлющем пространстве. На этом основании определенная согласно графику рис. 2 величина D_k была пересчитана для трехмерного пространства с использованием следующего соотношения [16]:

$$D_3 = \frac{d + D_2 - [(d - D_2)^2 - 2]^{1/2}}{2}, \quad (2)$$

где D_3 и D_2 – фрактальные размерности объекта в трех- и двумерном евклидовом пространстве, а $d=3$.

Для наноконпозита ПП/ CaCO_3 рассчитанная описанным способом величина $D_k=1,44$, соответствующая линейному достаточно разветвленному построению («цепочкам») дисперсного нанонаполнителя CaCO_3 в матрице ПП. Для сравнения укажем, что в случае дисперсно-наполненного микроконпозита полигидроксиэфир/графит (ПГЭ/Гр) указанная размерность варьируется в пределах $\sim 2,30-2,80$ [3]. Такие значения D_k указывают на объемный каркас частиц (агрегатов частиц) в микроконпозитах и наличие соответствующих «цепочек» - в наноконпозитах [9].

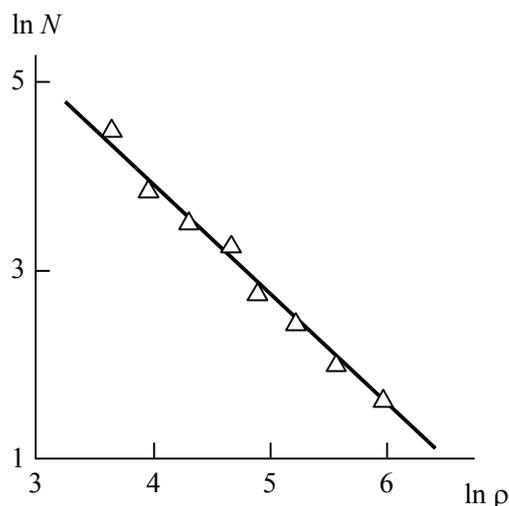


Рисунок 2 – Соотношение количества частиц (агрегатов частиц) нанонаполнителя N и их диаметра ρ в двойных логарифмических координатах для нанокompозита ПП/ CaCO_3 с содержанием CaCO_3 4 масс. % [13]

В работе [17] был предложен еще один метод определения размерности D_k по данным электронной микроскопии («метод квадратов»). Указанный метод предполагает наложение на увеличенную микрофотографию скола нанокompозита сетки квадратов, имеющих сторону α_i , которая изменяется в определенных пределах (в работе [13] величина α_i выбрана в интервале 4,5-24,0 мм), но при постоянном отношении α_{i+1}/α_i (в работе [13] $\alpha_{i+1}/\alpha_i=1,50$). Далее считается количество квадратов N_i , в которые частично или полностью включены частицы нанонаполнителя. Каждое измерение включало пять произвольно выбранных расположений такой сетки по отношению к микрофотографии. Для случая фрактального каркаса наночастиц должно быть корректным следующее соотношение [17]:

$$N_i \sim S_i^{-D_k/2}, \quad (3)$$

где S_i является площадью квадрата, принятой равной α_i^2 [13].

На рис. 3 приведена взаимосвязь параметров N_i и S_i в двойных логарифмических координатах для показанного на рис. 1 нанокompозита ПП/ CaCO_3 , которая соответствует соотношению (3). Эта взаимосвязь имеет линейный характер, что дает возможность по ее наклону определить размер-

ность D_k . Определенная указанным образом размерность $D_k=1,23$, что снова соответствует размерности $D_k=1,44$, определенной согласно уравнению (1).

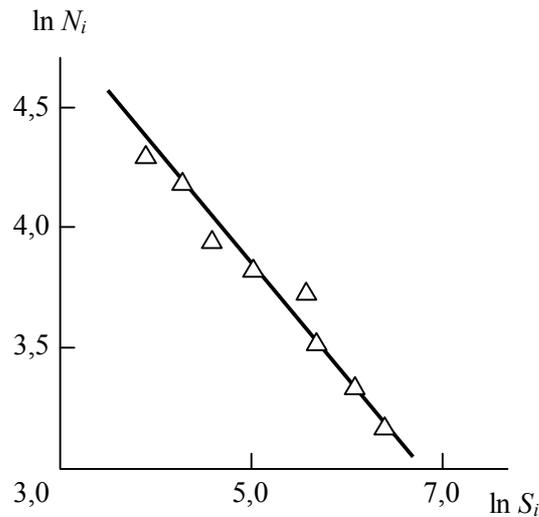


Рисунок 3 – Взаимосвязь количества квадратов сетки N_i и их площади S_i , соответствующая соотношению (3), в двойных логарифмических координатах для нанокompозита ПП/ CaCO_3 с содержанием CaCO_3 4 масс. % [13]

При применении соотношения (3) в случае самоподобных фрактальных объектов необходимо выполнение критерия [18]:

$$N_i - N_{i-1} \sim S_i^{-D_k}. \quad (4)$$

Рис. 4 демонстрирует корреляцию, соответствующую соотношению (4), для нанокompозита ПП/ CaCO_3 с $W_n=4$ масс. %. Эта корреляция имеет линейный вид, проходит через начало координат, что доказывает самоподобие «цепочек» частиц CaCO_3 в указанном выше диапазоне α_i . Следует ожидать, что такое самоподобие является статистическим [18].

Диапазон самоподобия для «цепочек» CaCO_3 составляет $\sim 427\text{-}2180$ нм, исходя из результатов рис. 4, если учесть увеличение микрофотографии, показанной на рис. 1. Оценить расстояние λ между частицами дисперсного наполнителя можно согласно уравнению [5]:

$$\lambda = \left[\left(\frac{4\pi}{3\varphi_n} \right)^{1/3} - 2 \right] \frac{D_q}{2}, \quad (5)$$

где φ_n – объемная концентрация частиц, D_q – их диаметр.

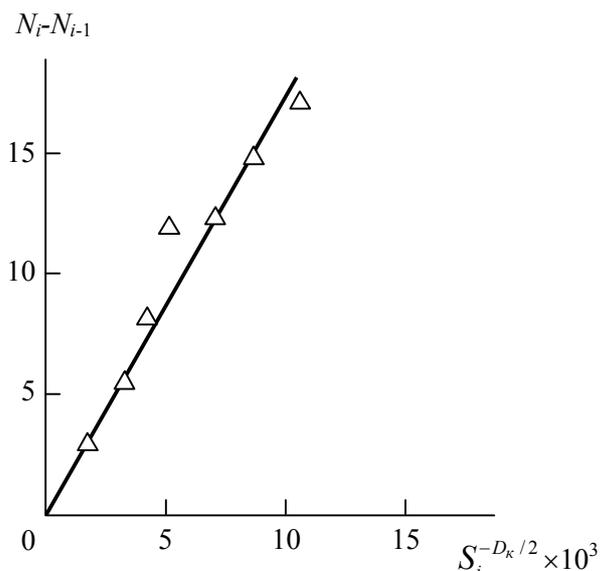


Рисунок 4 – Корреляция разности ($N_i - N_{i-1}$) и параметра $S_i^{-D_q/2}$, соответствующая соотношению (4), для нанокompозита ПП/ CaCO_3 с содержанием CaCO_3 4 масс. % [13]

В свою очередь, величина φ_n определяется согласно хорошо известной формуле [5]:

$$\varphi_n = \frac{W_n}{\rho_n}, \quad (6)$$

где ρ_n – плотность нанонаполнителя, оцениваемая в случае наночастиц следующим образом [5]:

$$\rho_n = 188(D_q)^{1/3}, \quad \text{кг/м}^3. \quad (7)$$

Сочетание уравнений (5)-(7) позволяет получить величину $\lambda=95$, а это означает, что интервал самоподобия каркаса CaCO_3 включает несколько частиц (агрегатов частиц) указанного нанонаполнителя.

Авторы [11, 12] продемонстрировали, что минимальный диапазон масштабов измерения S_i должен включать, как минимум, одну итерацию самоподобия. Это условие требует выполнения критерия для отношения максимальной S_{\max} и минимальной S_{\min} площадей используемых при измерении квадратов [12]:

$$\frac{S_{\max}}{S_{\min}} > 2^{2/D_k} . \quad (8)$$

Таким образом, для изложенной выше методики получим $S_{\max}/S_{\min}=576/20,25=28,4$, что больше значения $2^{2/D_k}=2,07$ в случае рассматриваемого нанокompозита ПП/ CaCO_3 . Это доказывает правильный выбор интервала масштабов измерения [11].

В свою очередь, следующее неравенство дает возможность определить число итераций самоподобия μ [12]:

$$\left(\frac{S_{\max}}{S_{\min}} \right)^{D_k/2} > 2^\mu . \quad (9)$$

При использовании цитированных выше характеристик, включенных в неравенство (9), для нанокompозита ПП/ CaCO_3 получим $\mu=2,30$, иначе говоря, для указанного наноматериала число итераций самоподобия превышает единицу, что опять доказывает корректность определения размерности D_k [8].

Далее следует рассмотреть те физические факторы, которые определяют снижение размерности D_k в случае дисперсно-наполненных нанокompозитов относительно аналогичных микрокомпозитов или, другими словами, причины формирования квазилинейных структур нанонаполнителя в первых и квазиобъемных – во-вторых. Теоретически размерность D_k можно рассчитать с помощью следующего уравнения [3]:

$$\Phi_{mf} = \frac{D_k + 2,55d_0 - 7,10}{4,18} , \quad (10)$$

где Φ_{mf} – относительное содержание межфазных слоев, d_0 – размерность поверхности исходных наночастиц.

Как известно [5], все типы нанонаполнителей имеют достаточно высокую удельную поверхность и в силу этого обстоятельства большие значения d_0 , тогда как значения Φ_{mf} для них относительно невелики из-за малых содержаний нанонаполнителя. Полагая для них $\Phi_{mf}=0,2$ и $d_0=2,6$, получим согласно уравнению (10) величину $D_k=1,31$, что хорошо соответствует цитиро-

ванным выше экспериментальным значениям этой размерности.

Таким образом, приведенные выше данные продемонстрировали, что структура дисперсного нанонаполнителя в полимерной матрице нанокомпозигов имеет форму разветвленных «цепочек» (квазилинейных формирований), обладающих фрактальными свойствами. Их интервал самоподобия или фрактального поведения составляет $\sim 0,42-2,18$ мкм в случае нанокомпозигов ПП/ CaCO_3 . В таком диапазоне размерность упомянутых «цепочек» D_k может быть определена несколькими теоретическими и экспериментальными методами. Формирование квазилинейных структур дисперсного нанонаполнителя обусловлено двумя характерными для него факторами: высокой удельной поверхностью и, следовательно, большой фрактальной размерностью поверхности наночастиц и типичным малым содержанием нанонаполнителя в таких наноматериалах [6, 19].

Как отмечалось выше, в настоящее время принято считать, что введение в такие крупномасштабные полимеры, как полиэтилены, органических и неорганических наполнителей служит наиболее экономически выгодным и эффективным способом улучшения их свойств. Упомянувшийся выше карбонат кальция длительное время используется для этих целей. Этот наполнитель в основном применяется в промышленном получении пленок полиолефинов различного предназначения, поскольку он повышает производительность перерабатывающего оборудования, способствует получению гладкой матовой поверхности, облегчает нанесение печати. Тем не менее, частицы CaCO_3 с диаметром в микрометровом диапазоне слабо влияют на механические показатели модифицированных полимеров, поскольку он квалифицируется как инертный наполнитель. Использование наночастиц CaCO_3 даже с применением поверхностно-активных веществ не всегда повышает его армирующую способность [20-22]. В работе [23] было продемонстрировано, что относительно небольшая армирующая способность наночастиц карбоната кальция вызвана двумя факторами: сильным процессом агрегации этих наночастиц и их невысоким уровнем адгезии на границе раздела с полимерной

матрицей. В работе [24] было исследовано влияние процесса агрегации на свойства дисперсно-наполненных нанокompозитов полиэтилен низкой плотности/карбонат кальция (ПЭНП/CaCO₃).

В работе [25] были исследованы три базовых варианта зависимости отношения $E_{\kappa}/E_{\text{м}}$ (где E_{κ} и $E_{\text{м}}$ – модули упругости композитного материала и матричного полимера, соответственно, а отношение $E_{\kappa}/E_{\text{м}}$ принято называть степенью усиления композита) от концентрации наполнителя по объему $\varphi_{\text{н}}$. Было обнаружено наличие трех базовых видов зависимостей $E_{\kappa}/E_{\text{м}}(\varphi_{\text{н}})$:

1) случай совершенной адгезии на границе полимерная матрица-наполнитель, трактуемой формулой Кернера, и тогда указанная зависимость описывается следующим образом:

$$\frac{E_{\kappa}}{E_{\text{м}}} = 1 + 11,6\varphi_{\text{н}} - 44,4\varphi_{\text{н}}^2 + 96,3\varphi_{\text{н}}^3, \quad (11)$$

2) случай отсутствия адгезионной прочности на указанной границе, но наличия сильного трения между полимерной матрицей и наполнителем, который дается формулой:

$$\frac{E_{\kappa}}{E_{\text{м}}} = 1 + \varphi_{\text{н}}, \quad (12)$$

3) случай идеального проскальзывания между полимерной матрицей и наполнителем при отсутствии взаимодействий между ними и тогда модуль упругости композита полностью определяется несущим поперечным сечением полимерной матрицы, что дается уравнением:

$$\frac{E_{\kappa}}{E_{\text{м}}} = 1 - \varphi_{\text{н}}^{2/3}. \quad (13)$$

На рис. 5 показано сравнение полученной экспериментально и оцененных по уравнениям (11)-(13) зависимостей степени усиления $E_{\kappa}/E_{\text{м}}$ для нанокompозитов ПЭНП/CaCO₃. Это сравнение демонстрирует, что при относительно небольших содержаниях нанонаполнителя (соответствующего $W_{\text{н}}=15$ масс. % или $\varphi_{\text{н}}=0,185$ включительно) расчет согласно формуле (11) хорошо описывает экспериментальные данные, но при повышенных концентрациях

CaCO₃ наблюдается прогрессирующее по мере роста W_n несоответствие теории и эксперимента. Характерно, что это расхождение начинается по мере приближения содержания нанонаполнителя φ_n к порогу перколяции дисперсных наночастиц в полимерной матрице, который равен $\sim 0,2$ [26].

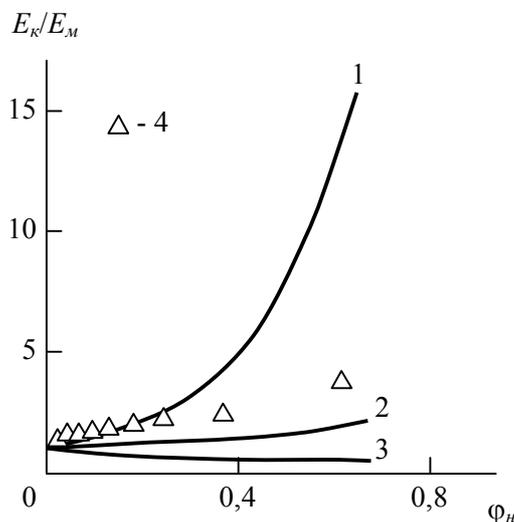


Рисунок 5 – Сравнение полученной экспериментально (1) и рассчитанных по уравнениям (11)-(13) (кривые 2-4, соответственно) зависимостей степени усиления E_k/E_m от объемного содержания нанонаполнителя φ_n для нанокompозитов ПЭНП/CaCO₃ [6]

Указанное выше расхождение экспериментальных данных и теоретического расчета можно объяснить двумя факторами – либо снижением уровня межфазных взаимодействий, либо усилением агрегации CaCO₃ при повышении его концентрации. Оценим вероятность реализации второго фактора. Дисперсионная теория [27] позволяет описать этот фактор агрегации исходных наночастиц CaCO₃, которая дает предел текучести σ_T нанокompозита так:

$$\tau_n = \tau_m + \frac{Gb_B}{\lambda}, \quad (14)$$

где τ_n и τ_m – предел текучести при сдвиге нанокompозита и полимерной матрицы, соответственно, G – модуль сдвига нанокompозита, b_B – вектор Бюргера, λ - дистанция между частицами CaCO₃ в полимерной матрице.

В случае реализации процесса агрегации исходных наночастиц уравне-

ние (14) видоизменяется до следующей формы [27]:

$$\tau_n = \tau_m + \frac{Gb_B}{k(r)\lambda}, \quad (15)$$

где параметр $k(r)$ является характеристикой процесса агрегации нанонаполнителя.

Параметры, входящие в уравнения (14) и (15), можно оценить так. Как известно [28], нормальное напряжение σ_T и напряжение сдвига τ_n связаны между собой общим соотношением:

$$\tau_n = \frac{\sigma_T}{\sqrt{3}}, \quad (16)$$

а модули сдвига G и Юнга E связаны между собой следующим простым уравнением [9]:

$$G = \frac{E}{d_f}, \quad (17)$$

где d_f – фрактальная размерность структуры нанокompозита, которую наиболее просто можно определить следующим образом [9]:

$$d_f = (d - 1)(1 + \nu), \quad (18)$$

где d – размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, для рассматриваемого случая $d=3$), ν - коэффициент Пуассона, который определяется из данных по одноосному растяжению использованием следующей формулы [29]:

$$\frac{\sigma_T}{E_n} = \frac{1 - 2\nu}{6(1 + \nu)}, \quad (19)$$

где σ_T и E_n – предел текучести и модуль Юнга нанокompозита.

В случае полимерных материалов значение вектора Бюргерса b_B можно оценить согласно следующей формуле [30]:

$$b_B = \left(\frac{60,5}{C_\infty} \right)^{1/2}, \quad \text{Å}, \quad (20)$$

в которой C_∞ является характеристическим отношением, зависящим от размерности структуры d_f следующим образом [30]:

$$C_\infty = \frac{2d_f}{d(d-1)(d-d_f)} + \frac{4}{3}. \quad (21)$$

Рис. 6 показывает изменение параметра агрегации $k(r)$ по мере вариации содержания нанонаполнителя φ_n в случае нанокompозитов ПЭНП/ CaCO_3 . Из этого графика следует ускорение роста $k(r)$ при $\varphi_n > 0,185$, что означает существенную интенсификацию агрегации исходных наночастиц CaCO_3 при его достаточно большой концентрации. Отметим, что указанная интенсификация роста $k(r)$ вновь реализуется при достижении величиной φ_n порога перколяции нанонаполнителя [26]. Далее, комбинируя формулы (5)-(7), можно получить следующее обобщенное уравнение [6]:

$$k(r)\lambda = \left[\left(\frac{0,251\pi D_{aep}^{1/3}}{W_n} \right)^{1/3} - 2 \right] \frac{D_{aep}}{2}. \quad (22)$$

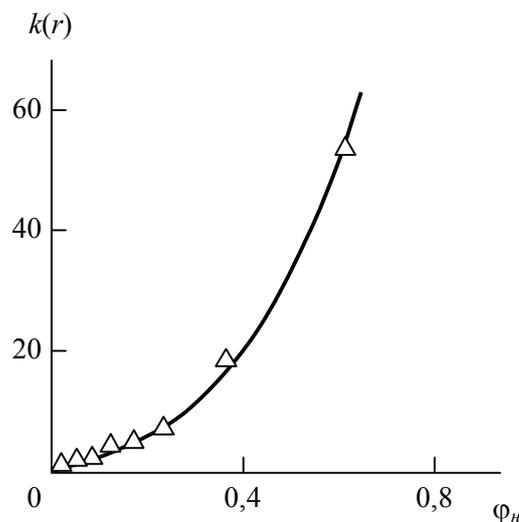


Рисунок 6 – Корреляция параметра агрегации $k(r)$ и концентрации нанонаполнителя по объему φ_n для нанокompозитов ПЭНП/ CaCO_3 [24]

Уравнение (22) позволяет определить реальный диаметр агрегатов исходных наночастиц в полимерной матрице D_{aep} . Далее формула (7) позволяет оценить реальную плотность ρ_n этих агрегатов, а формула (6) – реальное объемное содержание CaCO_3 . Затем согласно уравнению (11) можно получить теоретическую корреляцию $E_n/E_m(\varphi_n)$. На рис. 7 показано сравнение расчи-

танной указанным способом и полученной экспериментально зависимостей E_n/E_m для нанокомпозитов ПЭНП/ CaCO_3 . Из этого сравнения видно, что предложенная трактовка позволяет получить хорошее согласование эксперимента и теории для всего использованного диапазона W_n . Указанное согласование означает совершенную адгезию (по Кернеру) между полимерной матрицей и нанонаполнителем независимо от степени агрегации частиц CaCO_3 [6].

Другим вариантом определения степени агрегации CaCO_3 является оценка среднего количества наночастиц исходного нанонаполнителя n_q на один агрегат, что можно выполнить с помощью следующего уравнения [31]:

$$R_{agr} = \left(\frac{n_q S_q}{\pi \eta} \right)^{1/2}, \quad (23)$$

где R_{agr} – радиус агрегата исходных наночастиц, который можно оценить применением формулы (22), S_q – поперечное сечение исходной частицы CaCO_3 , η – плотность упаковки, равная для рассматриваемого случая монодисперсных кругов 0,74 [31].

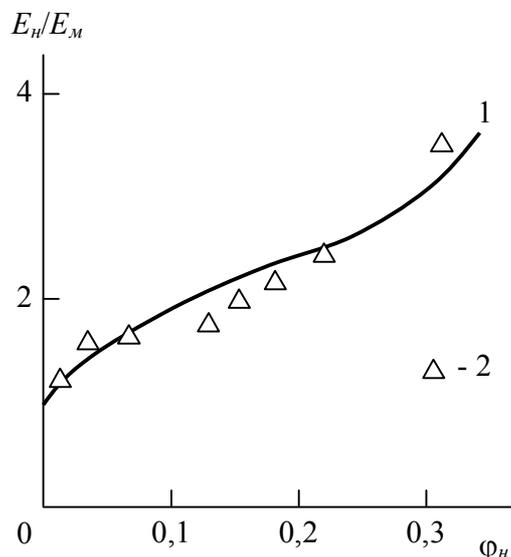


Рисунок 7 – Зависимости степени усиления E_n/E_m от реального объемного содержания нанонаполнителя ϕ_n . 1 – определение по формуле (11), 2 – экспериментальные результаты для нанокомпозитов ПЭНП/ CaCO_3 [6]

Рис. 8 дает зависимость числа исходных наночастиц n_c на один агрегат от массовой концентрации нанонаполнителя W_n для нанокомпозитов ПЭНП/ CaCO_3 . Как и ожидалось из вышеизложенных соображений, при $W_n=15$ масс. %, т.е. при достижении порога перколяции нанонаполнителя, наблюдается резкое увеличение n_c и при $W_n=50$ масс. % среднее количество исходных частиц CaCO_3 на один агрегат уже превышает 40.

Следующий этап предполагает исследование влияния второго из упомянутых фактов (уровня межфазной адгезии) на примере нанокомпозитов ПЭНП/ CaCO_3 . В работе [13] этот показатель был количественно оценен с помощью параметра b_p , определенного с использованием следующей формулы [32]:

$$\sigma_p^H = \sigma_p^M K_n - b_p \varphi_n, \quad (24)$$

где σ_p^H и σ_p^M - соответственно прочность нанокомпозита и полимерной матрицы, K_n - коэффициент концентрации напряжения. Очевидно, если повышение b_p означает снижение σ_p^H при прочих равных условиях, то это предполагает уменьшение уровня межфазных взаимодействий [33].

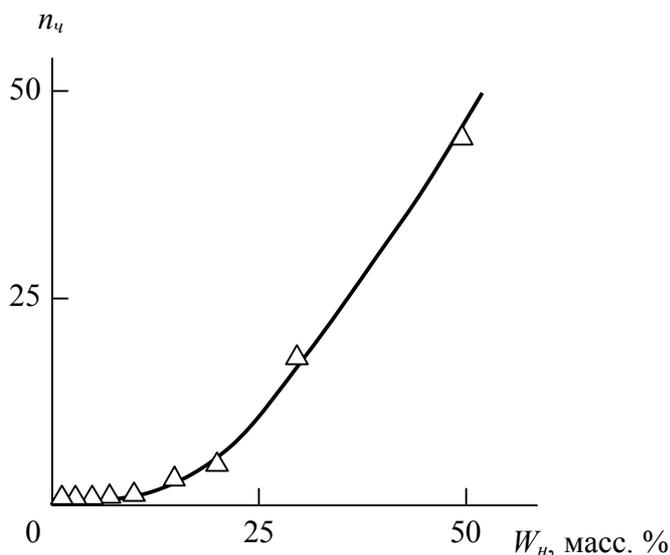


Рисунок 8 – Корреляция количества исходных частиц нанонаполнителя на один агрегат n_c и его массового содержания W_n для нанокомпозитов ПЭНП/ CaCO_3 [6]

Авторы [13] приняли величину σ_p^m равной напряжению разрушения матричного полимера, которое для ПЭНП равно 12 МПа, а коэффициент K_n рассчитан согласно следующей формуле [33]:

$$\sigma_p^n = \sigma_p^m (1 - \varphi_n^{2/3}) K_n. \quad (25)$$

Рис. 9 демонстрирует корреляцию $b_p(W_n)$ для рассматриваемых нанокомпозитов ПЭНП/ CaCO_3 , которая обнаруживает слабое уменьшение b_p или соответствующее увеличение уровня межфазных взаимодействий в интервале $W_n=1-3$ масс. %, а далее значение b_p примерно постоянно и равно ~ 39 . Эта величина b_p предполагает довольно высокую степень межфазных взаимодействий.

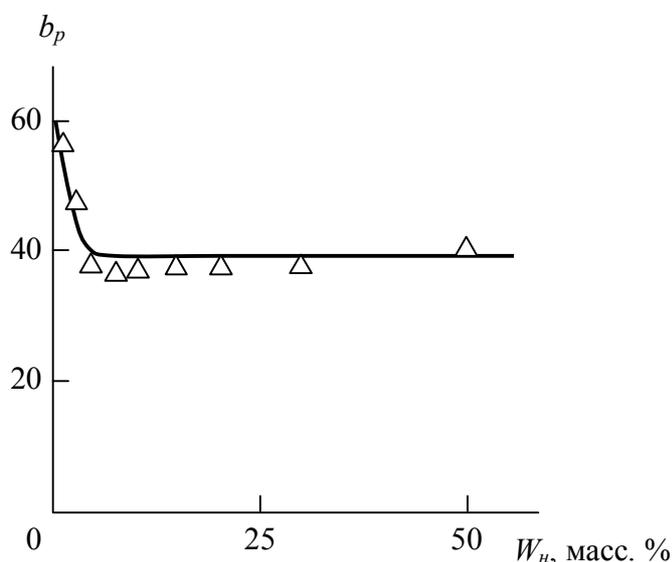


Рисунок 9 – Зависимость уровня межфазной адгезии, характеризуемого параметром b_p от массовой концентрации нанонаполнителя W_n для нанокомпозитов ПЭНП/ CaCO_3 [6]

Например, для нанокомпозитов полимер/органоглина с применением поверхностно-активных веществ значение b_p изменяется в диапазоне 36-132 [34]. Аналогичные оценки в случае таких же нанокомпозитов и применения в качестве поверхностно-активного вещества стеариновой кислоты [20] дает значение $b_p=136$. Таким образом, допущение относительно невысокой степени адгезионных взаимодействий как факторе, определяющем низкую степень

усиления для нанокompозитов, армированных CaCO_3 , сделанное в работе [23], подтверждается еще раз. Более того, сравнение результатов рис. 5, 6, 8 и 9 показывает, что единственным фактором, определяющим уменьшение полученной экспериментально степени усиления по сравнению с теоретически достижимой, служит агрегация исходных наночастиц и с точки зрения практики этот фактор идентичен уменьшению объемного содержания нанонаполнителя φ_n (для $W_n=50$ масс. % - в два раза) [13].

Затем исследуем практические вопросы применения дисперсных наночастиц в качестве нанонаполнителей для полимерных нанокompозитов. На рис. 10 показаны корреляции степени усиления E_n/E_m и концентрации нанонаполнителя по массе W_n для нанокompозитов полипропилен/ Na^+ -монтмориллонит (ПП/ММТ) [35] ПЭНП/ CaCO_3 .

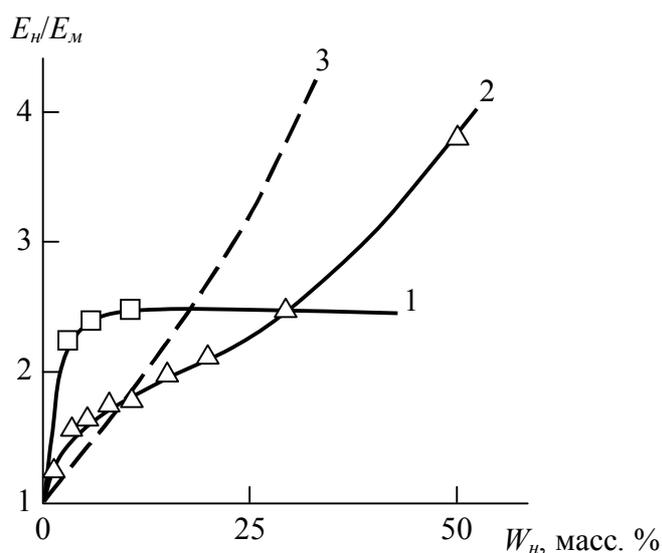


Рисунок 10 – Экспериментально полученные зависимости степени усиления E_n/E_m от массовой концентрации нанонаполнителя W_n для нанокompозитов ПП/ММТ (1) и ПЭНП/ CaCO_3 (2). 3 – оценка по формуле (11) [13]

Из сравнения этих графиков можно видеть, что при относительно небольших содержаниях нанонаполнителя W_n (<25 масс. %) нанокompозиты ПП/ММТ обладают более высокими величинами E_n/E_m при одних и тех же W_n , но при увеличении W_n это положение изменяется на противоположное. К тому же необходимо указать, что полимерные нанокompозиты, наполненные

дисперсными наночастицами, проще в процессе изготовления и обладают более низкой стоимостью. Проблема дисагрегации (эсфолиации) органоглины при достаточно больших ее содержаниях является очень сложной, что приводит к быстрому выходу кривой $E_n/E_m(W_n)$ на асимптотическую ветвь с условием $E_n/E_m = \text{const}$, что демонстрирует график рис. 10.

Следует указать, что подавление процесса агрегации исходных дисперсных наночастиц дает еще больший положительный эффект (рис. 10, зависимость 3), что особенно важно с практической точки зрения при наличии в настоящее время ряда методов для реализации этой процедуры [5, 36, 37]. Отметим, что показанное на рис. 10 соотношение корреляций E_n/E_m было теоретически предсказано в работе [38] для полимерных нанокомпозитов разных классов.

Таким образом, приведенные выше данные продемонстрировали, что пониженная по сравнению с теоретически достижимой степень усиления дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитов (на примере нанокомпозитов ПЭНП/ CaCO_3) определяется исключительно эффектом агрегации исходных наночастиц. Это снижение может происходить при примерно постоянном и достаточно высоком уровне межфазных взаимодействий. Рассматриваемые полимерные нанокомпозиты с практической точки зрения могут составить конкуренцию другим классам полимерных нанокомпозитов, особенно в случае реализации достаточно технологичных и эффективных способов подавления агрегации исходных наночастиц [6].

1.2. Эффект наноадгезии

Уровень межфазных взаимодействий или уровень межфазной адгезии определяет характеристики указанных материалов [39, 40], в том числе и полимерных нанокомпозитов [5]. Например, в работе [41] было показано, что в случае хорошей межфазной адгезии модуль упругости композитов увеличивается с повышением концентрации наполнителя, а в случае плохой или отсутствия адгезии – снижается (см. также уравнения (11)-(13)) [25]. Однако

экспериментальная оценка указанного уровня представляет большие затруднения, поскольку реальный уровень адгезии в композитах и тем более нанокompозитах значительно отличается от этого показателя, определенного на макроскопических образцах стандартными способами. Это различие обусловлено рядом неучтенных эффектов, имеющих место в реальных композиционных материалах, например, изменения структуры полимерной матрицы относительно матричного полимера [3-5, 36, 41] или агрегации наполнителя [42, 43]. Поскольку практически все показатели нанокompозитов являются функцией уровня межфазной адгезии, то наиболее оптимальным методом определения указанного уровня является его оценка, исходя из макроскопических свойств этих наноматериалов. С этой целью было предложено несколько методов [36, 44, 45]. В работах [46, 47] для этого метода использованы результаты теплового расширения для нанокompозитов на основе линейного гетероцепного гомополимера фенилон С-2 (аморфный полиамид), наполненного аэросилом. Исследованы два типа наноматериалов – полученные простым механическим смешиванием (фенилон/аэросил) и смешиванием компонентов во вращающемся электромагнитном поле для подавления агрегации нанонаполнителя (фенилон/аэросил-МП).

Кривые 1-3 на рис. 11 показывают три базовых вида зависимостей линейного коэффициента теплового расширения α_k от объемной концентрации нанонаполнителя φ_n для рассматриваемых наноматериалов. Случай, если между компонентами композита межфазные взаимодействия отсутствуют, показывает прямая 1, в случае $\alpha_m > \alpha_n$ (где коэффициенты теплового расширения полимерной матрицы и нанонаполнителя обозначены как α_m и α_n , соответственно) и отсутствия остаточной деформации сжатия в межфазных областях при нагреве полимерная матрица расширяется независимо от нанонаполнителя и тогда $\alpha_k = \alpha_m$ [48], а прямая 2 описывает простое правило смесей [48]:

$$\alpha_k^{cm} = \alpha_m (1 - \varphi_n) + \alpha_n \varphi_n, \quad (26)$$

где α_k^{cm} - коэффициент теплового расширения смеси.

Уравнение (26) корректно только для идеального случая, а именно, независимого друг от друга расширения компонент. Кривая 3 описывается известным уравнением Тернера [48]:

$$\alpha_{\kappa}^T = \frac{\alpha_m(1 - \varphi_n)K_m + \alpha_n\varphi_n K_n}{(1 - \varphi_n)K_m + \varphi_n K_n}, \quad (27)$$

в котором объемные модули полимерной матрицы и нанонаполнители обозначены как K_m и K_n , соответственно.

Формула (27) получена применением метода равенства деформаций для оценки коэффициента термического расширения смесей, где также учитываются массовое соотношение компонент, их модуль упругости, плотность и коэффициент термического расширения. При условии корректности сделанных предположений уравнение (27) может быть использовано и в случае полимерных нанокомпозитов [13]. На рис. 11 экспериментально полученные величины α_{κ} представлены точками, в том числе и для фенилона, для которого справедливо $\alpha_{\kappa} = \alpha_m$. Укажем, что в работах [5, 13] вместо объемного модуля K в уравнении Тернера применялись величины модуля Юнга E , что в случае полимерных нанокомпозитов позволяет определить нижнее предельное значение α_{κ} [48]. Как можно видеть из рис. 11, экспериментально определенные значения α_{κ} ложатся гораздо ниже зависимости, соответствующей формуле Тернера. Иначе говоря, в рассматриваемом случае экспериментально определенные значения α_{κ} оказались ниже предполагаемых для полимерных композитов предельных величин α_{κ} . Отметим также более низкие значения α_{κ} в случае нанокомпозитов фенилон/аэросил-МП относительно полученных механическим смешиванием нанокомпозитов фенилон/аэросил. Это наблюдение предполагает, что обработка во вращающемся электромагнитном поле компонент нанокомпозита приводит к подавлению агрегации дисперсного нанонаполнителя и соответствующему уменьшению α_{κ} .

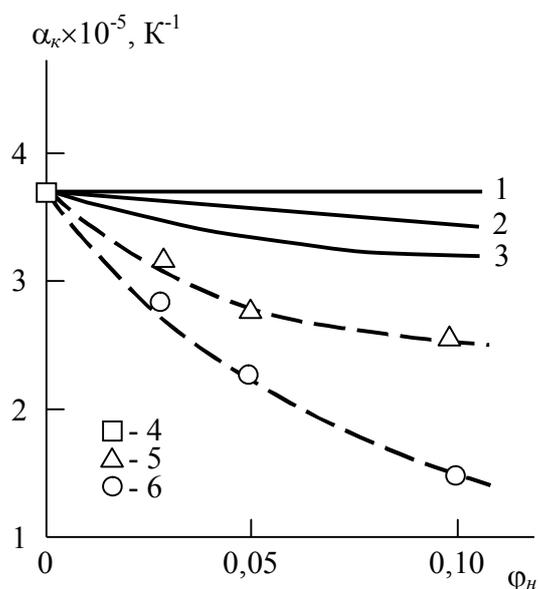


Рисунок 11 – Зависимости линейного коэффициента теплового расширения α_k от концентрации нанонаполнителя по объему ϕ_n . 1 – отсутствие межфазных взаимодействий; 2 – правило смесей; 3 – уравнение Тернера; 4-6 – экспериментально полученные результаты для исходного фенилона (4) и нанокompозитов фенилон/аэросил (5), фенилон/аэросил-МП (6) [5]

Далее рассмотрим физические факторы, лежащие в основе отмеченных выше вариаций α_k в случае нанокompозитов, наполненных дисперсным аэросилом. Оценку степени межфазных взаимодействий в полимерных нанокompозитах позволяет безразмерный параметр b_α , который можно определить с помощью следующего уравнения [48]:

$$\alpha_k = \alpha_k^{cm} - b_\alpha (\alpha_k^{cm} - \alpha_k^T). \quad (28)$$

Увеличение параметра b_α по абсолютной величине означает повышение уровня межфазной адгезии. В случае достаточно большого количества полимерных микрокомпозитов на основе разных наполнителей и матричных полимеров параметр b_α изменяется в пределах -0,19-1,39 [48]. Для нанокompозитов на основе фенилона расчет по формуле (28) продемонстрировал, что в случае применения аэросила $b_\alpha \approx 6$, в случае нанокompозитов фенилон/аэросил-МП $b_\alpha \approx 12$. В случае нанокompозитов на основе фенилона, наполненных дисперсными наночастицами оксинитрид кремния-иттрия (фени-

лон/ОКИ) параметр b_α изменяется в интервале $\sim 5,40-0,35$, снижаясь по мере повышения φ_n (рис. 12) [47]. Это означает, что уровень межфазной адгезии в дисперсно-наполненных полимерных нанокompозитах может значительно (на порядок) превышать указанный уровень в случае микрокомпозитов. Этот эффект был определен как наноадгезия по аналогии с работой [49], в которой был измерен уровень межфазной адгезии на микро- и наноуровнях для двухслойных пленок полистирола и оказалось, что адгезионная прочность на наноуровне гораздо выше, чем на микроуровне. Наблюдаемое явление было объяснено более высокой степенью совершенства контактного слоя между пленками полистирола на наноуровне [49].

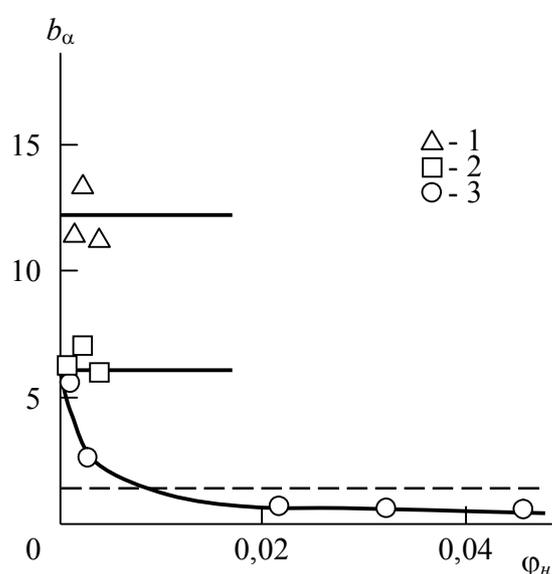


Рисунок 12 – Зависимости параметра b_α от концентрации нанонаполнителя по объему φ_n для нанокompозитов фенилон/аэросил-МП (1), фенилон/аэросил (2) и фенилон/ОКИ (3). Предельная величина b_α для микрокомпозитов показана горизонтальной штриховой линией [13]

Для полимерных нанокompозитов эффект наноадгезии обусловлен малой площадью контакта между нанонаполнителем и полимерной матрицей. Сравнивая график рис. 12 и исходный размер частиц нанонаполнителя, равный 64 нм для ОКИ и 25 нм для аэросила, можно предположить, что значение b_α определяется по крайней мере двумя факторами, а именно, размером

исходных дисперсных наночастиц и уровнем их агрегации, т.е. в конечном итоге размеров их агрегатов. Например, величина b_α в случае аэросила больше, чем для наночастиц ОКИ, а применение вращающегося электромагнитного поля, т.е. подавление агрегации исходных частиц аэросила, увеличивает величину b_α примерно в два раза. И, наконец, повышение размеров агрегатов частиц ОКИ при их агрегации по мере увеличения концентрации нанонаполнителя также приводит к снижению b_α (рис. 12).

Из микрофотографий нанокомпозитов фенилон/аэросил и фенилон/аэросил-МП, показанных на рис. 13 (а-в) и 13 (г-е), соответственно, содержащих 1 масс. % нанонаполнителя, вытекает подавление агрегации исходных наночастиц аэросила обработкой во вращающемся электромагнитном поле. Этот эффект особенно заметен на рис. 13 г, где показано «облако» исходных наночастиц, которые не смогли сформировать агрегат из-за применения указанной технологии. И наоборот, микрофотографии рис. 13 а-в показали значительную агрегацию исходных частиц аэросила с образованием агрегатов большого размера. Данные рис. 13 являются доказательством корректности сделанного выше вывода о том, что наблюдаемый эффект наноадгезии, характеризуемый критерием $b_\alpha > 1,0$, является чисто размерным эффектом или истинным наноэффектом [50]. Как хорошо известно [51], невозможно достичь полного прилегания при контакте поверхностей разных пар материалов. Этот контакт происходит только по определенным (выступающим) участкам поверхности, что делает реальную площадь контакта меньше номинальной и снижает уровень адгезии. Если площадь контакта снижается до нанометрового масштаба, то это делает маловероятным наличие выступов и впадин большого размера и это обстоятельство увеличивает как площадь контакта, так и уровень адгезии для него. Более строго этот критерий можно выразить так: эффект наноадгезии реализуется при сравнимом размерном масштабе наночастиц и макромолекулярного клубка полимера, т.е. при масштабах несколько нанометров [52].

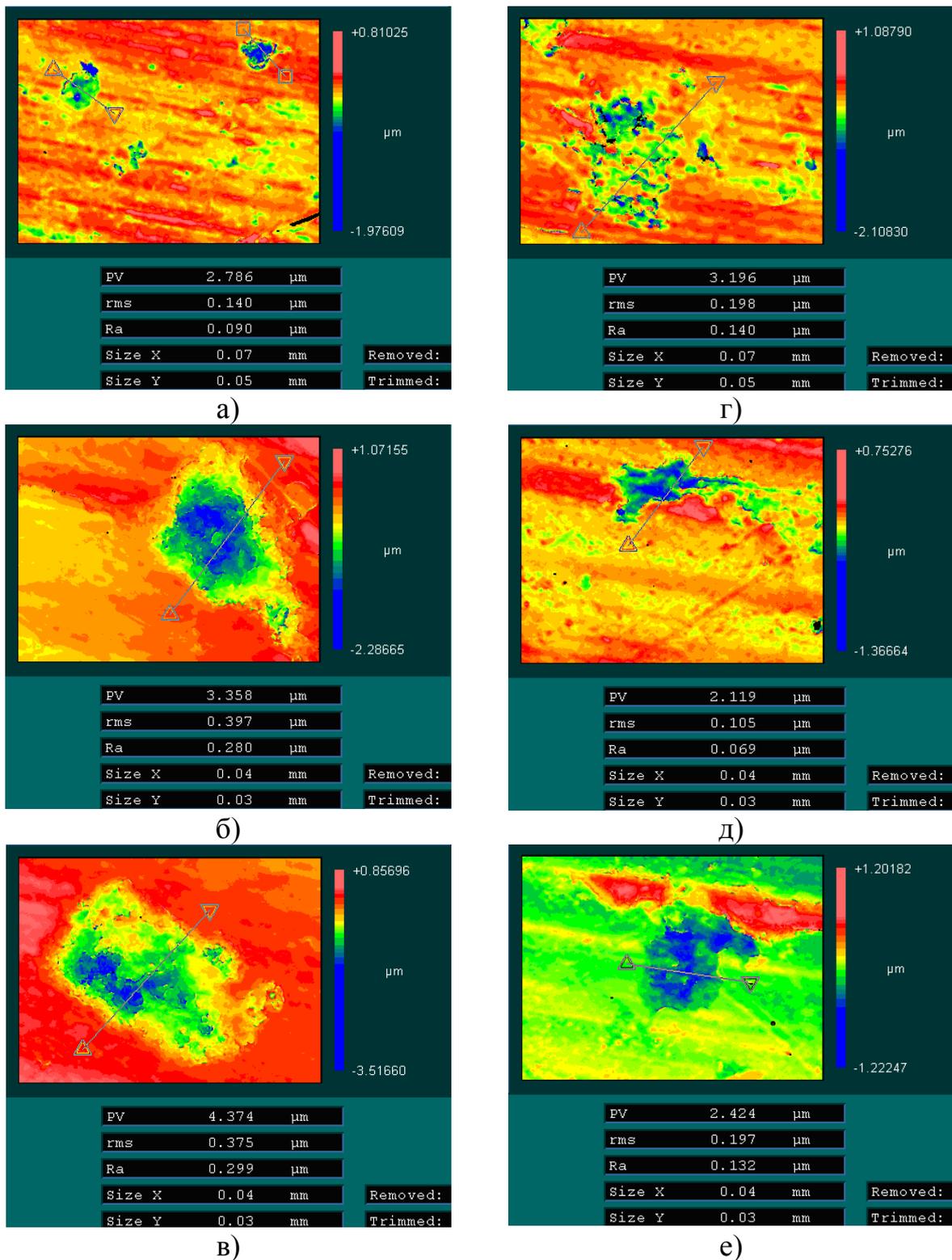


Рисунок 13 – Полученные с использованием анализатора структуры поверхности “Zygo New View 5022” микрофотографии нанокомпозитов фенилон/аэросил (а, б, в) и фенилон/аэросил-МП (г, д, е) [13]

На рис. 14 показана зависимость параметра b_α от усредненной площади поверхности исходных наночастиц S_n при моделировании этих наночастиц

как сфер для упомянутых выше дисперсно-наполненных нанокомпозитов на основе фенилона. График этого рисунка демонстрирует снижение уровня межфазной адгезии, характеризуемого параметром b_α , по мере роста S_q или размера (диаметра) наночастиц и при $S_q=2 \times 10^4 \text{ нм}^2$, т.е. при диаметре $\sim 80 \text{ нм}$, зависимость $b_\alpha(S_q)$ асимптотически стремится к $b_\alpha \approx 1,0$ или уровню совершенной адгезии по Кернеру, характеризуемого условием $\alpha_k = \alpha_k^T$, вытекающим из уравнения (27).

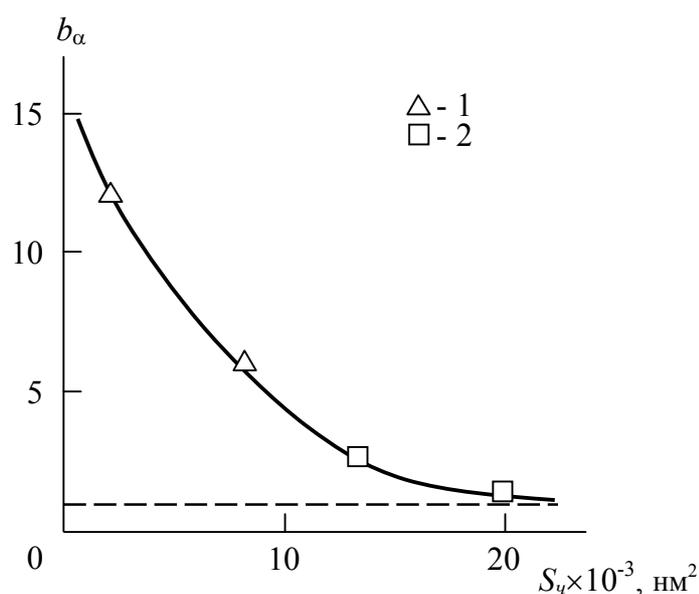


Рисунок 14 – Зависимость уровня межфазной адгезии, характеризуемого параметром b_α , от усредненной площади поверхности наночастиц S_q для нанокомпозитов на основе фенилона, наполненных аэросилом (1) и ОКИ (2). Уровень совершенной (по Кернеру) адгезии, т.е. $b_\alpha=1,0$, указан горизонтальной штриховой линией [13]

Эффект наноадгезии оказывает существенное влияние на свойства полимерных наноматериалов. Из результатов рис. 11 вытекает, что введение в фенилон всего 1 масс. % аэросила может снизить величину α_k приблизительно втрое, что и наблюдается на примере нанокомпозитов фенилон/аэросил-МП. Чтобы реализовать аналогичное уменьшение α_k в случае микрокомпозитов, требуется введение наполнителя с концентрацией по объему $\varphi_n \approx 0,3-0,7$

[48], иначе говоря, примерно на два порядка больше. Снижение α_k вдвое для нанокompозитов полимер/органоглина реализуется при добавке 4,7 масс. % [53].

Таким образом, рассмотренные выше теоретические и экспериментальные данные показали реализацию эффекта наноадгезии в дисперсно-наполненных полимерных нанокompозитах, который заключается в сильном (на порядки величины) увеличении уровня межфазной адгезии на границе наноапполнитель-полимерная матрица. Этот эффект является истинным размерным эффектом и достигается в том случае, когда диаметр частиц (агрегатов частиц) наноапполнителя снижается ниже 80 нм, т.е. в размерном интервале истинных наночастиц [54].

В настоящее время хорошо известно [55], что межфазные области в полимерных нанокompозитах служат таким же армирующим элементом их структуры, как и собственно наноапполнитель. Аналитически этот постулат выражается следующим перколяционным соотношением [5]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(\varphi_n + \varphi_{mf})^{1,7}, \quad (29)$$

где E_n/E_m – степень усиления нанокompозита, φ_{mf} – относительное содержание межфазных областей.

Тем не менее, указанный постулат является чисто теоретическим и базируется на предположении «замораживания» (снижения до нуля) молекулярной подвижности или кристаллизации в областях полимерной матрицы, прилегающих к поверхности агрегатов наноапполнителя [57]. В работе [56] было выполнено экспериментально доказательство указанного постулата, для чего использовались методы атомной микроскопии полуконтактным методом в режиме модуляции силы. Затем данные измерений обрабатывались с помощью специализированного программного пакета SPIP (Scanning Probe Image Processor, Дания) [58].

Рис. 15 показывает обобщенные результаты оценки модуля упругости компонент исследуемого нанокompозита, которые были получены в процессе

интерполяции результатов наноиндентирования. Изображение структуры нанокompозита с частицами наношунгита, обработанное программным пакетом SPIP, дает возможность определить экспериментально толщину межфазной области l_{mf} , которая на рис. 15 представлена ступенькой на межфазной границе наноапполнитель-эластомерная матрица нанокompозита. Подсчет размеров 34 таких ступенек (межфазных областей) на изображениях различных поперечных сечений межфазных областей, обработанных в пакете SPIP, позволил определить усредненную экспериментальную величину толщины межфазной области $l_{mf}=8,7$ нм в нанокompозитах бутадиен-стирольный каучук/наношунгит. Другим важным результатом этих измерений является то, что данные наноиндентирования (рис. 15, цифры справа) продемонстрировали, что модуль упругости межфазных областей только на 23-45 % меньше соответствующего параметра для наношунгита, но больше модуля упругости полимерной матрицы в 6,0-8,5 раз.

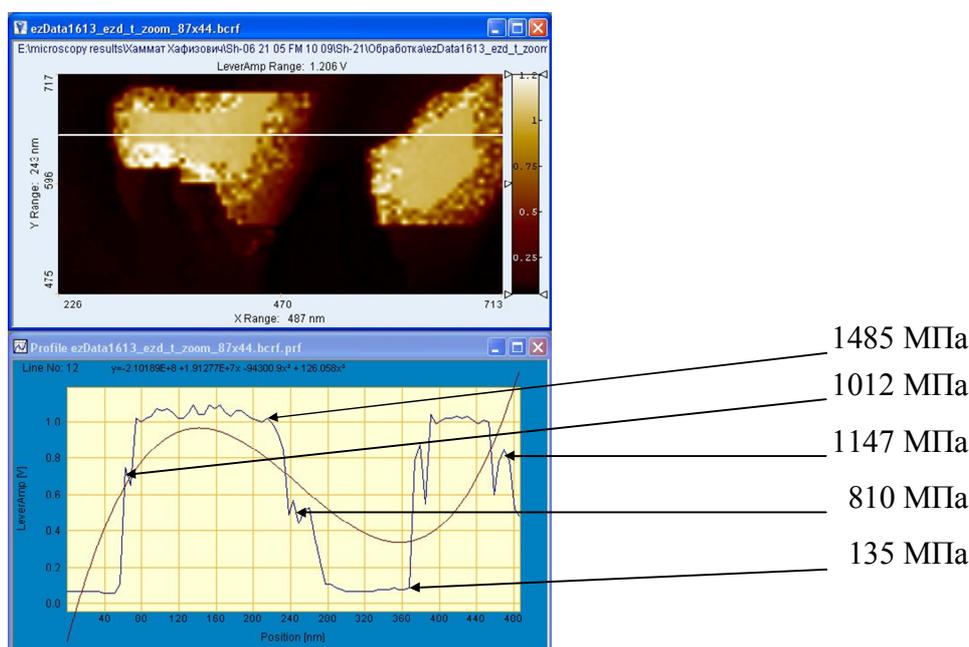


Рисунок 15 – Изображение нанокompозита бутадиен-стирольный каучук/наношунгит, полученное методом модуляции силы в атомно-силовом микроскопе и обработанное в программе SPIP, а также полученные методом наноиндентирования механические характеристики структурных компонент этого наноматериала [56]

И в заключение отметим следующий важный аспект данных рис. 15, которые продемонстрировали, что экспериментально определенный модуль упругости наношунгита $E_{шy}$ равен $\sim 1,49$ ГПа, тогда как номинальное его значение составляет 31 ГПа [59], т.е. примерно в 20 раз больше. Это означает, что величина $E_{шy} \approx 1,49$ ГПа определена для агрегатов частиц наношунгита. В работе [31] было показано, что в случае специфической структуры нанонаполнителя в полимерной матрице, а именно «цепочек» его частиц, модуль упругости наполнителя E_n является функцией модуля упругости матричного полимера E_m и определяется так:

$$E_n = 11E_m. \quad (30)$$

Как следует из данных рис. 15, соотношение (30) точно описывает величину E_n при $E_m = 0,135$ ГПа. Это означает, что величина E_n является функцией жесткости среды, окружающей агрегаты частиц нанонаполнителя, т.е. полимерной матрицы.

1.3. Степень усиления дисперсно-наполненных полимерных нанокомпо- зитов

Как известно [33], степень усиления E_n/E_m является основной характеристикой полимерных композитов (нанокомпозитов), показывающей эффективность применения того или иного наполнителя (нанонаполнителя). Для ее трактовки в настоящее время используются разные модели: микромеханические [25, 33], перколяционные [5, 31] и фрактальные [3-5]. Между этими типами моделей существует основное различие: если микромеханические модели включают в расчет указанного параметра исходный модуль упругости нанонаполнителя, то перколяционные и фрактальные модели не учитывают его. В работе [6] одна из большого числа микромеханических моделей была использована для теоретического описания зависимости E_n/E_m от объемного содержания нанонаполнителя ϕ_n в случае нанокомпозитов полипропилен/углеродные нанотрубки (ПП/УНТ). Для этой цели применялась модель

Коунто, базовым соотношением которой является следующее [33]:

$$\frac{1}{E_n} = \frac{1 + \varphi_n^{1/2}}{E_m} + \frac{1}{(1 - \varphi_n^{1/2}) / \varphi_n^{1/2} E_m + E_{nn}}, \quad (31)$$

где E_{nn} – модуль упругости нанонаполнителя.

Уравнение (31) получено при условии совершенной (по Кернеру) межфазной адгезии. Авторы [19] показали на примере нанокompозитов ПП/УНТ, что вариация модуля упругости углеродных нанотрубок от его номинального значения (~ 1000 ГПа [5]) до реальной величины (~ 50 ГПа [55]) изменяет модуль упругости нанокompозита всего на 3 % при прочих равных условиях.

В случае рассматриваемых наноматериалов эффект усиления является критически сложным вопросом и не может быть решен только лишь введением частиц наноразмера в полимер с целью повышения площади контакта на межфазной границе. Даже на основе самых общих постулатов очевидно, что указанный эффект должен контролироваться, как минимум, тремя группами характеристик: свойствами нанонаполнителя, полимерной матрицы и степенью межфазных взаимодействий между этими компонентами. Авторы [60] выполнили количественный анализ воздействия упомянутых факторов на степень усиления нанокompозитов фенилон/ОКИ.

На рис. 16 показаны зависимости модуля упругости E_n от объемной концентрации нанонаполнителя φ_n , рассчитанные согласно уравнению (29), с принятием в расчет уровня межфазной адгезии b_α и без него, а также полученная экспериментально. Из приведенного на рис. 16 сравнения указанных зависимостей видно, что без учета уровня межфазной адгезии (кривая 1) соответствие теории и эксперимента достаточно плохое, но включение в расчет параметра b_α дает очень хорошее соответствие эксперимента и теории (их среднее расхождение составляет менее 2 %). Следует указать, что параметр b_α в рассматриваемом случае определен экспериментально независимым способом, использующим уравнение (28). В рассматриваемом случае применения b_α имеет два очевидных достоинства. Во-первых, учет уровня межфазной адгезии дает возможность учесть базовые качественные особенности зависи-

мости $E_n(\varphi_n)$ – увеличение («горб») модуля упругости при небольших φ_n и более умеренный рост E_n при $\varphi_n \geq 0,023$ при $b_\alpha < 1$ в силу агрегации наночастиц ОКИ. Во-вторых, уравнение (29) с учетом b_α количественно определяет взаимосвязь степени усиления нанокомпозита и уровня межфазной адгезии.

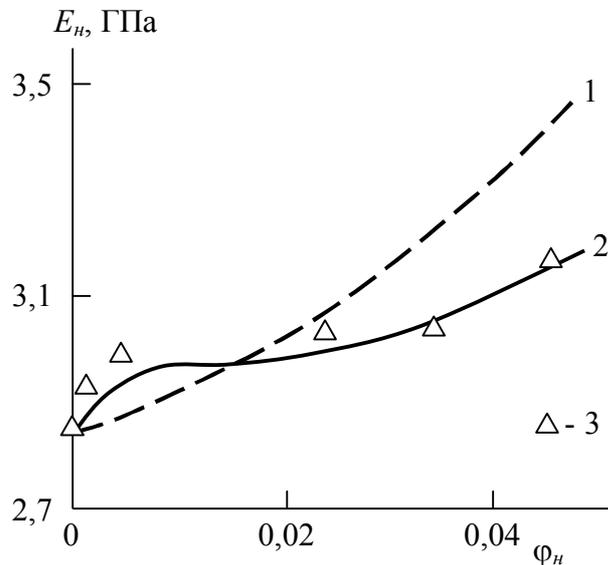


Рисунок 16 – Зависимости модуля упругости E_n от концентрации по объему нанонаполнителя φ_n для нанокомпозитов фенилон/ОКИ. 1, 2 – расчет согласно уравнению (29) без учета (1) и с учетом реального уровня межфазной адгезии (2), 3 – экспериментальные данные [60]

Авторы [34] предложили следующее уравнение для расчета степени усиления E_n/E_m нанокомпозитов полимер/органоглина, которое принимает во внимание молекулярные характеристики матричного полимера:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 0,32W_n^{1/2}l_{cm}, \quad (32)$$

где W_n – массовое содержание органоглины, l_{cm} – длина статистического сегмента основной цепи матричного полимера, характеризующая ее жесткость.

В случае дисперсно-наполненных нанокомпозитов формулу (32) следует видоизменить введением в нее диаметра исходных частиц нанонаполнителя D_q , что дает возможность получить альтернативную формулу для расчета степени усиления E_n/E_m указанных полимерных нанокомпозитов [38]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + \frac{0,19W_n l_{cm}}{D_q^{1/2}}, \quad (33)$$

где W_n дается в масс. %, l_{cm} и D_q – в нанометрах.

На рис. 17 приводится сравнение рассчитанных по уравнению (33) и определенных экспериментально величин степени усиления для двух серий дисперсно-наполненных нанокомпозитов (на основе полипропилена и фенилона), которое продемонстрировало, что указанное уравнение позволяет достаточно точно описание данных эксперимента для этих нанокомпозитов [61].

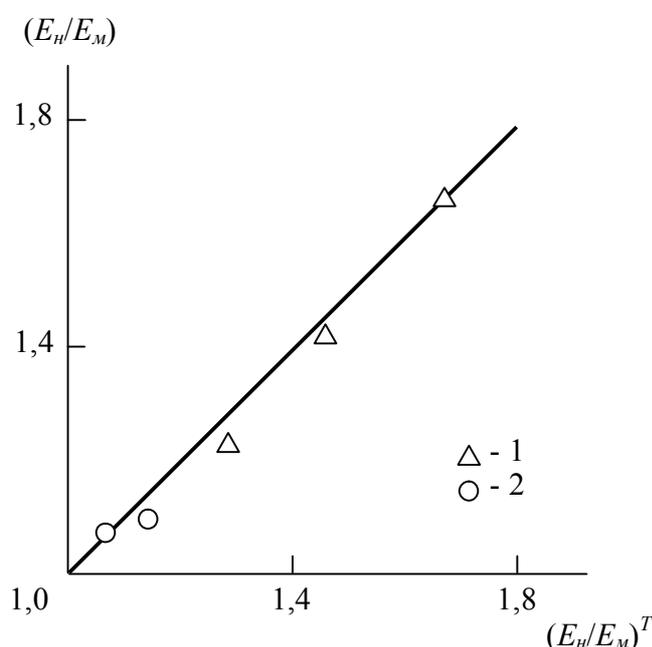


Рисунок 17 – Сравнение полученных экспериментально E_n/E_m и рассчитанных по формуле (33) $(E_n/E_m)^T$ величин степени усиления для нанокомпозитов на основе полипропилена (1) и фенилона (2) [38]

Ранее было показано [1, 37, 61, 62], что эффективность дисперсных частиц наполнителя как армирующего элемента определяется диаметром этих частиц. Рис. 18 показывает зависимость $E_n/E_m(D_q)$, определенную согласно уравнению (33), где были использованы следующие величины включенных в эту формулу характеристик: $W_n=30$ масс. %, $l_{cm}=1$ нм. Этот график демонстрирует существенное увеличение армирующей эффективности дис-

персных частиц при снижении их размера D_q , что отмечалось в работах [37, 61, 62]. Кроме того, на рис. 18 показаны предельные значения «усиливающих» и «суперусиливающих» наночастиц в рамках терминологии работы [37] (вертикальные штриховые линии 1 и 2, соответственно). Можно видеть, что указанная классификация хорошо соответствует теоретическим результатам, полученным с использованием уравнения (33).

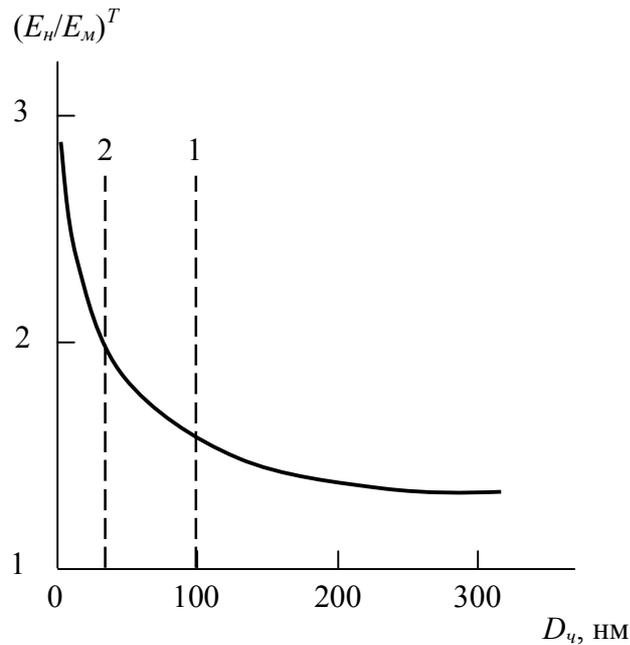


Рисунок 18 – Зависимость рассчитанной по уравнению (33) теоретической степени усиления $(E_n/E_m)^T$ от размера исходных частиц наполнителя D_q для дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитов. Предельные значения D_q для «усиливающих» (1) и «суперусиливающих» (2) наполнителей показаны вертикальными штриховыми линиями [61]

Теоретические зависимости степени усиления $(E_n/E_m)^T$, определенные по уравнениям (32) и (33) при $l_{cm}=1$ нм и $D_q=7$ нм для нанокомпозитов полимер/органоглина и дисперсно-наполненных нанокомпозитов, соответственно, приведены на рис. 19. Сравнение этих зависимостей показало, что при небольших концентрациях нанонаполнителя ($W_n < 20$ масс. %) армирующая эффективность при сравнимых величинах W_n выше для нанокомпозитов полимер/органоглина, но при условии $W_n > 20$ масс. % армирующая эффективность

дисперсных наночастиц становится выше.

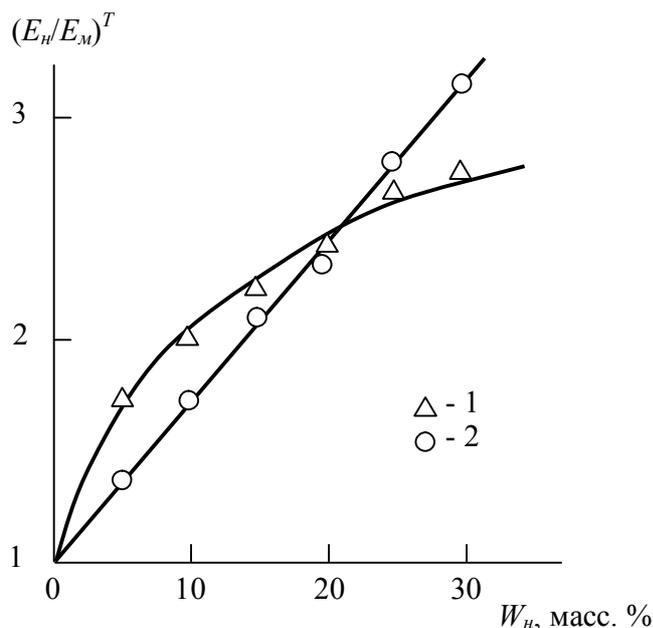


Рисунок 19 – Теоретические зависимости степени усиления $(E_n/E_m)^T$ от массовой концентрации нанонаполнителя W_n для нанокомпозитов полимер/органоглина (1) и дисперсно-наполненных нанокомпозитов (2), рассчитанные согласно уравнениям (32) и (33), соответственно [61]

Этот эффект следует объяснить, исходя из известных в настоящее время наблюдений. Авторы [63] показали, что органоглина при концентрациях $W_n \geq 10$ масс. % имеет сильную тенденцию к агрегации отдельных нанопластин, что приводит к формированию тактоидов («пачек») таких пластин и этот эффект существенно уменьшает их армирующую способность. Поскольку уравнения (32) и (33) выведены эмпирически на базе экспериментальных данных, то указанный эффект учитывается показателем 0,5 в уравнении (32) для нанокомпозитов полимер/органоглина и первой степенью в уравнении (33) для дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитов. Данные рис. 10 являются экспериментально полученным свидетельством этого теоретического вывода.

Завершая этот раздел, исследуем возможности реализации максимально возможного армирующего эффекта в случае дисперсно-наполненных по-

лимерных нанокомпозитов. Из уравнения (29) при очевидном условии $(\varphi_n + \varphi_{mf}) = 1,0$ получим максимальную теоретическую величину $E_n/E_m = 12$. Аналогичное предельное значение степени усиления $E_n/E_m = 11,8$ можно определить из уравнения (33) при разумных величинах параметров этого уравнения: $W_n = 75$ масс. %, $l_{cm} = 2$ нм и $D_c = 7$ нм. Согласно уравнению (5) можно оценить максимальную концентрацию нанонаполнителя по объему φ_n^{\max} : при условии $\lambda = 0$, т.е. в случае, когда все наночастицы контактируют друг с другом, $\varphi_n^{\max} = 0,523$, которая не зависит от размера наночастиц D_c , что согласно формуле (6) дает $W_n = 73,2$ масс. % при реальной плотности нанонаполнителя $\rho_n = 1400$ кг/м³ [61]. Затем можно определить толщину межфазной области l_{mf} согласно следующему уравнению [61]:

$$l_{mf} \approx a \left(\frac{R_c}{a} \right)^{2(d-d_n)/d}, \quad (34)$$

где a – нижний линейный масштаб фрактальности структуры нанокомпозита, который в случае полимерных материалов равен длине статистического сегмента полимерной матрицы l_{cm} [30], R_c – радиус частицы (агрегата частиц) нанонаполнителя, d – размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (в данном случае $d=3$), d_n – размерность поверхности частицы нанонаполнителя.

Далее можно определить относительную долю межфазных областей φ_{mf} по известным значениям l_{mf} , используя соотношение [61]:

$$\varphi_{mf} = \varphi_n \left[\left(\frac{R_c + l_{mf}}{R_c} \right)^3 - 1 \right]. \quad (35)$$

Выполненный таким образом расчет при использовании упомянутых выше величин D_c и l_{cm} дает $\varphi_{mf} = 0,92$, но в реальном нанокомпозите при указанном выше общем контакте всех наночастиц (агрегатов наночастиц) друг с другом эта величина φ_{mf} будет значительно меньше в силу многократного перекрытия межфазных слоев, покрывающих контактирующие наночастицы. Расчет по формуле (29) продемонстрировал, что тогда реальная величина

$\varphi_{mf}=0,466$, т.е. она составляет примерно половину теоретически определенной величины φ_{mf} .

Следовательно, изложенные выше результаты подтвердили возможность предсказания степени усиления дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитов при одновременном применении эмпирической и фрактальной трактовки. Такие подходы дают возможность определить максимальную армирующую способность дисперсного нанонаполнителя в подобных наноматериалах. Кроме того, важным вопросом является теоретически обоснованная и наблюдаемая экспериментально сильная зависимость армирующей способности наночастиц от их исходного размера (диаметра) [61].

1.4. Особенности поведения фуллерен-содержащих полимерных наноматериалов

Фуллерены представляют собой нуль-мерную (0D) аллотропическую модификацию углерода наряду с углеродными нанотрубками (1D) и графеном (2D) и в чисто геометрическом смысле являются дисперсным нанонаполнителем [64]. В настоящее время эти нанонаполнители вызывают большой интерес исследователей в силу своей уникальной структуры и высоких характеристик [65]. Так, модуль упругости углеродных фуллеренов C_{60} составляет 810-972 ГПа [66]. В последние 20 лет быстро развивается научная отрасль, использующая указанные качества фуллеренов – разработка наполненных фуллеренами полимеров, что позволяет соединить в одном наноматериале полезные свойства полимеров и необычные свойства фуллеренов [65].

В настоящее время предложены два основных метода формирования содержащих фуллерены полимеров, которые приводят к образованию двух разных классов полимерных наноматериалов. Первый способ заключается в реакции полимера с фуллеренами или их производными, что приводит к ковалентному включению этих специфических нанонаполнителей в химическую структуру полимеров, а второй представляет собой механическое сме-

шивание полимера и фуллеренов (иначе называемое допированием), которое не приводит к формированию ковалентных связей между компонентами [65].

Введение небольших добавок фуллерена в пределах 0,01-3,6 масс. % может приводить к существенным изменениям физико-механических характеристик матричного полимера [65]. Так, было зафиксировано повышение на 60 % адгезионной прочности герметика на базе эпоксиполимера, прочности при растяжении бутадиен-стирольного эластомера в 2-4 раза, прочности при межслоевом сдвиге и сжатии на 60 и 40 %, соответственно, углепластиков и т.д. Предполагается, что упрочнение при допировании полимеров, имеющих тонкослойное связующее (клеевые соединения, полимерные пленки, полимерные покрытия малой толщины и т.п.) и различную химическую природу, обусловлено структурными изменениями связующего полимерного материала в межфазных областях на границе раздела полимерная матрица-нанонаполнитель. Равномерно распределенные в полимерной матрице фуллерены создают определенное упорядочение ее макромолекул. Механизмом такого ориентирующего воздействия модификатора (фуллерена) служит его большая поляризуемость и способность создавать направленность для действия существенных по величине дисперсионных усилий. Наночастицы фуллерена формируют вокруг себя слои из сильно ориентированных макромолекул полимера или их фрагментов из-за высоких дисперсионных взаимодействий [65]. Кроме того, существует возможность возникновения на границе раздела полимер-фуллерен разности зарядов и следствием этого эффекта является появление электрического поля. Имеющие большой коэффициент поляризации фуллерены создают на границе раздела фаз высокий дипольный момент, существенно повышающий ван-дер-ваальсовое взаимодействие между полимерными макромолекулами. Предполагается, что именно этот эффект определяет существенный рост прочности на разрыв при введении фуллеренов в случае герметиков и модифицированных клеев [65].

С практической точки зрения важно, что цитированное выше повышение физико-механических свойств полимеров, допированных малыми добав-

ками фуллеренов, реализуется при небольшом (порядка 3 %) повышении стоимости конечного материала [65].

Сверхмалые концентрации фуллеренов C_{60} (порядка $7 \times 10^{-3} - 3 \times 10^{-2}$ масс. %) при их введении в полиуретаны приводят к значительному улучшению механических характеристик конечного материала. Характерно, что зависимости механических характеристик от концентрации фуллерена в этих наноматериалах имеют экстремальный характер. Предполагается, что указанное повышение свойств полиуретанов обусловлено изменением их структуры при введении фуллерена C_{60} , которое выражается в увеличении плотности пространственной сетки ν_e , которая при наибольшей концентрации C_{60} увеличивается в три раза. Обнаружено, что плотность химических сшивок при этом остается практически постоянной. Это предполагает, что улучшение механических свойств полиуретанов обусловлено именно формированием каркаса узлов физических связей, в котором молекулы фуллеренов принимают участие в упорядочении полимерных макромолекул. Аналогичное влияние небольшие концентрации фуллеренов оказывают и на другие полимеры (натуральный каучук, капролон и др.) [65].

Авторы [67] обнаружили, что введение фуллерена C_{60} в концентрацией 0,001-0,1 масс. % в полиамид-6 приводит к повышению модуля упругости и прочности примерно на 15 % по сравнению с матричным полимером. Однако, введение аналогичных концентраций C_{60} в термореактивную (эпоксидную) матрицу не дает заметной вариации механических свойств этих наноматериалов [68].

Авторы [69] исследовали модификацию полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) фуллереном C_{60} и также обнаружили экстремальное повышение механических характеристик исходного полимера при концентрации C_{60} до 10 масс. %. Характерно, что при получении нанокомпозитов из расплава максимум предела текучести и прочности достигается при $W_n < 1$ масс. %, а модуля упругости – при $W_n = 5$ масс. %, увеличиваясь при этом в 5 раз. При таком методе получения нанокомпозитов на основе ПЭНП, допированных C_{60} , фулле-

рен образует отдельную фазу, несовместимую с полимерной матрицей.

Если же нанокompозиты ПЭНП/ C_{60} получены в виде пленок, отлитых из совместных растворов компонент, то природа растворителя играет определяющую роль в формировании механических характеристик этих наноматериалов [69]. Наименее прочные образцы получены при использовании в качестве растворителя ксилона и толуола (1-10 МПа), а наиболее прочные – из растворов 1,2-дихлорбензоле (20-30 МПа). В случае нанокompозитов ПЭНП/ C_{60} , полученных из растворов, микрофазовое разделение и формирование новой фазы, которой могут быть как фуллерен, так и его кристалло-сольваты с растворителем, в форме частиц, обладающих разной морфологией, происходит при добавке к ПЭНП уже 1 масс. % C_{60} , причем указанные частицы могут располагаться как в межсферолитном, так и межламелярном пространстве [69].

В работе [70] были исследованы нанокompозиты на основе изотактического полипропилена (ИПП), наполненные смесью фуллеренов C_{60} и C_{70} с массовым содержанием 0,5-2,8 масс. %. Заметных изменений матричного ИПП обнаружено не было, что естественным образом приводит к незначительным изменениям механических свойств этих нанокompозитов. Однако, было зафиксировано существенное влияние смеси фуллеренов на кинетику и конечные показатели термоокислительных реакций и процесс кристаллизации. Так, при неизменной степени кристалличности зафиксировано повышение температуры кристаллизации на 10 К.

Авторы [71] рассмотрели синтез разветвленных полиметилметакрилатов (ПММА) с различным видом присоединения фуллерена C_{60} – ковалентным и нековалентным. Использование второго вида синтеза в две стадии позволяет получать ПММА с контролируемой топологией, а затем формировать нанокompозиты ПММА/ C_{60} . Предложенный метод дает возможность сохранить исходную топологию ПММА и получить нанокompозиты с большим содержанием нанонаполнителя без изменения его физических свойств и электронной структуры.

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1. Характеристика используемых материалов

2.1.1. Матричный полимер

В качестве матричного полимера использован полипропилен (ПП) «Каплен» марки 01030. Для полипропиленов эта марка является одной из наиболее применяемых. Первоначально указанная марка ПП предназначалась для получения изделий экструзионным методом (например, мешков из ПП) и поэтому данная марка изначально имеет высокую стойкость к процессам термоокислительной деструкции и обладает повышенным технологическим качеством. В силу своих технологических достоинств, доступности и невысокой цене полипропилен этой марки довольно часто применяется и при получении изделий способом литья под давлением. Основные показатели полипропилена марки 01030 приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Основные характеристики полипропилена марки 01030

Показатель	Норматив для марки	
	Первый сорт	Второй сорт
Показатель текучести расплава, г/10 мин	2,3-3,6	2,3-3,6
Разброс значений показателя текучести расплава в пределах партии, %, не более	± 15	± 20
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
Предел текучести при растяжении, МПа, не менее	31	30
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	600	300

Примечание: для марки ПП 01030 массовая доля атактической и изотактической фракций не нормируется.

Молекулярная (средневесовая) марка этой марки ПП равна $(2-3) \times 10^5$ а.е.м, а индекс полидисперсности равен 4,5.

2.1.2. Дисперсные нанонаполнители

В настоящей работе использованы два дисперсных нанонаполнителя – глобулярный нанокремнезем (ГНУ) и карбонат кальция (CaCO_3).

Частицы ГНУ имеют сферическую форму диаметром 5-6 нм и удельную поверхность $1400 \text{ м}^2/\text{г}$. Этот нанонаполнитель изготовлен группой компаний «Объединенные системы», г. Москва, Россия. По своей структуре глобулярный нанокремнезем представляет собой основу из жестких «супермолекул», которые составлены из наиболее крупных и жестких углеродных колец из тех, которые до сих удавалось получить. Эти кольца представляют собой «увеличенную в масштабе» копию наиболее простых структур углерода, в которой бензолные кольца рассматриваются как «атомы», а углеродные цепочки – как «связи».

Как показано в работе [72], ГНУ имеет свойства, которые одновременно характеризуют как наноразмерные высокоупорядоченные дисперсные частицы, так и микропористые сорбенты. Эти свойства позволяют выделить глобулярный нанокремнезем в особый класс углеродных нанонаполнителей.

Второй из использованных нанонаполнителей (карбонат кальция) уже длительное время применяется для модификации полиолефинов вообще и полипропиленов в частности. Введение CaCO_3 при получении пленок позволяет повысить производительность перерабатывающего оборудования, придает пленкам белую матовую поверхность и облегчает нанесение печатных знаков. Недостатком карбоната кальция как микронаполнителя является его небольшое влияние на механические свойства таких полимерных композиций, поскольку CaCO_3 – инертный наполнитель. В этом отношении большие перспективы открываются при использовании наноразмерного карбоната кальция. При сохранении всех указанных выше положительных качеств наночастицы CaCO_3 способны заметно улучшать механические показатели на-

нокомпозитов на базе ПП.

В настоящей работе применяется концентрат карбоната кальция Nano-cal NC P-1014 производства КНР, представляющий собой нанокомпозит на базе ультрамелкодисперсного осажденного CaCO_3 (размер наночастиц карбоната кальция составляет ~ 80 нм), который служит для уменьшения стоимости, наполнения и улучшения свойств изделий из полипропилена.

Приплюснутая форма гранул используемого CaCO_3 позволяет равномерное смешение компонент и однородность композиций, что положительно сказывается на их дальнейшей переработке. Нанонаполнитель Nano-cal NC P-1014 является основой для создания экологически чистых полимерных материалов, обладающих повышенными физическими и механическими характеристиками.

2.2. Методика приготовления нанокомпозитов

Приготовление нанокомпозитов ПП/ГНУ выполнено в три стадии. Первой стадией является получение концентрата этого наноматериала. Гранулы матричного полипропилена опудривались нанонаполнителем. Этот процесс осуществлялся под воздействием ультразвука в металлической виброванне для улучшения диспергирования глобулярного наноуглерода. Из-за трения гранул полипропилена между собой на поверхности этих гранул создается и накапливается электрический статический заряд, приводящий к адгезии между матричным полимером и нанонаполнителем. Полученный указанным способом концентрат перерабатывали в двухшнековом экструдере марки Clam-Sheel Barrel Twin Screw Extruder производства фирмы Jiangsu Xinda Science and Technology Co., Ltd (Китай) (рис. 20) при одностороннем вращении шнеков со скоростью 240 об/мин и температуре 503 К. Получение нанокомпозитов ПП/ГНУ с содержанием нанонаполнителя 0,25-3,0 масс. % выполнено смешивание исходного полипропилена и полученного концентрата на этом же экструдере с диаметром шнеков 25 см при сонаправленном вращении шнеков при скорости 50 об/мин и температуре от 463 К до 503 К.



Рисунок 20 – Двухшнековый экструдер Clam-Sheel Barrel Twin Screw Extruder Jiangsu Xinda Science and Technology Co., Ltd (Китай)

Нанокompозиты полипропилен/карбонат кальция получены прямым смешиванием матричного полипропилена с концентратом Nano-cal NC P-1014. Смешивание этих компонент выполнено на указанном выше двухшнековом экструдере (рис. 20) с диаметром шнеков 25 см при сонаправленном вращении этих шнеков со скоростью 50 об/мин и температуре от 463 К до 503 К.

2.3. Методика приготовления образцов для испытаний

Из полученных указанным выше способом нанокompозитов ПП/ГНУ и ПП/ CaCO_3 были приготовлены образцы для испытаний методом литья под давлением на литьевой машине Test Sample Molding Apparate RR/TS фирмы Ray-Ran (Великобритания) (рис. 21). Приготовленные гранулы нанокompозитов плавилась в материальном цилиндре литьевой машины при температуре 483 К в течение 5 мин. Далее расплав впрыскивался в предварительно нагретую до 313 К литьевую форму под давлением 43 МПа и выдерживался под этим давлением в течение 1 мин. Далее полученные образцы вынимались из литьевой формы и кондиционировались в условиях стандартной атмосферы согласно ГОСТ 12423-66 не менее 16 час.



Рисунок 21 – Литьевая машина
Ray-Ran Test Equipment
(Великобритания)

2.4. Испытания нанокompозитов на растяжение

Наиболее распространенным техническим методом измерения механических показателей полимерных материалов являются измерения при однократном кратковременном нагружении их образцов. К этой группе относятся испытания на растяжение, в процессе которых реализуется нагружение образца при постоянной скорости растяжения либо до какого-либо предварительно заданного механического напряжения, либо до его разрушения. Взаимосвязь между основными характеристиками этого процесса (напряжением, деформацией, временем и температурой) проявляется в большом диапазоне деформаций и графически определяется как диаграмма напряжение-деформация при фиксированной температуре испытаний. Временной фактор принимается в расчет определением временного режима деформирования.

Современные приборы для растяжения не измеряют непосредственно напряжение и деформацию, поэтому, как правило, в результате испытаний дается диаграмма нагрузка-смещение, а по ее характеристикам и размерам образца рассчитываются напряжение и деформация. Техническое напряжение определяется по начальному поперечному сечению, а деформация – по базовой длине исходного образца.

Этот метод испытаний имеет два основных достоинства: в большом объеме полимерного материала просто достигается однородное поле деформации и реализуются характерные для этого материала величины деформации. В испытаниях использованы образцы в форме двухсторонней лопатки с размерами согласно ГОСТ 11262-80, тип 2, которые предназначены для испытаний жестких материалов. Использовались образцы с ровной гладкой поверхностью, не имеющие раковин, сколов, вздутий, трещин и иных видимых дефектов. В каждом опыте использовано не менее 5 образцов. Эти образцы были кондиционированы при температуре (296 ± 2) К и относительной влажности (50 ± 5) % в течение не менее 16 часов согласно ГОСТ 12423-66.

Для получения диаграмм нагрузка-удлинение использована универсальная испытательная машина модели GT-TCS 2000 производства фирмы Gotech Testing Machines, Inc. (Тайвань) (рис. 22). Диаграммы нагрузка-удлинение получены при скорости смещения зажимов образца 1 мм/мин. Расчет величины предела текучести и соответствующей ему деформации, а также модуля упругости выполнены на базе указанных диаграмм согласно ГОСТ 11262-80 и ГОСТ 9550-81, соответственно.



Рисунок 22 – Разрывная машина GT-TCS 2000 Gotech Testing Machines Inc. (Тайвань)

Полученная экспериментально кривая нагрузка-удлинение для образца ПП марки 01030 приведена на рис. 22. В начале этой кривой наблюдается линейный участок, где напряжение и деформация пропорциональны, т.е. выполняется закон Гука. Далее вплоть до предела текучести реализуется зона линейной вязкоупругости. Достижение предела текучести означает начало пластической деформации материала, выраженной в формировании шейки. До начала плато напряжения имеет место рост шейки, а на участке плато этот процесс роста распространяется на оставшийся образец. После этого происходит деформационная ориентация полимерных макромолекул вплоть до точки разрушения (разрыва) образца.

Модуль упругости (модуль Юнга) нанокомпозитов E_n рассчитан следующим образом:

$$E_n = \frac{(F_2 - F_1)l_0}{A_0(\Delta l_2 - \Delta l_1)}, \quad \text{МПа}, \quad (36)$$

где F_2 и F_1 – нагрузки при деформациях 0,3 и 0,1 %, соответственно, l_0 – исходная базовая длина образца, мм, A_0 – исходная площадь поперечного сечения образца, мм², Δl_2 и Δl_1 – деформации, соответствующие нагрузкам F_2 и F_1 .

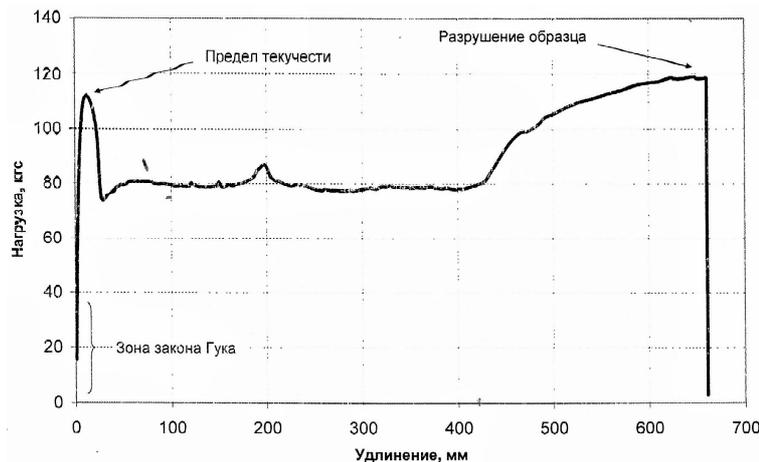


Рисунок 23 – Диаграмма нагрузка-удлинение в испытаниях на растяжение образца полипропилена марки 01030

Предел текучести σ_T рассчитывался согласно уравнению:

$$\sigma_T = \frac{F_T}{A_0}, \quad \text{МПа}, \quad (37)$$

где F_T – нагрузка, соответствующая пику текучести.

Деформация образца ε определена согласно следующей формуле:

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \times 100, \quad \%, \quad (38)$$

где Δl – изменение базовой длины образца для исследуемой точки диаграммы напряжение-деформация.

За результат испытаний принималось среднее арифметическое, как минимум, пяти измерений.

2.5. Методика измерения вязкости расплава

Вязкость расплава характеризовалась с помощью показателя текучести расплава (ПТР), измеренного на экструзионном пластометре ИИРТ-5 (Россия) (рис. 24).



Рисунок 24 – Прибор для определения показателя текучести расплава ИИРТ-5 (Россия)

Этот метод состоит в определении массы полимера, выдавленного через фильеру поршнем при действии фиксированной нагрузки. Полимерный

материал помещается в экструзионную камеру, нагретую до определенной нагрузки. После этого материал выдерживался в камере прибора в течение 5 мин для получения его расплава. Затем в камеру вводится поршень, действующий со стандартной для этих материалов нагрузкой 2,16 кг. Действие этой нагрузки приводит к выдавливанию полимера через стандартный капилляр диаметром $2,095 \pm 0,005$ мм.

Для определения величины ПТР выбирались участки экструдата, последовательно отрезаемые через каждые 30 с. Имеющие пузырьки воздуха и другие дефекты участки исключались. После охлаждения экструдата полученные участки взвешивались каждый отдельно числом три и более и погрешностью $\pm 0,0001$ г. Конечный результат определялся как среднее арифметическое массы всех отрезков.

Величина ПТР определена согласно формуле:

$$\text{ПТР} = \frac{600m}{t}, \quad \text{г/10 мин}, \quad (39)$$

где m – усредненная масса участков экструдата, г; t – интервал времени между двумя последовательными отрезаниями экструдата, с.

За результат определения ПТР принято среднее арифметическое двух расчетов для трех участков наноматериала, имеющих расхождение по массе не более 5 %.

2.6. Метод растровой электронной микроскопии

Для изучения структурных особенностей дисперсно-наполненных нанокompозитов на основе ПП применялся метод растровой электронной микроскопии (РЭМ). Образцы для исследований представляли собой сколы нанокompозитов, изготовленные препарированием в жидком азоте. Для получения электронных микрофотографий поверхности сколов задействован сканирующий электронный микроскоп высокого разрешения, имеющий автоэмиссионный катод, модели JSM-7500F производства фирмы JEOL (Япония). Типичное изображение поверхности скола для нанокompозита ПП/ГНУ, со-

держашего 2 масс. % нанонаполнителя, приведена на рис. 25.

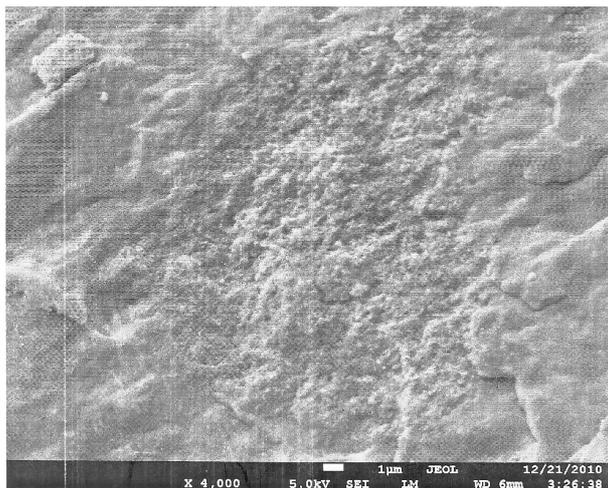


Рисунок 25 – Изображение РЭМ агрегатов частиц ГНУ в матрице нанокompозита ПП/ГНУ с содержанием ГНУ 2 масс. %

Это изображение получено в режиме применения низкоэнергетических вторичных электронов для обеспечения наиболее высокого разрешения (при энергии первичного пучка 1 кЭв получено разрешение 1,5 нм, при 5 кДв – 1 нм). Для исключения явления зарядки поверхности скола на нее наносили металлическую пленку платины толщиной примерно 5 нм методом магнетронного напыления.

2.7. Литературные данные

Для подтверждения предложенных в настоящей работе теоретических концепций использованы приведенные в литературных источниках экспериментальные данные для дисперсно-наполненных нанокompозитов полиамид-6/фуллерен, стирол-акрилонитрил/наноалмазы и полисульфон/наноалмазы.

2.7.1. Нанокompозиты полиамид-6/фуллерен

В качестве матричного полимера использован полиамид-6 (ПА-6) с характерической вязкостью в растворе муравьиной кислоты 0,6-0,8 дл/г. В качестве нанонаполнителя применялся фуллерен C_{60} (чистота 99,9 %). Нанокompозиты ПА-6/ C_{60} получены полимеризацией *in situ* методом анионной полимеризации. Содержание C_{60} в нанокompозитах варьировалось в пределах 0,001-0,080 масс. % [73].

Механические характеристики в испытаниях на сжатие определены на испытательной машине UTS 10 (“UTStestsysteme”, ФРГ) с использованием образцов в форме цилиндра диаметром 8-9 и высотой 9-12 мм. Испытания выполнены при температуре 293 К и скорости ползуна 1 мм/мин [73].

2.7.2. Нанокompозиты стирол-акрилонитрил/наноалмазы и полисульфон/наноалмазы

Для этих нанокompозитов в качестве матричного полимера использованы следующие термопласты: аморфный сополимер стирол-акрилонитрил (САН), имеющий среднечисловую молекулярную массу $\overline{M}_n = 1,75 \times 10^5$ (марка М100, производства фирмы “Bayer GmbH”, ФРГ) и аморфный полисульфон (ПСФ) с $\overline{M}_n = 3 \times 10^4$ (марка ПСК-1, производства ОАО «Институт пластмасс, г. Москва, Россия). В качестве нанонаполнителя использованы наноалмазы (НА) ПУ00-СХ марки 96, синтезированные на комбинате «Электрохимприбор», г. Лесной, Россия, имеющие плотность 3300 кг/м³ и удельную поверхность 350 м²/г [74].

Нанокompозиты получены механическим смешиванием в расплаве компонент на лабораторном смесителе червячно-плунжерного типа, который был сконструирован на базе прибора UUPТ-5 и имел рабочий объем камеры 4-5 мл. Переработка выполнена при температурах 463-473 К в случае САН и 543-553 К в случае ПСФ с использованием двух разных режимов. Первый из этих режимов использовал смешивание в условиях, типичных для стандартного смесительного прибора (поток расплава подчинялся ламинарному режиму при максимальном напряжении сдвига не выше 10⁴ Па), а второй режим использовал смешивание в условиях т.н. режима срыва потока (или в условиях высокоэластичной турбулентности) [74].

С целью определения механических характеристик экструдированных образцов нанокompозитов САН/НА и ПСФ/НА применялся прибор для испытаний на растяжение Instron 1122 со скоростью ползуна 10 мм/мин при комнатной температуре [74].

2.8. Статистическая обработка данных

Определение генеральной средней по выборочному набору данных служит основной задачей каждого эксперимента. Точность указанного определения Δx принято называть ошибкой репрезентативности [75]:

$$\Delta x = \bar{x} - \bar{X}, \quad (40)$$

где \bar{x} и \bar{X} - выборочная средняя, соответственно.

Если принять во внимание случайный характер разности Δx , то истинную величину \bar{x} можно оценить только с определенной доверительной вероятностью, которая описывает возможность нахождения генеральной средней в доверительном (симметричном) интервале ($\bar{x} - \Delta x < \bar{X} < \bar{x} + \Delta x$). Тогда разность Δx оценивается в долях среднеквадратичной ошибки s [75]:

$$\Delta x = t_R \bar{s}, \quad (41)$$

где

$$t_R = \left(\frac{\bar{x} - \bar{X}}{\bar{s}} \right), \quad (42)$$

где $\bar{s} = s / \sqrt{N}$ (N – количество экспериментов в выборке), t_R – критерий точности, который описывает нормированное отклонение \bar{x} от \bar{X} , или критерий Стьюдента.

Величину t_R можно определить следующим образом [75]:

$$t_R = \frac{\Delta x}{R}, \quad (43)$$

где для модуля упругости нанокомпозитов E_n величина Δx принята равной 0,05 ГПа, R – размах варьирования $x_{\max} - x_{\min}$, оцененный как 0,10 ГПа.

Далее согласно уравнению (43) получим $t_R = 0,50$, что согласно таблице ([75], с. 94) соответствует выборке $N=4$. Таким образом, в случае используемой в настоящей работе выборке $N=5$ получим величину модуля упругости нанокомпозитов E_n с точностью $\xi = \pm 3\%$ ($\xi = (\Delta x / \bar{x}) \times 100\%$) [75].

Глава 3. Обсуждение результатов

3.1. Агрегация дисперсных нанонаполнителей в полимерной матрице нанокомпозитов

3.1.1. Теоретические основы процессов агрегации: модели необратимой агрегации

Получение дисперсно-наполненных нанокомпозитов в различных технологических процессах всегда связано с сильной агрегацией исходных наночастиц [37]. Процесс агрегации является наиболее сильным эффектом, в значительной степени определяющим макроскопические показатели полимерных нанокомпозитов. Для этих наноматериалов процесс агрегации имеет особую важность, поскольку в ходе этого процесса размеры агрегатов могут превысить номинальную верхнюю границу (хотя и довольно условную) интервала размеров нанообъектов, а именно, 100 нм [54]. Этот эффект означает, что наноматериал, изначально рассматриваемый как нанокомпозит, подвергается качественному переходу, а именно, становится микрокомпозитом. Для подавления процесса агрегации в настоящее время разработан ряд методик [37, 61, 76]. На основании сказанного выше авторы [77] выполнили теоретический анализ процессов агрегации двух дисперсных нанонаполнителей (ГНУ и CaCO_3) в полипропиленовой матрице, используя для этой цели модели необратимой агрегации [3, 4].

Модель [6] позволяет определить уровень агрегации исходных частиц нанонаполнителя, используя значение диаметра агрегатов D_{agr} , согласно уравнениям (14)-(22). Оценки с использованием этой методики продемонстрировали повышение диаметра агрегатов частиц ГНУ и CaCO_3 от 25 до 125 нм в диапазоне $W_n=0,25-3,0$ масс. % и от 80 до 190 нм в диапазоне $W_n=1-7$ масс. %, соответственно. Затем можно определить по уравнению (7) плотность агрегатов дисперсных наночастиц при замене D_c на D_{agr} .

Величину D_{agr} можно также определить, используя модель необратимой агрегации, предложенную в работе [78]:

$$D_{aep} \sim \left(\frac{4c_0 kT}{3\eta m_0} \right)^{1/d_f^{aep}} t^{1/d_f^{aep}}, \quad (44)$$

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

Входящие в соотношение (44) можно определить, применяя следующие методики. Для упрощения процедуры можно предположить равные и одинаковые размеры и массу исходных частиц нанонаполнителя. В таком варианте $c_0 \approx \varphi_n$ и значение φ_n определяется с использованием формулы (7) с заменой диаметра отдельной наночастицы D_c на соответствующий размер их агрегатов D_{aep} . Далее вязкость среды η предполагается равной обратной величине показателя текучести расплава нанокомпозиов. Величина m_0 была рассчитана следующим образом. Объем исходной наночастицы определялся по известным значениям ее диаметра D_c в предположении их сферической формы, а затем определялась ее масса m_0 по величине ρ_n с использованием формулы (7). Длительность процесса агрегации t считалась постоянной и равной 300 с.

И, наконец, величина размерности структуры агрегата дисперсных наночастиц d_f^{aep} определялась с помощью следующей формулы [3]:

$$\rho_n = \rho_{nl} \left(\frac{D_{aep}}{2a} \right)^{d_f^{aep} - d}, \quad (45)$$

где ρ_{nl} – плотность компактного (блочного) материала, составляющего дисперсные наночастицы, a – нижний линейный масштаб фрактального поведения (самоподобия) агрегатов наночастиц.

Для глобулярного нанокремнезема величина ρ_{nl} равна 2700 кг/м^3 , а для карбоната кальция – $\rho_{nl} = 2000 \text{ кг/м}^3$ [5]. В качестве линейного масштаба a принимается радиус исходной наночастицы глобулярного нанокремнезема, т.е.

$a=2,5$ нм. Определенные согласно формуле (45) величины d_f^{arp} варьируются в интервале 2,09-2,67 для агрегатов частиц ГНУ и 2,47-2,75 – для агрегатов CaCO_3 [77].

На рис. 26 показано сравнение рассчитанных согласно формулам (22) и (44) зависимостей $D_{arp}(W_n)$ для нанокompозитов ПП/ГНУ и ПП/ CaCO_3 .

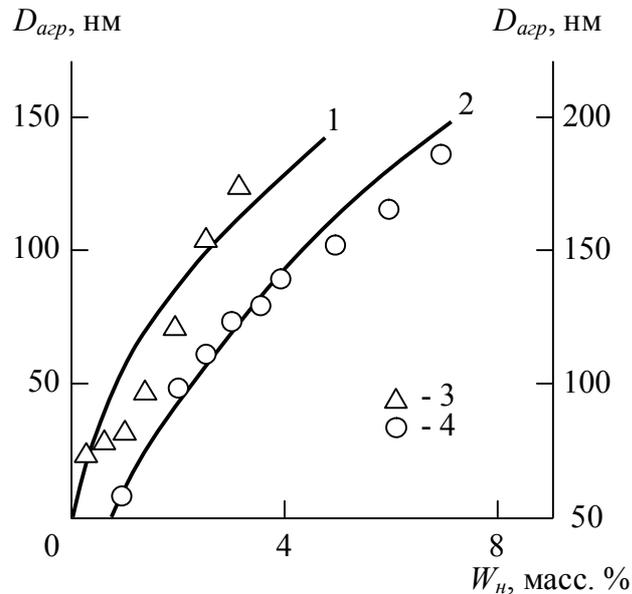


Рисунок 26 – Зависимости диаметра агрегатов дисперсных наночастиц D_{arp} от концентрации нанонаполнителя по массе W_n , рассчитанные по формулам (22) (1, 2) и (44) (3, 4) для нанокompозитов ПП/ГНУ (1, 3) и ПП/ CaCO_3 (2, 4) [77]

Данные рис. 26 демонстрируют достаточно хорошее соответствие результатов, полученных двумя указанными способами (среднее расхождение значений D_{arp} составляет $\sim 16\%$). Это означает применимость моделей необратимой агрегации для теоретической трактовки процесса агрегирования дисперсных наночастиц. Дополнительно анализ формулы (44) дает возможность показать влияние различных факторов на диаметр агрегатов дисперсных наночастиц, т.е. на степень агрегации. Например, повышение показателей $c_0=\varphi_n$, T и t дает интенсификацию агрегационных процессов, а увеличение η , m_0 и d_f^{arp} приводит к их ослаблению [77].

И в завершение этого вопроса следует указать, что отношение коэффи-

коэффициентов пропорциональности в уравнении (44) для глобулярного нанокремнезема и карбоната кальция ($C_{\text{ГНУ}}$ и C_{CaCO_3} , соответственно) аппроксимируется следующим отношением [77]:

$$\frac{C_{\text{CaCO}_3}}{C_{\text{ГНУ}}} = \left(\frac{m_0^{\text{CaCO}_3}}{m_0^{\text{ГНУ}}} \right)^{1/d_f^{cp}}, \quad (46)$$

где $m_0^{\text{CaCO}_3}$ и $m_0^{\text{ГНУ}}$ - соответственно массы исходных наночастиц карбоната кальция и глобулярного нанокремнезема, d_f^{cp} - усредненная фрактальная размерность агрегатов этих наночастиц.

Таким образом, основным выводом изложенных выше результатов является возможность применения моделей необратимой коллоидной агрегации для теоретической трактовки процессов агломерации дисперсных наночастиц в полимерной матрице нанокомпозитов. Применение этих моделей дает возможность определить действие различных факторов на интенсивность процесса агрегации. Хорошее соответствие рассчитанной согласно модели необратимой агрегации и в рамках дисперсионной теории прочности степени агрегации дисперсных наночастиц служит подтверждением корректности последней для оценки размеров агрегатов указанных наночастиц.

Как показано в главе 2, в полимерной матрице композитов дисперсные частицы или их агрегаты формируют обладающий фрактальными (в общем случае – мультифрактальными) качествами каркас, что позволяет его характеризацию с помощью фрактальной (хаусдорфовой) размерности D_k (см. уравнение (1)). Это означает, что структура полимерной матрицы формируется во фрактальном, а не в евклидовом, пространстве. В случае полимерных дисперсно-наполненных микрокомпозитов было показано, что для них $D_k = \text{const} = 2,09$ и эта размерность не зависит от содержания наполнителя [3]. В случае наполненных органоглиной нанокомпозитов было показано [80], что полимерная матрица структурируется в трехмерном евклидовом пространстве ($d=3$). Важность этой проблемы с практической точки зрения очевидна. В работах [5, 34] было продемонстрировано, что повышение размерности D_k

определяет рост степени усиления E_n/E_m полимерных нанокомпозитов. Исходя из этого, в работе [79] было исследовано формирование структуры полимерной матрицы и ее влияние на макроскопические свойства нанокомпозитов ПП/ГНУ.

Ранее было указано, что в случае дисперсно-наполненных нанокомпозитов фенилон/оксинитрид кремний-иттрия величина D_k не зависит от содержания нанонаполнителя и равна: $D_k \approx \text{const} \approx 2,09$ [3]. Следует указать, что эти наноматериалы изготовлены с применением вращающегося электромагнитного поля с целью предотвращения процесса агрегации исходных наночастиц. В случае рассматриваемых в данном случае нанокомпозитов ПП/ГНУ этот вид обработки не использовался, что дает основание предположить интенсивный процесс агрегации сильно дисперсных наночастиц ГНУ и его сильное воздействие на структуру и свойства рассматриваемых нанокомпозитов.

Самым простым методом расчета размерности каркаса частиц (агрегатов частиц) нанонаполнителя в полимерной матрице D_k служит следующее уравнение [3]:

$$v_F = \frac{2,5}{2 + D_k}, \quad (47)$$

где v_F – показатель Флори, который зависит от фрактальной размерности макромолекулярного клубка D_f следующим образом [3]:

$$v_F = \frac{1}{D_f}. \quad (48)$$

Для линейных полимеров взаимосвязь между структурами нанокомпозита и макромолекулярного клубка, характеризуемыми их фрактальными размерностями d_f и D_f , соответственно, получено следующее соотношение [3]:

$$D_f = \frac{2d_f}{3}, \quad (49)$$

где величину размерности d_f можно определить согласно уравнению (18).

Взаимосвязь размерности D_k и размера агрегатов ГНУ D_{agr} (выбор параметра D_{agr} в форме степенной корреляции сделан для линейризации приведенной зависимости) для нанокompозитов ПП/ГНУ приведена на рис. 27.

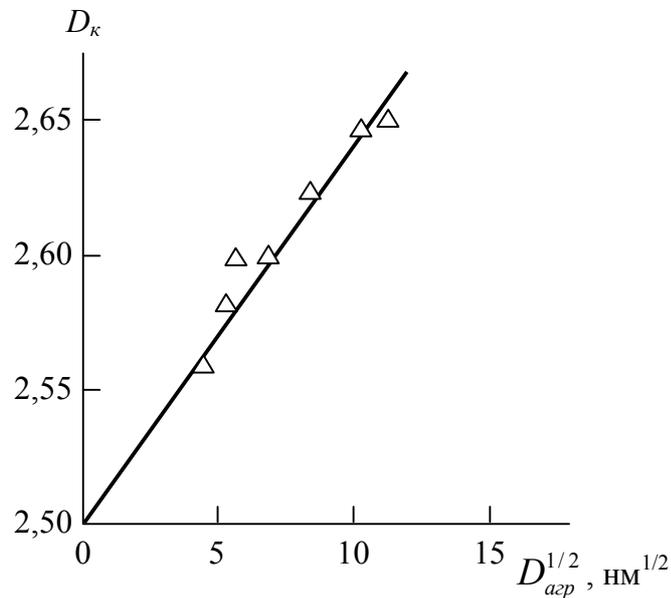


Рисунок 27 – Корреляция размерности каркаса агрегатов дисперсного нанонаполнителя D_k от размера этих агрегатов D_{agr} для нанокompозитов ПП/ГНУ [79]

Как следует из приведенного на рис. 27 графика наблюдается рост размерности D_k по мере увеличения D_{agr} , т.е. по мере интенсификации агрегации исходного нанонаполнителя, что можно выразить аналитически следующей формулой [79]:

$$D_k = 2,50 + 0,0138D_{agr}^{1/2}, \quad (50)$$

где диаметр агрегатов D_k выражен в нанометрах.

Таким образом, из сочетания уравнений (47)-(50) следует, что структура нанокompозитов ПП/ГНУ, характеризуемая размерностью d_f , формируется во фрактальном пространстве, создаваемым каркасом частиц (агрегатов частиц) нанонаполнителя с размерностью D_k . Повышение степени агрегации исходных частиц нанонаполнителя или увеличение диаметра их агрегатов D_{agr} приводит к росту размерности указанного каркаса D_k .

Затем исследуем вопрос о влиянии вариации размерности D_k на свойст-

ва нанокompозитов ПП/ГНУ на примере их модуля упругости E_n . В работе [81] для определения модуля упругости нанокompозитов эпоксиполимер/углеродные нанотрубки использовано модифицированное правило смесей:

$$E_n = E_m(1 - \varphi_n) + bE_{ГНУ}\varphi_n, \quad (51)$$

в котором фактор $b < 1$ показывает уровень реализации свойств (в том числе и упругих) нанопополнителя в полимерной матрице, $E_{ГНУ}$ – начальный модуль упругости глобулярного наноуглерода, равный 30 ГПа [72]. Отметим, что правило смесей в своей исходной трактовке дает верхнее граничное значение модуля Юнга для полимерных композитов [33].

Согласно модифицированному правилу смесей (51) фактор $bE_{ГНУ}$ является эффективным модулем упругости нанопополнителя в полимерной матрице или, более точно с физической точки зрения модулем упругости агрегатов исходных дисперсных наночастиц E_{agr} , который снижается при интенсификации процесса агрегации [82]. Рис. 28 показывает корреляцию $E_{agr}(D_k)$, из которой вытекает значительное уменьшение E_{agr} при увеличении D_k и последующее достижение модулем упругости агрегатов дисперсного нанопополнителя плато при $D_k > 2,61$. Переход от снижения E_{agr} к его плато реализуется для агрегатов дисперсного нанопополнителя, имеющих диаметр $D_{agr} \geq 70$ нм, что достаточно близко к верхнему размерному пределу указанного выше размерному диапазону нанообъектов – 100 нм [54]. На основании графика рис. 28 зависимость $E_{agr}(D_k)$ можно описать аналитически системой из двух уравнений [79]:

$$E_{agr} = 160(2,65 - D_k), \quad \text{ГПа, для } D_{agr} < 70 \text{ нм,} \quad (52)$$

$$E_{agr} = \text{const} = 5,30 \text{ ГПа, для } D_{agr} \geq 70 \text{ нм.}$$

Исследуем возможности улучшения характеристик нанокompозитов ПП/ГНУ использованием дисагрегации исходных дисперсных наночастиц. Из формулы (50) можно видеть, что для отдельных частиц ГНУ при $D_q = 5,5$ нм значение $D_k = 2,53$, что согласно уравнению (52) дает соответст-

вующее этой размерности величину $bE_{ГНУ}=E_{агр}=19,2$ ГПа. Далее была рассчитана теоретическая зависимость $E_n(W_n)$ по формуле (51) и ее сравнение с идентичной зависимостью, полученной экспериментально, показано на рис. 29. Из этого сравнения следует, что подавление процесса агрегации исходных дисперсных наночастиц ГНУ может привести к значительному росту модуля упругости нанокомпозитов ПП/ГНУ – почти в два раза.

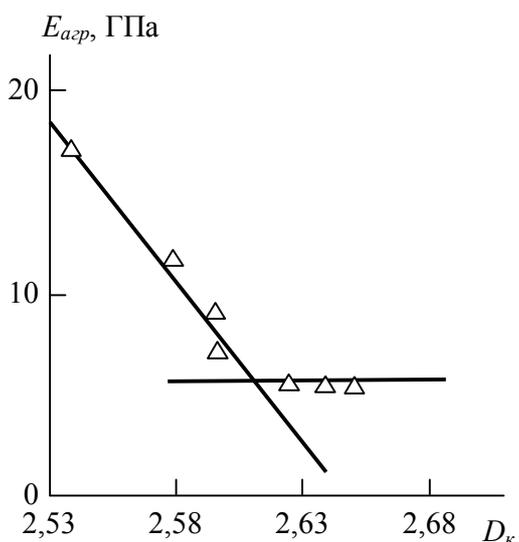


Рисунок 28 – Зависимость модуля упругости агрегатов дисперсных наночастиц в полимерной матрице $E_{агр}$ от размерности каркаса этих агрегатов D_k для нанокомпозитов ПП/ГНУ [79]

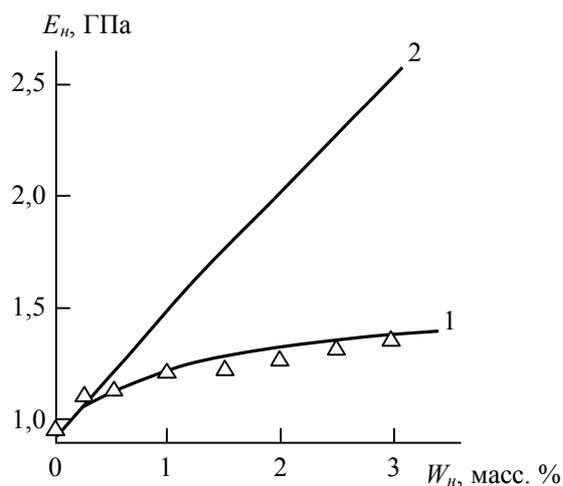


Рисунок 29 – Сравнение полученной экспериментально (с учетом агрегации исходного дисперсного нанонаполнителя) (1) и определенная по формуле (51) (для отдельных наночастиц) (2) зависимости модуля упругости E_n от концентрации по массе нанонаполнителя W_n для нанокомпозитов ПП/ГНУ [79]

Следовательно, изложенные выше результаты продемонстрировали, что структура полимерной матрицы дисперсно-наполненных нанокомпозитов ПП/ГНУ образуется во фрактальном пространстве, формируемом каркасом агрегатов исходных наночастиц. Интенсификация процесса агрегации дисперсного нанонаполнителя приводит к повышению размерности этого

каркаса. Подавление процесса агрегации нанонаполнителя существенно повышает показатели конечного нанокомпозита, например, приводит к двукратному повышению его модуля упругости [79].

С учетом важности процесса агрегации исходных частиц нанонаполнителя возникает вопрос, исходные наночастицы каких размеров сильнее подвергаются агрегации – малых или больших. Этот вопрос исследован в работе [83] с использованием глобулярного наноуглерода и карбоната кальция.

Исследования агрегативной устойчивости для систем дисперсных частиц позволили получить следующее уравнение [84]:

$$\sigma_m = \gamma \frac{kT}{a_{cmp}^2}, \quad (53)$$

где σ_m – поверхностная энергия, $\gamma \approx 10$ – безразмерная постоянная, k – константа Больцмана, T – температура испытаний, a_{cmp} – диаметр дисперсного структурного элемента.

Формула (53) дает размерность поверхностного натяжения и по факту определяет характеристическую энергию тепловой подвижности относительно поверхности структурного элемента (структурной единицы). Спонтанное диспергирование таких единиц реализуется в том случае, когда величина уравнения (53) становится больше поверхностной энергии с величиной 0,01–0,10 Дж/м² в системе, т.е. микрогетерогенная система становится устойчивой (участие структурной единицы в тепловой подвижности дает энергетический выигрыш, который больше энергетических потерь при повышении площади межфазных границ) [84].

Формула (53) выведена для систем со 100 %-м содержанием частиц, тогда как в случае нанокомпозитов, где содержание частиц нанонаполнителя невелико, необходимо видоизменение этого выражения, что можно получить в следующей простой форме [83]:

$$\sigma_m = \gamma \frac{kT}{a_{cmp}^2 \varphi_n^{agr}}, \quad (54)$$

где φ_n^{agr} – концентрация дисперсных частиц по объему, при которой начина-

ется процесс их агрегации, или порог агрегативной устойчивости.

Принимая в качестве a_{cnp} диаметр исходных наночастиц D_c , можно определить значение порога агрегативной устойчивости φ_n^{asp} из формулы (54), которое оказалось равным 0,018 для глобулярного наноуглерода и 10^{-5} – для карбоната кальция [83].

На рис. 30 приведены корреляции степени усиления E_n/E_m и концентрации нанонаполнителя по объему φ_n для нанокомпозитов ПП/ГНУ и ПП/ CaCO_3 . Из данных рис. 30 следует, что корреляция $E_n/E_m(\varphi_n)$ разбивается на два прямолинейных участка, точка пересечения которых на оси φ_n отвечает порогу агрегативной устойчивости для ГНУ $\varphi_n^{asp}=0,018$. В случае нанокомпозитов, наполненных CaCO_3 , корреляция $E_n/E_m(\varphi_n)$ описывается единственной прямой, поскольку для этих нанокомпозитов величина $\varphi_n^{asp} \approx 10^{-5}$ существенно ниже наименьшего из использованных значений $\varphi_n=1,82 \times 10^{-2}$, т.е. на три порядка. Следовательно, значительное уменьшение наклона корреляции $E_n/E_m(\varphi_n)$ в случае нанокомпозитов ПП/ГНУ определяется достижением порога агрегативной устойчивости, т.е. реализацией процесса агрегации исходных частиц ГНУ.

Из графиков рис. 30 следует, что наклон корреляций $E_n/E_m(\varphi_n)$ при $\varphi_n > \varphi_n^{asp}$ для обоих использованных дисперсных нанонаполнителей (ГНУ и CaCO_3) один и тот же. Это обстоятельство позволяет выразить степень усиления E_n/E_m аналитически для рассматриваемых нанокомпозитов следующим образом [83]:

$$\frac{E_n}{E_m} = (E_n / E_m)_0 + 1,7\varphi_n, \quad (55)$$

где $(E_n/E_m)_0$ – величина E_n/E_m , определенная экстраполяцией показанных на рис. 30 зависимостей к $\varphi_n=0$. Величина $(E_n/E_m)_0$ равна $\sim 1,2$ в случае нанокомпозитов ПП/ГНУ и $\sim 1,0$ – для ПП/ CaCO_3 .

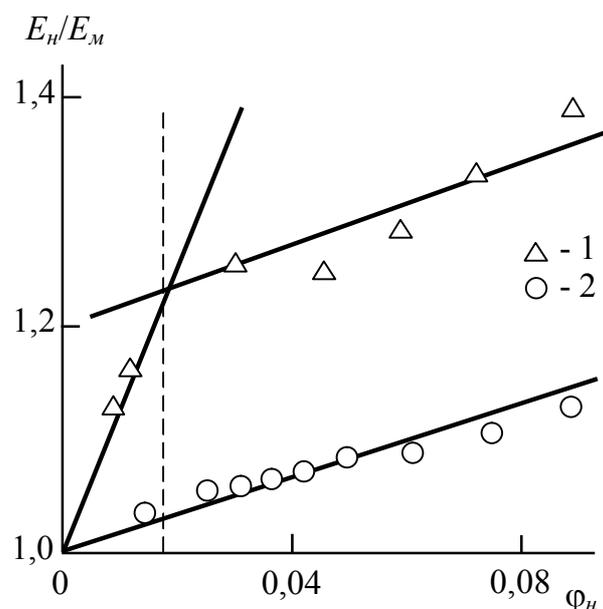


Рисунок 30 – Корреляции степени усиления E_n/E_m от концентрации нанонаполнителя по объему ϕ_n для нанокompозитов ПП/ГНУ (1) и ПП/СаСО₃ (2). Величина порога агрегативной устойчивости ϕ_n^{agr} в случае ГНУ показана вертикальной штриховой линией [83]

Предполагается [83], что параметр $(E_n/E_m)_0$ определяется армирующим воздействием отдельных (неагрегирующихся) частиц, относительная доля которых для глобулярного нанокуглерода составляет $\sim 0,018$, а для карбоната кальция имеет практически нулевое значение.

Следовательно, рассмотренные результаты предполагают, что более высокие значения E_n/E_m при одинаковых величинах ϕ_n в случае нанокompозитов ПП/ГНУ по сравнению с ПП/СаСО₃ определяются более высоким порогом агрегативной устойчивости ϕ_n^{agr} глобулярного нанокуглерода относительно карбоната кальция в силу меньшего размера исходных наночастиц для первого ($D_q=5,5$ нм) сравнительно со вторым ($D_q=80$ нм) [83].

Этот эффект, связанный с размером исходных частиц нанонаполнителя, связан с их удельной поверхностью S_u , которая для указанных частиц очень высока и может достигать значений порядка $2000 \text{ м}^2/\text{г}$ [85]. Зависимость S_u от D_q можно описать следующим уравнением [86]:

$$S_u = \frac{6}{\rho_n D_q}. \quad (56)$$

Далее, параметр агрегации $k(r)$, характеризующий степень агрегации нанонаполнителя (уравнение (15)) связан с удельной поверхностью S_u следующим образом [5]:

$$k(r) = 7,5 \times 10^{-3} S_u, \quad (57)$$

где S_u задается в единицах м²/г.

Следовательно, сочетание уравнений (56) и (57) приводит к выводу, что уменьшение D_q повышает S_u и в итоге увеличивает параметр агрегации $k(r)$, т.е. усиливает процесс агрегации исходных наночастиц. Тем не менее, следует предположить, что величина D_q (или S_u) не единственный показатель, влияющий на процесс агрегации нанонаполнителя в полимерной матрице. В настоящее время известно [3, 4], что повышение концентрации нанонаполнителя также усиливает процесс его агрегации. Исходя из этого, авторы [87] предложили методику предсказания уровня агрегации дисперсных наночастиц в полимерной матрице нанокомпозита, базирующуюся на начальных показателях этих наночастиц.

Изложенные выше результаты предполагают, что комплексный показатель $k(r)\lambda$, который характеризует степень агрегации исходных дисперсных наночастиц в полимерной матрице нанокомпозитов (уравнения (15) и (22)), определяется удельной поверхностью S_u этих наночастиц (уравнение (57)) и объемным содержанием нанонаполнителя φ_n . Совместное влияние этих факторов можно описать показателем $(S_u/\varphi_n)^{1/2}$, что определяется следующими причинами: согласно формуле (57) параметр агрегации $k(r)$ повышается при увеличении S_u , а значение λ согласно уравнению (5) уменьшается при повышении φ_n . Используемый для этого комплексного фактора показатель $1/2$ указывает на равный вклад характеристик S_u и φ_n в процесс агрегации частиц нанонаполнителя. Зависимость произведения $k(r)\lambda$ от комплексного показателя $(S_u/\varphi_n)^{1/2}$ для нанокомпозитов ПП/ГНУ и ПП/СаСО₃ приведена на

рис. 31.

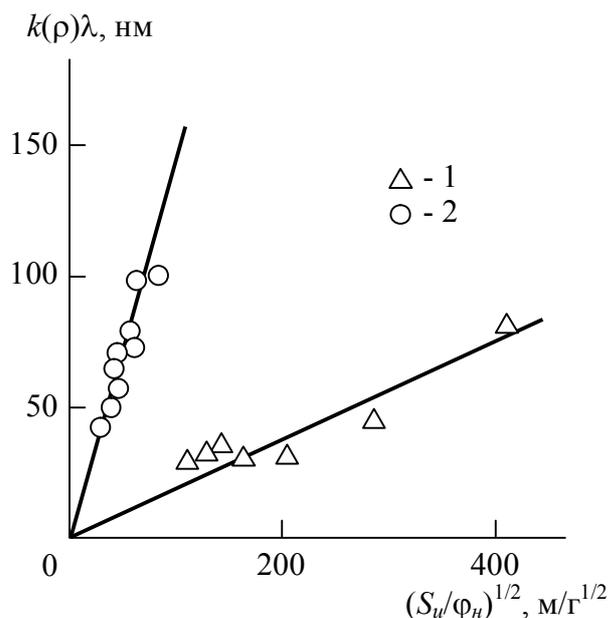


Рисунок 31 – Зависимости обобщенного показателя $k(r)\lambda$ от комплексного фактора $(S_u/\varphi_n)^{1/2}$ для нанокompозитов ПП/ГНУ (1) и ПП/ CaCO_3 (2) [87]

Из данных этого рисунка следует, что указанная корреляция распадается на два линейных участка для каждого нанокompозита, которые экстраполируются к началу координат, что и следовало ожидать. Однако, приведенные на рис. 31 линейные корреляции имеют очень отличающийся наклон, что, как и выше, можно связать с большим различием размеров исходных наночастиц D_q для рассматриваемых нанонаполнителей (более чем на порядок). Если это предположение корректно, что для нормировки корреляций $k(r)\lambda (S_u/\varphi_n)^{1/2}$ следует выбрать (по аналогии с углеродными нанотрубками [88]) отношение исходного диаметра частиц нанонаполнителя D_q и некоторого эталонного диаметра этих же частиц $D_{эм}$, другими словами, отношение $(D_q/D_{эм})$. В работе [87] верхний предел диапазона размеров наночастиц, т.е. $D_{эм}=100$ нм [54], был выбран в качестве эталонного диаметра. Зависимость обобщенного показателя $k(r)\lambda$ от обобщенного нормализованного фактора $(D_q/D_{эм}) (S_u/\varphi_n)^{1/2}$ для рассматриваемых нанокompозитов показана на рис. 32, что позволило описать данные для нанокompозитов ПП/ГНУ и ПП/ CaCO_3

одной линейной корреляцией с достаточно высокой точностью. Учитывая принятое выше условие $D_{эм} = \text{const} = 100$ нм, приведенную на рис. 32 корреляцию аналитически можно выразить следующим уравнением [87]:

$$k(r)\lambda = 2,09 \times 10^{-2} D_q (S_u / \varphi_n)^{1/2}, \quad (58)$$

в котором параметры D_q и S_u задаются в нм и $\text{м}^2/\text{г}$, соответственно.

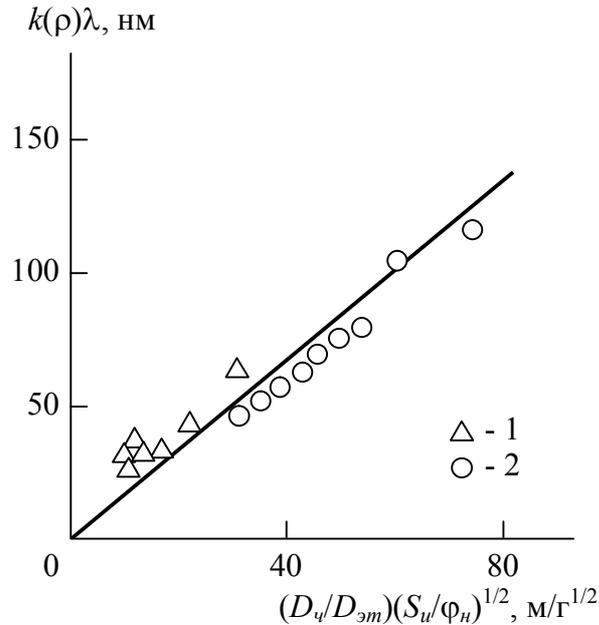


Рисунок 32 – Зависимости обобщенного показателя $k(r)\lambda$ от комплексного нормализованного фактора $(D_q/D_{эм})(S_u/\varphi_n)^{1/2}$ для нанокomпозитов ПП/ГНУ (1) и ПП/ CaCO_3 (2) [87]

Формула (58) дает возможность определить показатель $k(r)\lambda$ только на основе известных начальных характеристик нанонаполнителя D_q и W_n (значения S_u и φ_n , включенные в эту формулу, можно оценить, используя уравнения (7), (14) и (6), (7), соответственно).

Следовательно, выше предложена методика, позволяющая предсказание обобщенного показателя $k(r)\lambda$, который характеризует уровень агрегации исходных дисперсных наночастиц в полимерной матрице. Эта методика дает возможность определить значение $k(r)\lambda$ только на базе характеристик исходного нанонаполнителя [87].

Как показано выше, из формул (56) и (57) вытекает, что снижение ис-

ходного диаметра дисперсных наночастиц D_c повышает их удельную поверхность S_u , а это, в свою очередь, усиливает процесс агрегации наночастиц, что характеризуется ростом показателя $k(r)$. Таким образом, в полимерных нанокompозитах усиливающим (армирующим) элементом их структуры являются не частицы исходного нанонаполнителя, а формируемые ими агрегаты [82]. Этот фактор определяет значительные вариации модуля упругости нанонаполнителя, величину которого можно оценить согласно следующему уравнению [82]:

$$E_{agr} = E_{нан} \left(\frac{a}{R_{agr}} \right)^{3+d_l}, \quad (59)$$

где E_{agr} – модуль Юнга агрегата дисперсных наночастиц, $E_{нан}$ – модуль Юнга исходного нанонаполнителя, a – размер исходных дисперсных частиц, R_{agr} – радиус агрегата дисперсных наночастиц, d_l – химическая размерность такого агрегата, которую можно принять равной $\sim 1,3$ [82].

Уравнение (59) демонстрирует, что увеличение уровня агрегации исходных дисперсных частиц, характеризуемое увеличением R_{agr} , приводит к снижению модуля упругости агрегата при условии, что остальные показатели в указанном уравнении остаются постоянными, и в конечном итоге к уменьшению жесткости нанокompозита как системы. Исходя из этого, далее будет исследовано воздействие агрегации исходных дисперсных наночастиц на модуль упругости нанокompозитов ПП/ГНУ и ПП/ CaCO_3 [89]. Для решения этой проблемы использовано модифицированное правило смесей в форме уравнения (51).

Корреляция параметра b , входящего в формулу (51), и диаметра агрегатов исходных дисперсных наночастиц D_{agr} для нанокompозитов ПП/ГНУ и ПП/ CaCO_3 показана на рис. 33.

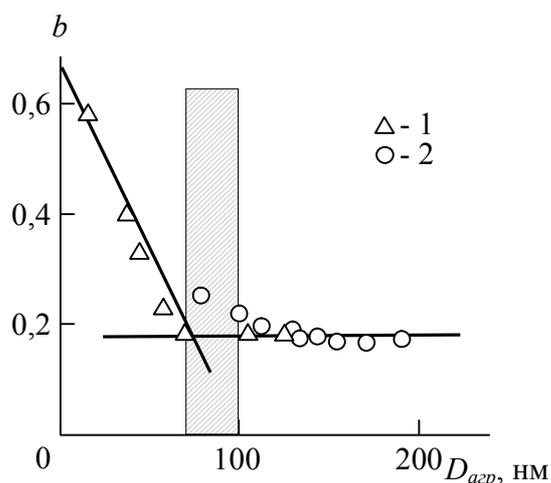


Рисунок 33 – Корреляция фактора b в уравнении (51) и диаметра агрегатов дисперсных наночастиц D_{agr} для нанокомпозитов ПП/ГНУ (1) и ПП/ CaCO_3 (2). Переход агрегатов наночастиц от нано- к микроповедению указан заштрихованным интервалом [89]

Из графика этого рисунка следует разделение указанной корреляции на две линейных части: в диапазоне небольших D_{agr} реализуется быстрое снижение b при увеличении D_{agr} , а при некоторой критической величине D_{agr} величина b становится постоянной и равной $\sim 0,175$. Следует указать, что этот переход (на рис. 33 он показан заштрихованной областью) реализуется в интервале $D_{agr}=70-100$ нм, т.е. соответствует упомянутому ранее верхнему размеру предела области нанообъектов, т.е. ~ 100 нм [54]. Следовательно, указанный интервал $D_{agr}=70-100$ нм согласуется с переходом от нано- к микрокомпозитам. Характерно, что зависимости $b(D_{agr})$ для этих классов композитов различаются даже качественно. Следующее комплексное уравнение позволяет аналитическое описание корреляции $b(D_{agr})$, показанной на рис. 33 [89]:

$$b = 0,67 - 6,7 \times 10^{-3} D_{agr}, \text{ для } D_{agr} \leq 70 \text{ нм}, \quad (60)$$

$$b = \text{const} = 0,175, \text{ для } D_{agr} > 70 \text{ нм}.$$

Отметим полную качественную аналогию систем уравнений (52) и (60).

На рис. 34 показано сравнение полученных экспериментально и опре-

деленных по формуле (51) зависимостей модуля упругости E_n от объемного содержания нанонаполнителя φ_n для нанокомпозитов ПП/ГНУ и ПП/ CaCO_3 .

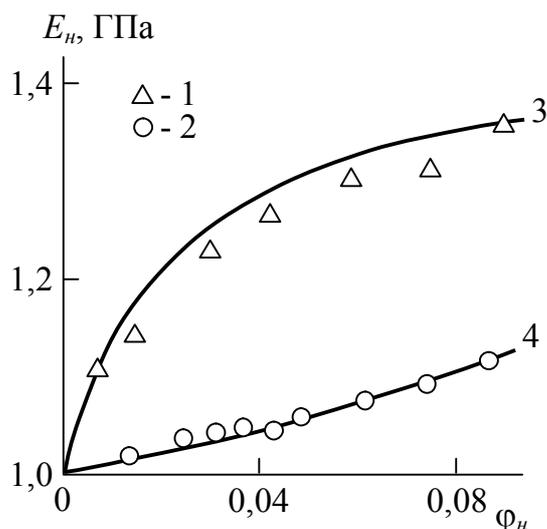


Рисунок 34 – Сравнение полученных экспериментально (1, 2) и определенных по уравнениям (51) и (60) (3, 4) зависимостей модуля Юнга E_n от концентрации нанонаполнителя по объему φ_n для нанокомпозитов ПП/ГНУ (1, 3) и ПП/ CaCO_3 (2, 4) [89]

Для выполнения теоретических оценок фактор b определялся из уравнения (60), а значения $E_{нан}$ принимались равными 30 ГПа в случае ГНУ и 15 ГПа – в случае CaCO_3 [6]. Сравнение эксперимента и предложенной концепции продемонстрировало их хорошее соответствие (их усредненное расхождение составило только 3 %, что приблизительно согласуется с погрешностью эксперимента при определении величины E_n). Повышение величин E_n в случае нанокомпозитов ПП/ГНУ относительно нанокомпозитов ПП/ CaCO_3 определяется двумя причинами: меньшим диаметром исходных дисперсных частиц, что приводит к повышенным величинам φ_n при одних и тех же значениях W_n (формулы (6) и (7)) и повышенным значением $E_{нан}$.

В работе [31] было предложено перколяционное уравнение, позволяющее определить степень усиления E_n/E_m в случае полимерных микрокомпозитов:

$$\frac{E_k}{E_m} = 1 + 11(\varphi_n)^{1,7}, \quad (61)$$

где E_k – модуль упругости композиционного материала.

Далее уравнение (61) было видоизменено для использования в случае полимерных нанокомпозитов в форме соотношения (29) [5]. Очевидно, что указанное соотношение принимает во внимание существенный рост поверхностей раздела на межфазной границе нанонаполнитель-полимерная матрица [50]. Сравнение полученных экспериментально и определенных по уравнению (61) зависимостей $E_n(\varphi_n)$ для нанокомпозитов ПП/ГНУ и ПП/ CaCO_3 показано на рис. 35.

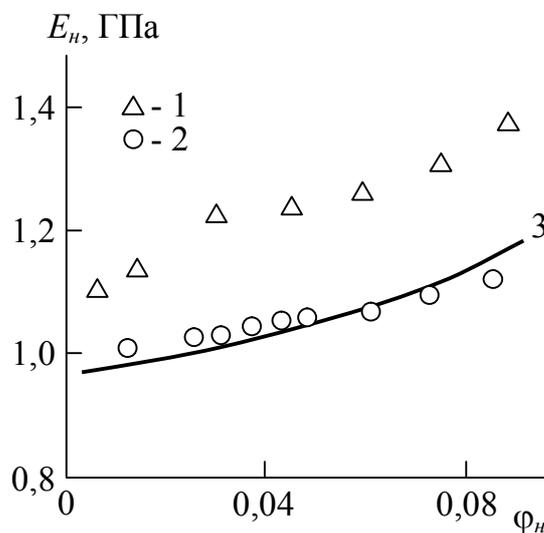


Рисунок 35 – Сравнение полученных экспериментально (1, 2) и определенных согласно соотношению (61) (3) зависимостей модуля Юнга E_n от концентрации нанонаполнителя по объему φ_n для нанокомпозитов ПП/ГНУ (1, 3) и ПП/ CaCO_3 (2, 3) [89]

Из приведенного сравнения следует, что соотношение (61) хорошо согласуется с экспериментальными результатами для нанокомпозитов ПП/ CaCO_3 , но данные расчета по уравнению (62) в случае нанокомпозитов ПП/ГНУ расположены существенно ниже полученных экспериментально результатов. Причина расхождения теории и эксперимента для нанокомпозитов ПП/ГНУ очевидна – сравнение соотношений (29) и (61) демонстрирует, что

для этих нанокомпозитов требуется учитывать эффекты на границе раздела полимерная матрица-нанонаполнитель, т.е. межфазные эффекты с помощью фактора φ_{mf} . Следует указать, что для рассматриваемых нанокомпозитов истинным представителем этого класса наноматериалов являются только нанокомпозиты ПП/ГНУ [90]. Такое определение полностью согласуется с данными рис. 33, поскольку для нанокомпозитов ПП/ CaCO_3 размер исходных наночастиц $D_v=80$ нм.

Следовательно, приведенные выше результаты продемонстрировали, что степень реализации упругих характеристик нанонаполнителя в полимерной матрице зависит от уровня агрегации исходных дисперсных наночастиц. В диапазоне размеров для нанообъектов (0-100 нм) реализуется сильное снижение фактора b при увеличении диаметра агрегатов дисперсных наночастиц, а при переходе к микронаполнителю, т.е. при $D_v>100$ нм, величина b становится практически постоянной. Для истинных нанокомпозитов необходимо учитывать межфазные эффекты для корректной трактовки их свойств [87].

3.1.2. Характеристики процесса агрегации фуллеренов

В настоящее время общепризнан [50] решающий фактор многочисленных поверхностей раздела фаз в качестве основы для значительного видоизменения характеристик наноматериалов в силу их структурной модификации. Согласно с этим постулатом, размер зерна L в указанных материалах оценивался как несколько нанометров, т.е. в таком размерном диапазоне, где относительная доля поверхностей раздела $\varphi_{разд}$, приходящаяся на общий объем наноматериала, должна быть равна 50 % или больше. Следует ожидать, что эти общие постулаты должны быть корректно применимы и для дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитов. Поэтому авторы [91] выполнили исследование процесса агрегации исходных дисперсных наночастиц и его влияния на образование поверхностей раздела фаз на примере нанокомпозитов полиамид-6/фуллерен C_{60} [67, 68].

Величину относительной доли поверхностей раздела фаз $\varphi_{разд}$ в случае произвольного наноматериала (в том числе и полимерного нанокомпозита) можно оценить согласно следующему уравнению [50]:

$$\varphi_{разд} = \frac{3s}{L}, \quad (62)$$

где s – толщина модифицированной зоны на границе раздела фаз.

При исследовании конкретного случая дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитов толщина межфазной области $l_{мф}$ на межфазной границе полимерная матрица-нанонаполнитель должна рассматриваться как s , а размер частиц (агрегатов частиц) дисперсного нанонаполнителя $D_{ч}$ ($D_{агр}$) принимается в качестве L . В свою очередь, величину $D_{агр}$ можно определить из соотношения (22), а толщину межфазных областей $l_{мф}$ – с помощью уравнения (35).

Рис. 36 демонстрирует корреляцию $\varphi_{разд}(D_{агр})$ для нанокомпозитов полиамид-6/фуллерен C_{60} (ПА-6/ C_{60}), из которой следует ожидаемое уменьшение $\varphi_{разд}$ при увеличении $D_{агр}$. При критическом значении $D_{агр} \approx 150$ нм реализуется сильное дискретное изменение наклона корреляции $\varphi_{разд}(D_{агр})$. Следует указать, что критическое значение $D_{агр}$ снова близко к верхнему пределу размерного диапазона нанообъектов, равного ~ 100 нм [54]. Если принять во внимание нижнее предельное значение $\varphi_{разд} = 0,5$ для случая наноматериалов [50], то нанокомпозиты ПА-6/ C_{60} , имеющие $D_{агр} < 150$ нм следует рассматривать как «супернанокомпозиты», у которых величина $\varphi_{разд}$ варьируется в пределах $\sim 20-30$ (рис. 36). Сравнение показанной на этом же рисунке корреляции $E_n(D_{агр})$ и $\varphi_{разд}(D_{агр})$ показывает, что величина $\varphi_{разд}$ критическим образом влияет на свойства нанокомпозитов ПА-6/ C_{60} [91].

Авторы [73] показали, что для нанокомпозитов на основе полиамида-6, наполненных фуллереном C_{60} , получено повышение модуля упругости E_n приблизительно на 16 % при добавке всего 0,001 масс. % фуллерена, но повышение концентрации C_{60} выше этой величины до 0,08 масс. % не дает увеличения жесткости нанокомпозита, а даже несколько уменьшает ее. В работе

[73] указанный эффект объясняется изменением кристаллической морфологии матричного ПА-6 при добавке C_{60} от γ - к α -форме, поскольку α -форма имеет повышенную температуру плавления сравнительно с γ -формой (498 и 487 К, соответственно). Тем не менее, наблюдаемый в случае нанокompозитов эффект достижения максимального модуля упругости для ультрамалых концентраций нанонаполнителя с последующим его снижением характерен и для других классов полимерных нанокompозитов, в том числе и имеющих аморфную полимерную матрицу. При реализации этого эффекта изменяется только концентрация нанонаполнителя, при которой он достигается [92-101]. Очевидно, что такая общность эффекта делает необходимой и соответствующую общность его трактовки. Один из возможных модельных вариантов этой трактовки был предложен в работе [102].

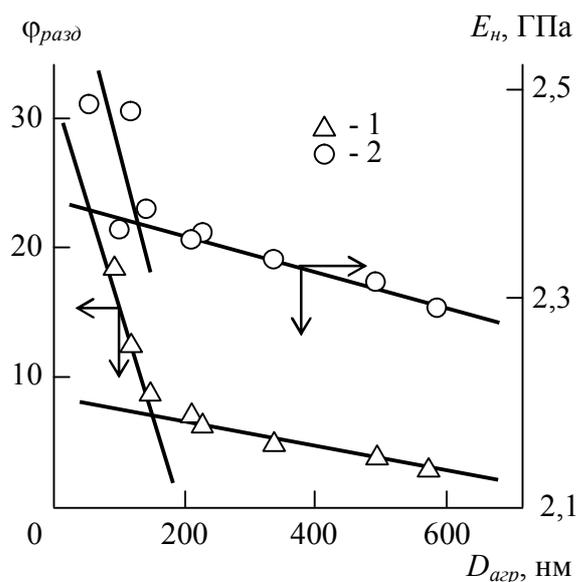


Рисунок 36 – Корреляции доли поверхностей раздела фаз $\phi_{разд}$ (1), модуля Юнга E_n (2) и размера агрегатов дисперсных частиц D_{agr} для нанокompозитов ПА-6/ C_{60} [91]

Такое же экстремальное поведение модуля упругости при ультрамалых концентрациях нанонаполнителя для нанокompозитов, наполненных углеродными нанотрубками, объясняется, как правило, приближением к порогу перколяции нанонаполнителя [92]. В силу своей очень высокой степени ани-

зотропии углеродные нанотрубки имеют очень низкий (порядка 10^{-3}) порог перколяции [103, 104]. Однако для дисперсных, т.е. приблизительно сферических фуллеренов даже в варианте касания сфер порог перколяции гораздо выше и равен $\sim 0,16$ [31], что намного больше концентрации по объему φ_n фуллеренов C_{60} в нанокompозитах ПА-6/ C_{60} [73]. Исходя из этого, экстремальный характер зависимости $E_n(\varphi_n)$, наблюдаемый экспериментально, следует объяснить агрегацией отдельных фуллеренов. Следует указать, что и в варианте образования пространственного каркаса углеродных нанотрубок приближение к порогу перколяции также является процессом агрегации этого нанонаполнителя в специфическом для него виде, а именно, образованием кольцеобразных структур [105].

Для оценки порога агрегативности φ_n^{agr} фуллеренов, т.е. начала их интенсивной агрегации, использовано уравнение (54). Полученные в работе [73] экспериментальные результаты показывают, что максимальная величина модуля упругости нанокompозитов ПА-6/ C_{60} $E_n=2,49$ ГПа достигается в диапазоне $W_n=0,001-0,005$ масс. %, что соответствует $\varphi_n=(0,53-2,66)\times 10^{-5}$. Параллельное определение величины порога агрегативной устойчивости для фуллеренов C_{60} по формуле (54) дало значение $\varphi_n^{agr}\approx(0,58-5,8)\times 10^{-5}$ или $W_n^{agr}\approx 0,0009-0,009$ масс. % при условиях $T=433$ К и $\sigma_m=0,01$ Дж/м², что соответствует приведенным выше полученным экспериментально величинам φ_n и W_n , при достижении которых реализуется максимальный модуль упругости E_n для нанокompозитов ПА-6/ C_{60} [73].

Таким образом, выполненные выше расчеты показали, что выход модуля упругости нанокompозитов ПА-6/ C_{60} на плато и даже некоторое его снижение при значительном (примерно на два порядка) увеличении концентрации нанонаполнителя вызвано процессом агрегации фуллеренов, когда их содержание достигает порога агрегативной устойчивости [102].

Аналогичный эффект экстремального повышения модуля упругости E_n при изменении содержания нанонаполнителя W_n наблюдался в работе [70]

для нанокompозитов, наполненных смесью фуллеренов C_{60} и C_{70} . Поэтому для объяснения указанного эффекта использована примененная выше модель, т.е. уравнение (54). На рис. 37 показана зависимость модуля упругости E_n от концентрации нанонаполнителя по массе W_n для нанокompозитов полипропилен/смесь фуллеренов C_{60} и C_{70} (ПП/ C_{60} - C_{70}). Из графика рис. 37 следует, что максимальное значение E_n для этих нанокompозитов реализуется при $W_n \approx 0,8$ масс. %, а увеличение концентрации нанонаполнителя до 2,8 масс. % приводит к уменьшению E_n на 30 МПа. Величина W_n^{agr} , соответствующая порогу агрегативности φ_n^{agr} , рассчитанная согласно формуле (54), показана на рис. 37 вертикальной штриховой линией. Как и следовало ожидать, уменьшение E_n для нанокompозитов ПП/ C_{60} - C_{70} реализуется при условии $\varphi_n > \varphi_n^{agr}$.

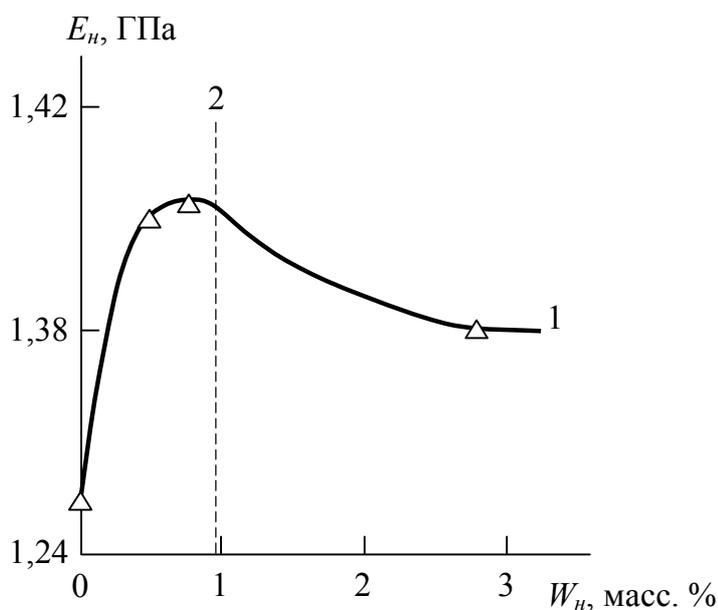


Рисунок 37 – Корреляция модуля Юнга E_n и концентрации нанонаполнителя по массе W_n для нанокompозитов ПП/ C_{60} - C_{70} (1). Величина W_n^{agr} , соответствующая порогу агрегативности φ_n^{agr} , указана вертикальной штриховой линией 2

3.1.3. Влияние структуры нанонаполнителя в полимерной матрице на свойства нанокомпозитов

В работе [74] использован принципиально новый метод добавки дисперсного нанонаполнителя (порошкообразных наноалмазов (НА)) в полимерный расплав, который принимает во внимание особенности реологических свойств полимерных систем при высоких показателях (скоростях и напряжениях) сдвига и определяет диспергирование дисперсных нанонаполнителей в нанометровом размерном интервале. Этот метод базируется 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 [106]. Для полимерных нанокомпозитов указанное явление может применяться для образования определенной пространственной структуры наполнителя в полимерном расплаве, а после охлаждения расплавленного состояния – и в твердой фазе.

Этот фактор особенно важен для полимерных нанокомпозитов, поскольку для них свойства определяются именно структурой нанонаполнителя в полимерной матрице [107, 108]. В случае полимерных нанокомпозитов существуют два вида этой структуры, а именно, локальная, представленная либо отдельными наночастицами, либо их агрегатами, и непрерывная пространственная, где локальные структуры объединяются в общий непрерывный скелет (каркас). Перколяционный каркас углеродных нанотрубок, образуемый у порога их перколяции, служит типичным образцом непрерывного каркаса [105]. Образование такого каркаса имеет важную практическую составляющую, поскольку оно приводит к значительному снижению характеристик полимерных нанокомпозитов [109]. Поэтому в работе [110] выполнен

теоретический анализ структуры дисперсного нанонаполнителя, а именно, наноалмазов, в полимерной матрице нанокомпозитов, которые были приготовлены как обычным смешиванием компонент, так и в режиме срыва, а также определено влияние указанной структуры на свойства дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитов, используя экспериментальные данные для двух их типичных представителей: стирол-акрилонитрил/наноалмазы (САН/НА) и полисульфон/наноалмазы (ПСФ/НА) [74].

Фрактальная размерность D_f частиц (агрегатов частиц) дисперсных нанонаполнителей в полимерной матрице служит удобной и физически строгой характеристикой структуры нанонаполнителя [108]. В настоящее время хорошо известно [111], что размерность D_f является функцией размерности пространства (в том числе и евклидова) d , в котором образуется фрактальный объект. Если нанокомпозит получен обычным смешиванием компонент в расплаве, то при использовании экструдера нужно полагать однонаправленное течение или $d \approx 1$. В случае применения режима срыва потока расплав смеси преобразуется в некоторую хаотическую структуру с появлением кавитационных зон, турбулентных вихрей и т.п. [74], что предполагает повышение размерности d больше 1. Взаимосвязь размерностей D_f и d дает следующее соотношение [111]:

$$D_f = \frac{8 + 5d^2}{6 + 5d}. \quad (63)$$

Исходя из вышесказанного, можно предположить $d=1$ для обычного смешивания в экструдере и $d=2$ для режима срыва потока. Тогда из соотношения (63) получим величину $D_f=1,18$ (мало разветвленные цепочки наночастиц или их агрегатов) и $D_f=1,75$ (кластеры дисперсных наночастиц, образованные по механизму кластер-кластер [112]), соответственно. Проверить корректность такого способа оценки D_f можно применением перколяционной концепции усиления нанокомпозитов, используя ее базовое соотношение [108]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(\varphi_n)^{1/D_f} . \quad (64)$$

На рис. 38 сравниваются полученные экспериментально и определенные по формуле (64) при $D_f=1,18$ и $1,75$ зависимости степени усиления E_n/E_m от объемного содержания нанонаполнителя φ_n для нанокompозитов САН/НА.

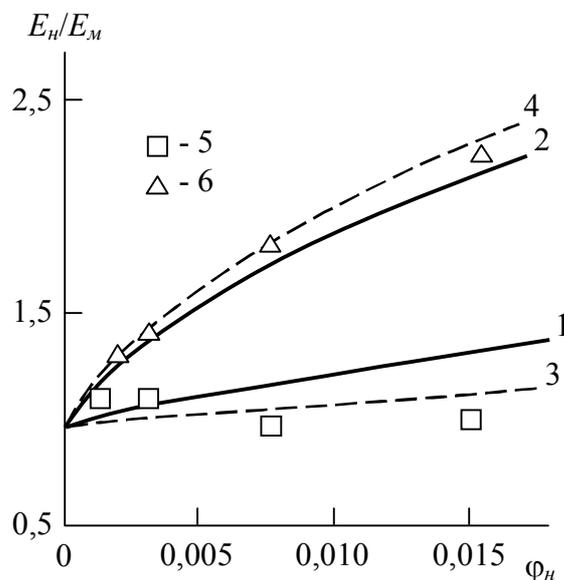


Рисунок 38 – Сравнение зависимостей степени усиления E_n/E_m от содержания нанонаполнителя по объему. Определение по формулам (64) (1, 2), (51) (3, 4) и результаты эксперимента (5, 6) для нанокompозитов САН/НА, сформированных смешиванием в экструдере (1, 3, 5) и в режиме срыва потока (2, 4, 6) [110]

Из этого сравнения следует, что результаты теоретического расчета при $D_f=1,18$ согласуются с экспериментальными данными для нанокompозитов, сформированных обычным способом в экструдере, а результаты аналогичного расчета при $D_f=1,75$ соответствуют экспериментальным результатам для этих же нанокompозитов, но полученных в режиме срыва потока. Важно указать, что для серии нанокompозитов САН/НА, полученных в экструдере, величина E_n/E_m может оказаться меньше 1, что определяется отсутствием межфазных взаимодействий [25]. Следовательно, образование непрерывных структур («цепочек») дисперсных наночастиц существенно уменьшает сте-

пень усиления нанокompозитов САН/НА, как и упомянутое выше формирование пространственного (перколяционного) каркаса дисперсного нанонаполнителя.

В работе [5] было показано, что в случае полимерных нанокompозитов структурной базой повышения механических показателей служит увеличение содержания межфазных областей, которые имеют более высокую плотность, что абсолютно верно. Тем не менее, в этой же работе указана сложность определения как доли межфазных областей, так и их вклада в повышение показателей полимерных нанокompозитов, что не согласуется с реальными условиями. Решить первую из указанных задач можно использованием соотношения (29) и зависимости относительной доли межфазных областей φ_{mf} от объемного содержания нанонаполнителя φ_n для нанокompозитов САН/НА показаны на рис. 39. Как и предполагалось, полученные в режиме срыва потока нанокompозиты имеют достаточно большие величины φ_{mf} , что объясняет довольно высокую степень усиления E_n/E_m для указанных нанокompозитов в отличие от нанокompозитов, полученных стандартным методом (рис. 38).

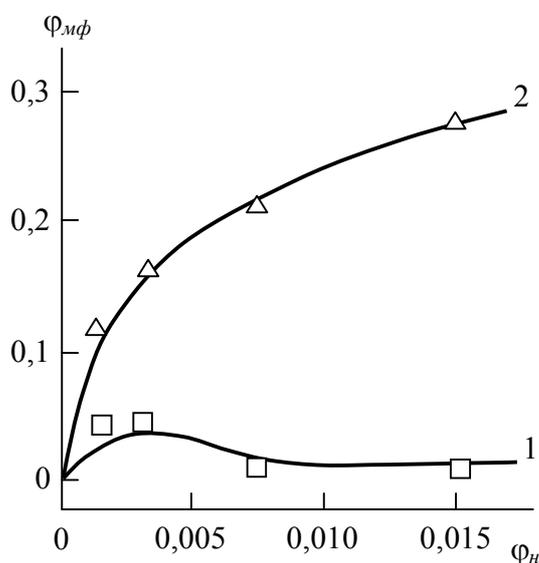


Рисунок 39 – Корреляции относительной доли межфазных областей φ_{mf} и концентрации нанонаполнителя по объему φ_n для нанокompозитов САН/НА, изготовленных смешиванием в экструдере (1) и в режиме срыва потока (2)

Авторы [55] разработали метод определения эффективной (или реальной) величины модуля упругости межфазных областей $E_{мф}$ и агрегатов нанонаполнителя в полимерной матрице нанокомпозита $E_{агр}$, которая основана на применении следующего соотношения:

$$\frac{dE_n}{d\varphi_n} = (E_{мф} - E_m) \frac{d\varphi_{мф}}{d\varphi_n} + (\eta_0 E_{агр} - E_m), \quad (65)$$

где η_0 – постоянная, принятая равной 0,38 [55].

На рис. 40 показаны соотношения $dE_n/d\varphi_n$ и $d\varphi_{мф}/d\varphi_n$, построенные согласно соотношению (65), для обоих наборов нанокомпозитов САН/НА. В случае нанокомпозитов САН/НА, изготовленных стандартным методом, $E_{агр}=6,6$ ГПа и $E_{мф}=7,6$ ГПа, тогда как для этих же нанокомпозитов, но полученных в режиме срыва потока, $E_{агр}=217$ ГПа и $E_{мф}=9,0$ ГПа. Полученные данные позволяют сделать два важных вывода. Прежде всего, значения $E_{мф}$ значительно (в 2-3 раза) превышают соответствующую характеристику матричного полимера, т.е. $E_m=2,35$ ГПа. Это различие предполагает, что межфазные области являются таким же усиливающим (армирующим) элементом структуры нанокомпозитов САН/НА, как и собственно нанонаполнитель. Это особенно очевидно для образцов, полученных стандартной методикой смешивания, для которых $E_{агр} \approx E_{мф}$. Кроме того, обращает на себя внимание существенное различие величин $E_{агр}$ для нанокомпозитов, полученных обоими указанными способами (примерно в 33 раза), тогда как величины $E_{мф}$ для этих же нанокомпозитов примерно равны. Очевидно, что большое различие $E_{агр}$ обусловлено различием структуры нанонаполнителя в полимерной матрице: цепочек и кластеров. Для первого типа структуры реализуется взаимодействие составляющих ее дисперсных наночастиц через полимерные прослойки, а для второго типа структуры реализуется непосредственный контакт наночастиц. Следовательно, величина $E_{агр}$ контролируется совместным взаимодействием как межфазных областей, так и нанонаполнителя. Исходя из этого, вклад межфазных областей в величину E_n можно оценить согласно

правилу смесей или уравнению (51) при условии $b=1,0$. На рис. 38 показаны теоретические корреляции $E_n/E_m(\varphi_n)$, определенные указанным способом, которые хорошо соответствуют как экспериментальным результатам, так и оценке согласно перколяционной модели усиления нанокомпозитов, т.е. уравнению (64).

Рассмотрим еще один важный показатель, критическим образом влияющий на величину E_{agr} , которым является жесткость среды (полимерной матрицы), в которой формируются агрегаты частиц нанонаполнителя. Следует полагать, что повышение жесткости полимерной матрицы или увеличение ее модуля упругости E_m затрудняют деформирование агрегатов частиц нанонаполнителя, повышая величины E_{agr} [112-114]. Отметим, что зависимости E_{agr} от E_m для разных типов структуры нанонаполнителя различаются. Так, в случае цепочечных структур эта зависимость дается уравнением (30) [31], а для кластеров получено следующее соотношение [115]:

$$E_{agr} = 22E_m^2. \quad (66)$$

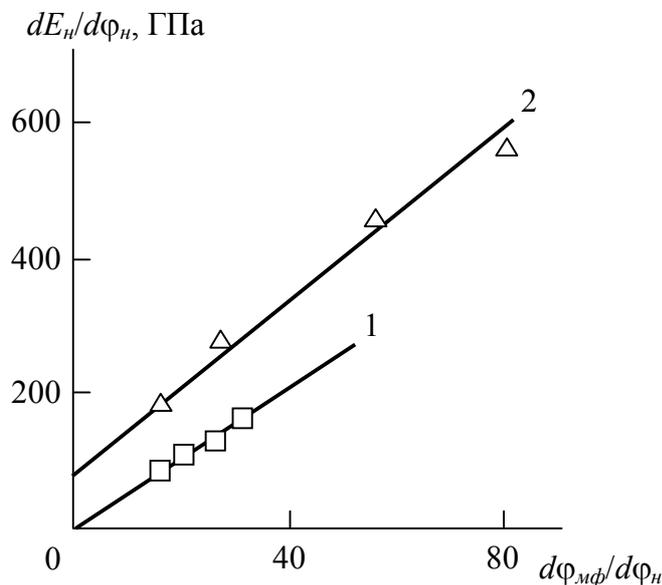


Рисунок 40 – Соотношения производных $dE_n/d\varphi_n$ и $d\varphi_{m\varphi}/d\varphi_n$, построенные согласно соотношению (65), для наноккомпозитов САН/НА, изготовленных стандартным методом (1) и в режиме срыва потока (2) [110]

Сравнение уравнений (30) и (66) наглядно показывает, что степень воз-

действия окружающей среды для кластеров гораздо выше, чем для цепочек. Сравнение корреляций $E_n/E_m(\varphi_n)$, оцененных согласно правилу смесей, т.е. уравнению (51) при условии $b=1,0$, при определении величин E_{agr} согласно формулам (30) и (66), и полученных экспериментально показано для нанокompозитов САН/НА и ПСФ/НА на рис. 41 (нанокompозиты были получены обоими указанными выше методами). Приведенное на рис. 41 сравнение продемонстрировало хорошее соответствие теоретического расчета и экспериментальных результатов.

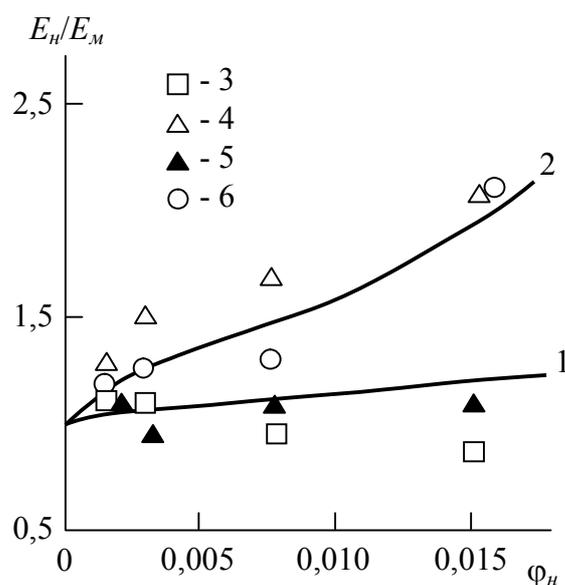


Рисунок 41 – Зависимости параметра E_n/E_m от концентрации нанонаполнителя по объему φ_n . Расчет по формуле (51) при определении значений E_{agr} согласно уравнениям (30) (1) и (66) (2), а также экспериментальные результаты для нанокompозитов САН/НА (3, 4) и ПСФ/НА (5, 6), изготовленных стандартной методикой (3, 5) и в режиме срыва потока (4, 6) [110]

Важным структурным фактором для рассматриваемых нанокompозитов является изменение размеров агрегатов нанокompозитов, в частности, их снижение для образцов, полученных в режиме срыва потока, которое подтверждается с помощью экспериментальных методов [74]. Используя модель необратимой агрегации для множества мест нуклеации кластеров [116], авторы [5] получили следующую формулу:

$$R_{агр}^{D_f} \approx \frac{\varphi_n}{c_0}, \quad (67)$$

где c_0 – количество мест нуклеации («затравок»), инициирующих рост кластеров наночастиц.

Если предположить, что рост мест нуклеации происходит симбатно с увеличением объемного содержания нанонаполнителя и отношение $\varphi_n/c_0 \approx 1000$, то согласно формуле (67) получим следующие оценки: для цепочек $R_{агр} = 355$ отн. ед. (при $D_f = 1,18$) и для отдельных кластеров ($D_f = 1,75$) $R_{агр} = 52$ отн. ед. Другими словами, получено уменьшение радиуса агрегатов наночастиц приблизительно в семь раз, что хорошо соответствует результатам, полученным с использованием электронной микроскопии [74].

Следует отметить, что разработанный теоретический анализ дает возможность указать способы дополнительного улучшения характеристик дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитов. Как следует из приведенных выше данных, повышение размерности пространства образования структуры агрегатов наноалмазов от $d=1$ до $d=2$, приводящее к росту D_f от 1,18 до 1,75, дает существенное повышение показателя E_n/E_m от $\sim 1,0$ до 2,0 в случае исследуемых нанокомпозитов. Аналогичный результат получен в работе [5] для нанокомпозитов полимер/органоглина. В случае реализации способа переработки нанокомпозитов в евклидовом пространстве с размерностью $d=3$, то это позволит получить агрегаты дисперсных наночастиц с фрактальной размерностью $D_f = 2,52$ (уравнение (63)) и затем можно получить нанокомпозиты со степенью усиления $E_n/E_m > 3$ при содержании нанонаполнителя φ_n только порядка 0,015, что следует из формулы (64). Также из уравнения (29) значение $\varphi_{мф}$ в такой ситуации достигает 0,36, а радиус агрегатов нанонаполнителя $R_{агр}$ снизится до 15,8 отн. ед. [110].

Следовательно, рассмотренные результаты показали, что тип структуры нанонаполнителя в полимерной матрице нанокомпозита определяется размерностью пространства, в котором она формируется. Условия переработки нанокомпозитов в значительной степени влияет на модуль упругости

агрегатов нанонаполнителя. Переход от локальных структур нанонаполнителя к непрерывным означает снижение модуля упругости нанокомпозитов. Величина модуля упругости нанонаполнителя в конечном итоге контролируется как жесткостью полимерной матрицы, так и структурой нанонаполнителя в полимерной матрице.

3.1.4. Взаимосвязь модуля упругости и кристаллической структуры полимерной матрицы

Хорошо известно [117], что введение разного рода наполнителей приводит к достаточно сильным и разнообразным изменениям кристаллической структуры матричных полимеров. Обычно указанные вариации трактуются изменением их кристаллической морфологии. В настоящее время альтернативным подходом является фрактальная модель кристаллической структуры [118]. Эта модель предполагает, что структурные изменения реализуются как на топологическом и молекулярном уровнях, так и на надмолекулярном. При этом следует учитывать, что изменения морфологии кристаллической фазы и структуры некристаллических областей взаимосвязаны [30]. Как правило, добавка дисперсных нанонаполнителей в аморфно-кристаллическую матрицу повышает ее кристалличность и причиной такого эффекта является роль дисперсных наночастиц как нуклеатора (зародышеобразователя) процесса кристаллизации. Например, указанный эффект реализуется в нанокомпозитах на основе полиэтилена высокой плотности, наполненных карбонатом кальция [119, 120]. Повышение степени кристалличности, в свою очередь, приводит к росту модуля упругости полимерных нанокомпозитов с кристаллизующейся матрицей [118]. На основании этих соображений в настоящем разделе выполнен анализ влияния изменений морфологии аморфно-кристаллической матрицы на модуль упругости на примере дисперсно-наполненных нанокомпозитов ПП/ГНУ и ПП/ CaCO_3 . Степень кристалличности K указанных нанокомпозитов определена методом ДСК на приборе DSC 204 F1 Phoenix фирмы NETZSCH (ФРГ) при скорости сканирования 10 К/мин. В продолжение всего

времени сканирования образцы находились в атмосфере гелия со скоростью продувки 25 мл/мин. В качестве эталона использован сапфир. Все данные были получены для образцов с одинаковой термической предысторией.

Как известно [121], степень кристалличности K полимерных материалов контролируется уровнем гибкости их макромолекул. В работе [118] получена следующая зависимость величины K от характеристического отношения C_∞ , которое является показателем статистической гибкости полимерной цепи [122]:

$$K = 0,36C_\infty^{1/3} . \quad (68)$$

В свою очередь, величина C_∞ является функцией фрактальной размерности d_f структуры полимерного материала и определяется из уравнения (21). Как показали оценки согласно уравнению (68), теоретическая величина K^T степени кристалличности всегда меньше экспериментального значения этого параметра K . Это несоответствие обусловлено непринятием в расчет формирования в нанокompозитах кристаллизующихся межфазных областей с относительным содержанием φ_{mf} , которое можно оценить с помощью перколяционного соотношения (29). На рис. 42 приведено сравнение параметров K и $K^T + \varphi_{mf}$, из которого следует их хорошее соответствие (среднее расхождение указанных параметров составляет $\sim 3,5\%$). Таким образом, дисперсные наночастицы в рассматриваемых нанокompозитах служат центрами нуклеации кристаллической фазы.

Формирование кристаллизующихся межфазных областей является причиной повышения степени кристалличности нанокompозитов в целом. Размерность d_f для кристаллизующихся полимерных материалов определяется так [5]:

$$d_f = 2 + K + \varphi_{mf} . \quad (69)$$

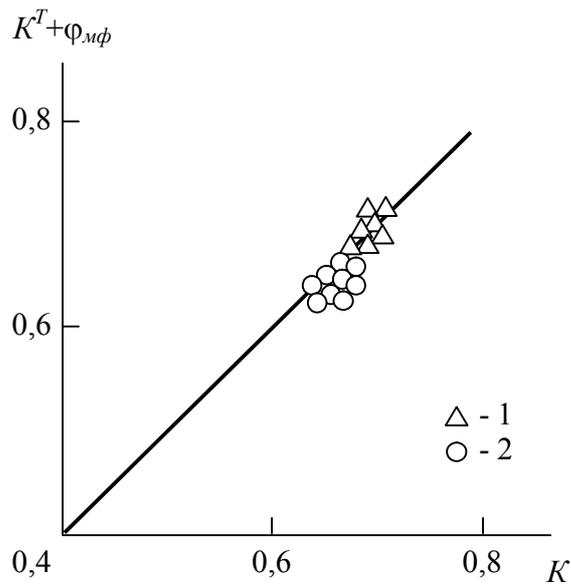


Рисунок 42 – Сравнение полученной экспериментально степени кристалличности K и теоретически рассчитанного параметра $(K^T + \phi_{mf})$ для нанокomпозитов ПП/ГНУ (1) и ПП/СаСО₃ (2)

Следовательно, формирование кристаллизующихся межфазных областей определяет повышение d_f , увеличение характеристического отношения S_∞ согласно уравнению (21) и росту степени кристалличности K согласно формуле (68).

Хорошо известно [5, 117, 118], что модуль упругости полимерных материалов E_n является функцией их степени кристалличности K и эта функция имеет следующий вид:

$$\frac{1}{E_n} = \frac{K}{E_{кр}} + \frac{(1-K)}{E_{ам}}, \quad (70)$$

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

Величина $E_{кр}$ принята равной 240 ГПа [5], а величину $E_{ам}$ можно оценить согласно формуле (70), используя результаты для исходного ПП ($E_n=0,98$ ГПа, $K=0,637$) в предположении, что модуль упругости аморфной фазы не изменяется при введении нанонаполнителя. На рис. 43 приведено сравнение полученной экспериментально и рассчитанной по уравнению (70)

зависимостей модуля упругости E_n от объемного содержания нанонаполнителя φ_n для рассматриваемых нанокомпозитов. Как можно видеть, для нанокомпозитов ПП/ CaCO_3 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. % в нанокомпозитах ПП/ГНУ реализуется другой механизм усиления. Таким механизмом может быть повышение величины $E_{ам}$, поскольку $E_{кр} = \text{const} = 240$ ГПа [5]. Значение $E_{ам}$ можно определить согласно формуле [5]:

$$E_{ам} = E_{ам}^{\max} (2 - D_u), \quad (71)$$

где $E_{ам}^{\max}$ - максимальная величина модуля упругости аморфной фазы, равная 0,55 ГПа для ПП [5], D_u - фрактальная размерность участка цепи между точками ее фиксации (узлами химической сшивки, физическими зацеплениями, нанокластерами и т.п.). Величина размерности D_u , характеризующей уровень молекулярной подвижности в полимерном материале может быть определена с помощью следующей формулы [30]:

$$\frac{2}{\varphi_{кл}} = C_{\infty}^{D_u}, \quad (72)$$

где $\varphi_{кл}$ - относительная доля областей локального порядка (нанокластеров), которая определяется с помощью уравнения [5]:

$$d_f = 3 - 6 \left(\frac{\varphi_{кл}}{C_{\infty} S} \right)^{1/2}, \quad (73)$$

где S - площадь поперечного сечения макромолекулы, равная в случае ПП $27,2 \text{ \AA}^2$ [5].

На рис. 43 показана зависимость $E_n(\varphi_n)$ для нанокомпозитов ПП/ГНУ, рассчитанная при условии переменных величин $E_{ам}$ ($E_{ам} = \text{variant}$), оцененных согласно формуле (71). В таком варианте получено хорошее соответствие теории и эксперимента (их среднее расхождение составляет ~ 5 %). В случае нанокомпозитов ПП/ CaCO_3 расчет согласно уравнению (71) дает постоянные значения $E_{ам}$ в интервале 0,343-0,348 ГПа ($D_u = 1,33-1,34$) и поэтому результа-

ты теоретических оценок в обоих указанных случаях не различаются.

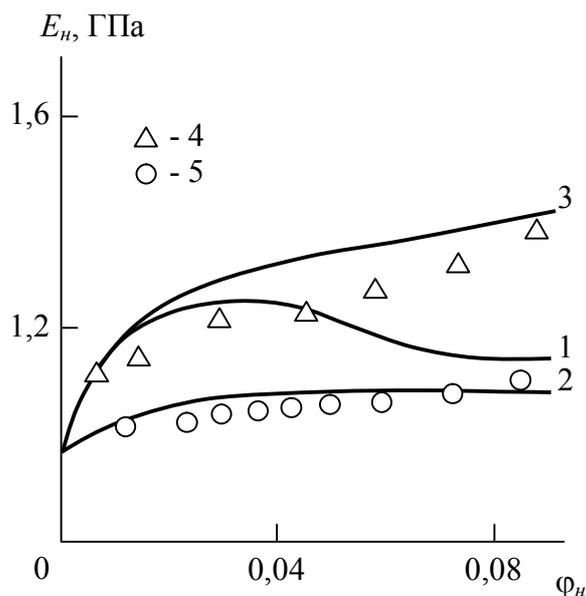


Рисунок 43 – Зависимости модуля упругости E_n от объемного содержания нанонаполнителя ϕ_n для нанокомпозитов ПП/ГНУ (1, 3, 4) и ПП/ CaCO_3 (2, 5). 1, 2 – расчет по уравнению (70) при условии $E_{am}=\text{const}$; расчет по уравнению (70) при условии $E_{am}=\text{variant}$; 4, 5 – экспериментальные данные

Следовательно, полученные выше результаты предполагают, что модуль упругости дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитов с аморфно-кристаллической матрицей контролируется состоянием как кристаллической, так и аморфной фаз. Повышение степени кристалличности и замораживание молекулярной подвижности в аморфной фазе в равной степени приводят к увеличению модуля упругости таких нанокомпозитов.

3.2. Механизмы формирования и свойства межфазных областей

Как показано выше, влияние межфазных взаимодействий в полимерных нанокомпозитах, которые являются многофазными системами, очень велико при формировании их свойств. В таких материалах отсутствие взаимодействий между фазами (отсутствие межфазной адгезии) дает значительное уменьшение их степени усиления (уравнение (13)) [25]. В случае полимерных нанокомпозитов существование межфазной адгезии прежде всего выра-

жается в образовании межфазных областей, которые наряду с нанонаполнителями являются армирующей (усиливающей) компонентой структуры этих наноматериалов [5, 55]. Поэтому возникает необходимость исследования условий и механизмов образования этих областей для полного контроля структуры полимерных нанокомпозитов. В работе [123] выяснены указанные факторы на примере нанокомпозитов ПП/ГНУ и ПП/CaCO₃.

В основу исследования механизмов формирования межфазных областей в дисперсно-наполненных нанокомпозитов положены фрактальные модели механизмов осаждения на отдельных объектах. Микин [124, 125] предложил использовать для этой цели модифицированную трактовку модели необратимой агрегации. Такая модель образования структуры осадений на поверхностях предполагает следующее соотношение их среднеквадратичной толщиной, трактуемой как толщина межфазной области $l_{мф}$, и числом частиц (полимерных статистических сегментов) в этих областях n_i при $n_i \rightarrow \infty$ [125]:

$$l_{мф} \sim n_i^\varepsilon, \quad (74)$$

где показатель ε служит характеристикой механизма образования межфазного слоя, трактуемого как осаждение, а именно, $\varepsilon=1,7$ для механизма, контролируемого диффузией, и $\varepsilon=1,0$ для случая, где диффузия не играет значительной роли.

Рассчитать толщину межфазного слоя $l_{мф}$ можно из уравнений (29) и (35), а количество статистических сегментов, приходящихся на межфазные области, n_i определяется следующим образом [123]:

$$n_i = \frac{\Phi_{мф}}{Sl_{см}}, \quad (75)$$

где S – площадь поперечного сечения полимерной макромолекулы, в случае ПП равная $27,2 \text{ \AA}^2$ [126], $l_{см}$ – длина статистического сегмента макромолекулы, которая рассчитывается согласно формуле [126]:

$$l_{см} = l_0 C_\infty, \quad (76)$$

где l_0 – длина скелетной связи для основной цепи, в случае ПП равная 0,154 нм [126].

Корреляции $l_{mf}(n_i)$, представленные в двойных логарифмических координатах, что согласуется с формулой (74) показаны на рис. 44. Данные этого рисунка указывают, что обе зависимости линейны и это обстоятельство дает возможность оценить экспоненту ε в формуле (74) по их наклону.

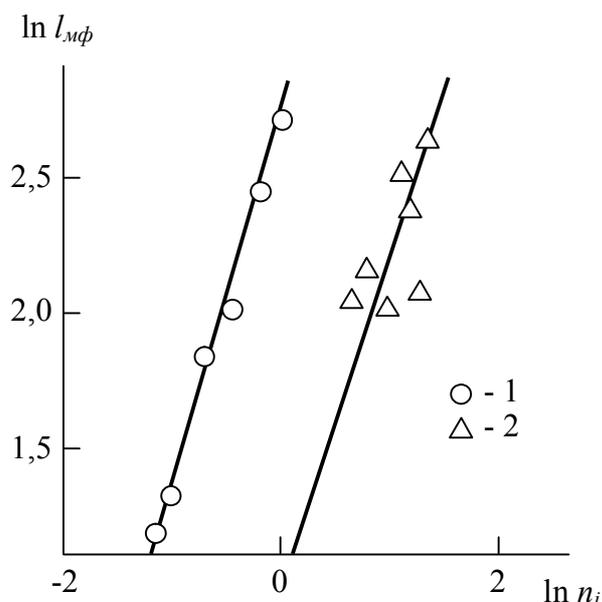


Рисунок 44 – Зависимости толщины межфазных областей l_{mf} от количества статистических сегментов в них n_i , представленные в двойных логарифмических координатах, для нанокмпозитов ПП/ГНУ (1) и ПП/ CaCO_3 (2) [123]

Такие оценки продемонстрировали, что для нанокмпозитов ПП/ГНУ $\varepsilon=1,18$ и для ПП/ CaCO_3 - $\varepsilon=1,30$. Такие величины ε показывают, что диффузионные процессы слабо влияют на образование межфазных слоев в указанных нанокмпозитах. Рассмотрим полученные ранее величины ε для других микро- и нанокмпозитов. В случае микрокмпозитов на основе полигидроксиэфира, наполненных дисперсным графитом, показатель $\varepsilon=1,10$ [4], который достаточно близок к полученным выше значениям ε . Для нанокмпозитов на основе фенилона, наполненных оксинитридом кремний-иттрия и β -сиалоном, показатель $\varepsilon=1,43$ [5], а в случае нанокмпозитов бутадиен-

стирольный каучук/технический углерод и бутадиен-стирольный каучук/наношунгит экспонента $\varepsilon=1,70$ [19]. Таким образом, можно полагать, что переход механизма формирования межфазных слоев к контролируемому диффузией определяется фазовым состоянием полимерной матрицы и реализуется в случае ее каучукообразного состояния, в котором молекулярные цепи обладают высокой молекулярной подвижностью [30]. Наибольшее значение ε из известных, равное 2,26, наблюдалось в случае нанокompозитов полипропилен/органоглина [34].

Изменение экспоненты ε критическим образом влияет на структуру межфазных слоев, которая характеризуется фрактальной размерностью $d_f^{мф}$. Автор [125] получил следующую взаимосвязь параметров $d_f^{мф}$ и ε :

$$\varepsilon = \frac{1}{d_f^{мф} - d + 1}, \quad (77)$$

из которого следует, что для нанокompозитов ПП/ГНУ размерность $d_f^{мф}=2,84$ и для ПП/ CaCO_3 - $d_f^{мф}=2,77$. Указанные величины размерностей $d_f^{мф}$ достаточно близки к максимально возможному значению этого параметра, а именно, 2,95 [9], для реальных твердых тел. Оценки для нанокompозитов ПП/ CaCO_3 с использованием уравнения (29) продемонстрировали, что для них в интервале $W_n=5-7$ масс. % межфазные области не формируются, т.е. для них $\varphi_{мф}=0$. Этот эффект имеет следующие физические основания. Корреляция $d_f(W_n)$ для нанокompозитов ПП/ CaCO_3 показана на рис. 45, которая демонстрирует монотонное повышение размерности d_f при увеличении W_n .

Величина $d_f^{мф}$ для этих же нанокompозитов на рис. 45 указана горизонтальной штриховой линией, и совокупность графических данных этого рисунка показывает, что условие $d_f=d_f^{мф}$, которое дает критерий неразличимости структур объемной полимерной матрицы и межфазных слоев, реализуется именно при $W_n=5$ масс. %. Величину модуля упругости E для произвольного полимерного материала можно определить так [5]:

$$E = c(D_f^3 - 3), \quad (78)$$

где D_f^3 - размерность областей локализации избыточной закачиваемой в материал энергии, c – константа.

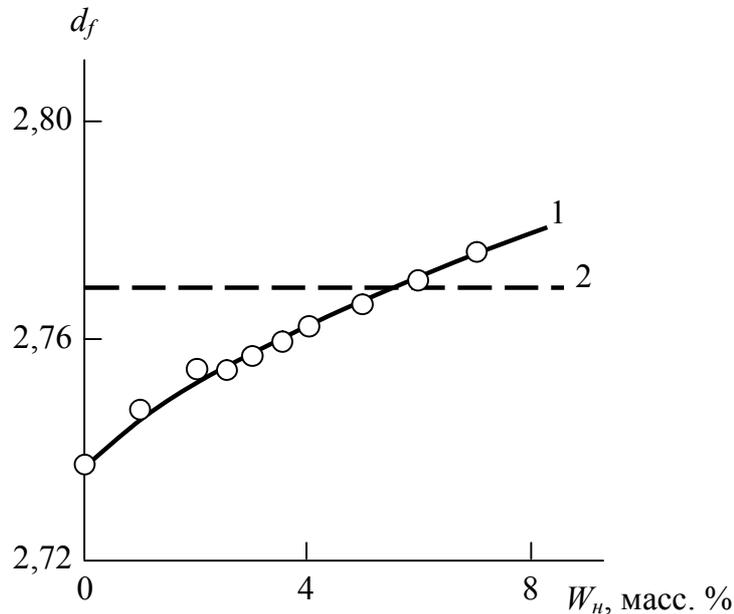


Рисунок 45 – Зависимость фрактальной размерности d_f структуры нанокompозитов ПП/СаСО₃ от концентрации нанонаполнителя по массе W_n (1). 2 – фрактальная размерность структуры межфазных областей $d_f^{m\phi}$ [123]

Из данных рис. 45 вытекает повышение $D_f \approx C_\infty$ из уравнения (21) и таким образом увеличение E для полимерной матрицы. Жесткость межфазных слоев и полимерной матрицы уравнивается при $W_n=5$ масс. %, что прекращает армирующую способность первых и к условию $\phi_{m\phi}=0$, так как формула (29) оценивает долю межфазных областей именно по их армирующей способности.

Следовательно, в нанокompозитах ПП/ГНУ и ПП/СаСО₃ межфазные области образуются методом осаждения (адсорбции) с небольшой долей участия диффузионных процессов. Такой механизм определяет увеличение фрактальной размерности (уплотнение) указанных областей. Межфазные области теряют свою усиливающую (армирующую) роль в структуре нанокompозита при равенстве размерностей их структуры и структуры объемной по-

лимерной матрицы [123].

Анализ процессов сорбции на фрактальных объектах позволил получить соотношение для оценки относительной доли адсорбированного на таком объекте вещества $\varphi_{адс}$ [127]. В случае полимерных нанокомпозитов параметр $\varphi_{адс}$ рассматривается как относительная доля межфазных областей $\varphi_{мф}$ и определяется следующим образом [5]:

$$\varphi_{адс} = \varphi_{мф} \sim \rho_n m_0^{(1-3/D)}, \quad (79)$$

где ρ_n и m_0 – плотность и масса индивидуальной частицы наноагgregата, которые образуют агрегат таких наночастиц, D – размерность, контролирующая процесс сорбции.

Ранее было подтверждено, что формула (79) адекватно трактует образование межфазных областей в полимерных нанокомпозитах [5]. Это позволяет моделировать межфазную область как слой полимерной матрицы, адсорбированный на поверхности агрегата частиц наноагgregата. Поэтому в работе [128] описанная выше термодинамическая модель [127] использована для трактовки механизма образования межфазных областей в дисперсно-наполненных нанокомпозитах на примере нанокомпозита ПИ/ГНУ.

Необходимые характеристики, включенные в формулу (79), были оценены следующим образом [128]. Величина ρ_n рассчитана по формуле (7), а масса индивидуальной частицы m_0 – согласно известного уравнения $m_0 = V_0 \rho_n$, где V_0 – объем индивидуальной дисперсной наночастицы ГНУ, определяемый из геометрических соображений в допущении ее сферической формы. В работе [5] было обнаружено, что размерность поверхности агрегатов наночастиц критическим образом влияет на образование адсорбционного (межфазного) слоя, что дает основания для тождества $D = d_n$. Размерность поверхности агрегатов дисперсных наночастиц d_n рассчитывалась с помощью формулы [128]:

$$S_u = 1500 \left(\frac{D_{азр}}{2} \right)^{d_n - d}, \quad (80)$$

где S_u – удельная поверхность указанных агрегатов, оцениваемая согласно формуле (56), D_{agr} – диаметр агрегатов дисперсных наночастиц, который рассчитан по уравнению (22). В уравнении (80) значения S_u задаются в $\text{м}^2/\text{г}$, D_{agr} – в нм.

Соотношение показателей φ_{mf} , рассчитанного из уравнения (29), и $\rho_n^{-1} m_0^{(1-3/d_n)}$, где m_0 приведена в единицах нм^3 (м^{-27}), для нанокомпозитов ПП/ГНУ дано на рис. 46. График этого рисунка демонстрирует, что взаимосвязь указанных показателей можно достаточно точно аппроксимировать проходящей через начало координат линейной корреляцией, которая описывается аналитически следующим образом [128]:

$$\varphi_{mf} = 2,8 \times 10^{-2} \rho_n^{-1} m_0^{(1-3/d_n)}. \quad (81)$$

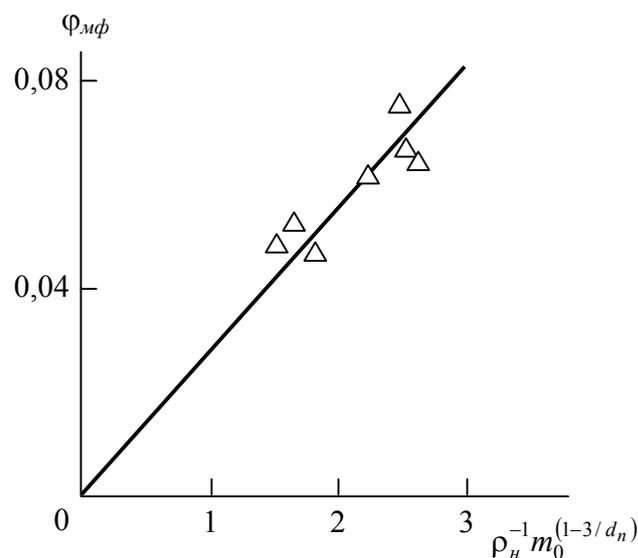


Рисунок 46 – Взаимосвязь параметра $\rho_n^{-1} m_0^{(1-3/d_n)}$ и относительной доли межфазных областей φ_{mf} для нанокомпозитов ПП/ГНУ [128]

Относительно уравнения (81) следует сделать важное замечание: структурный показатель дисперсно-наполненных нанокомпозитов φ_{mf} является функцией характеристик как исходных дисперсных наночастиц (ρ_n и m_0), так и агрегатов этих наночастиц (d_n). Комбинируя формулы (29) и (81), можно прогнозировать степень усиления E_n/E_m полимерных нанокомпозитов.

Сравнение рассчитанных таким методом и полученных экспериментально значений E_H/E_M показано на рис. 47 для нанокompозитов ПП/ГНУ. Это сравнение продемонстрировало превосходное соответствие эксперимента и предложенной модели с их средним расхождением всего 1,5 %.

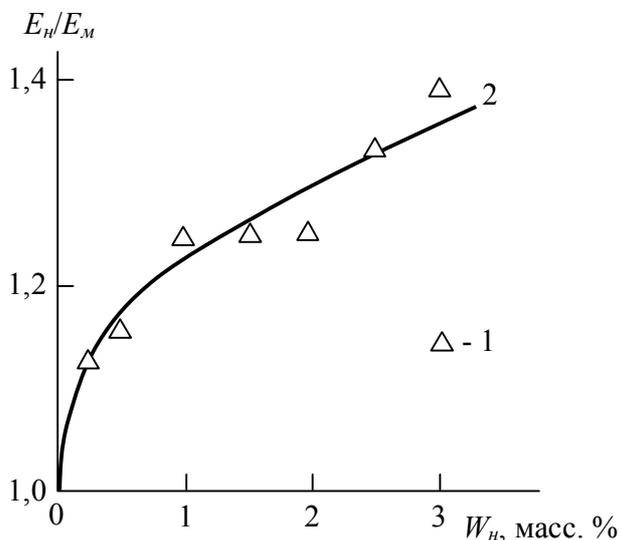


Рисунок 47 – Сравнение полученной экспериментально (1) и определенной по формулам (29) и (81) зависимостей степени усиления E_H/E_M от концентрации нанонаполнителя по массе W_n для нанокompозитов ПП/ГНУ [128]

Следовательно, рассмотренные выше результаты показали, что межфазные слои в рассматриваемых нанокompозитах являются прилегающими к нанонаполнителю областями матричного полимера, которые адсорбированы поверхностью агрегатов исходных наночастиц. Важно отметить, что формирование межфазных областей контролируется как характеристиками исходных наночастиц, так и процессом их агрегации. Показано, что основной отличительной особенностью межфазных областей является их усиливающая (армирующая) способность наряду с собственно нанонаполнителем. Предложенная модель дает возможность прогнозирования конечных характеристик дисперсно-наполненных полимерных нанокompозитов [128].

Как показано выше, межфазные явления играют решающую роль в формировании свойств многофазных систем [39], включая полимерные нанокompозиты [5], где уровень межфазной адгезии контролируется двумя эф-

фектами, а именно, структурным и физико-химическим. Первый эффект учитывает количество точек контакта полимерной матрицы и поверхности нанонаполнителя, а второй определяется прочностью адгезионных связей в точках их существования. С целью повышения роли последнего эффекта в нанокompозитах часто применяются различные поверхностно-активные вещества. Далее будет определено влияние физико-химических взаимодействий для повышения уровня межфазной адгезии на примере нанокompозитов ПП/ГНУ и ПП/СаСО₃ [129].

Количество незранированных (доступных для образования контакта с полимерной матрицей) точек поверхности агрегатов дисперсных наночастиц N_u определяется методами фрактального анализа следующим образом [5]:

$$N_u \sim R_{agr}^{d_u}, \quad (82)$$

где d_u – размерность доступной (незранированной) поверхности агрегата наночастиц.

Размерность незранированной поверхности агрегатов наночастиц d_u определена согласно следующей формуле [130]:

$$d_u = (d_n - 1) + \frac{d - d_n}{d_w}, \quad (83)$$

где d_w – размерность траектории случайного блуждания частиц у поверхности агрегатов нанонаполнителя, рассчитанная по правилу Аарони-Штауффера [130]:

$$d_w = d_n + 1, \quad (84)$$

где размерность d_n определена с помощью формулы (80).

Из формулы (82) следует, что она дает величину N_u только для одного агрегата частиц нанонаполнителя. Чтобы определить этот фактор для единичного объема наноматериала $N_u^{сум}$, необходимо умножить параметр N_u на количество агрегатов нанонаполнителя на единичный объем нанокompозита, равное φ_n/V_{agr} , где V_{agr} – средний объем одного агрегата нанонаполнителя. Поскольку в соотношении (82) используется знак пропорциональности, а не

равенства, то величину V_{agr} можно аппроксимировать как R_{agr}^3 . Далее, учитывая соотношение (80) значение N_u^{cym} можно определить так [129]:

$$N_u^{cym} \sim R_{agr}^{d_u-3} \varphi_n. \quad (85)$$

Как и ранее, для рассматриваемых наноматериалов уровень межфазной адгезии количественно описывается параметром b_α , полученным с помощью перколяционного уравнения [5]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(c\varphi_n b_\alpha)^{1,7}, \quad (86)$$

где c – константа, принимаемая равной $\sim 1,1$ в случае дисперсных нанонаполнителей [5].

Как отмечалось выше, значение b_α контролируется двумя эффектами, что количественно можно учесть следующим образом [5]:

$$b_\alpha = N_u^{cym} c_{\phi x}. \quad (87)$$

В уравнении (87) структурный эффект описывается фактором N_u^{cym} , а физико-химические взаимодействия поверхность агрегатов нанонаполнителя-полимерная матрица даются параметром $c_{\phi x}$.

Корреляции $c_{\phi x}(d_n)$, которые проходят через начало координат и являются линейными, показаны на рис. 48 для нанокмозитов ПП/ГНУ и ПП/СаСО₃. Из данных рис. 48 следует, что параметр $c_{\phi x}$ увеличивается при повышении d_n , что можно выразить аналитически обобщенной формулой [129]:

$$c_{\phi x} = K_1(d_n - 2). \quad (88)$$

В уравнении (88) константа K_1 равна 24,0 для нанокмозитов ПП/СаСО₃ и 10,6 – для ПП/ГНУ.

Следует предположить, что большая величина K_1 в случае нанокмозитов ПП/СаСО₃, что дает более высокие величины $c_{\phi x}$ при одной и той же размерности d_n , определяется применением в компаундах Nano-Cal стеаратов в качестве поверхностно-активных веществ, тогда как такие вещества в нано-

композитах ПП/ГНУ не использовались.

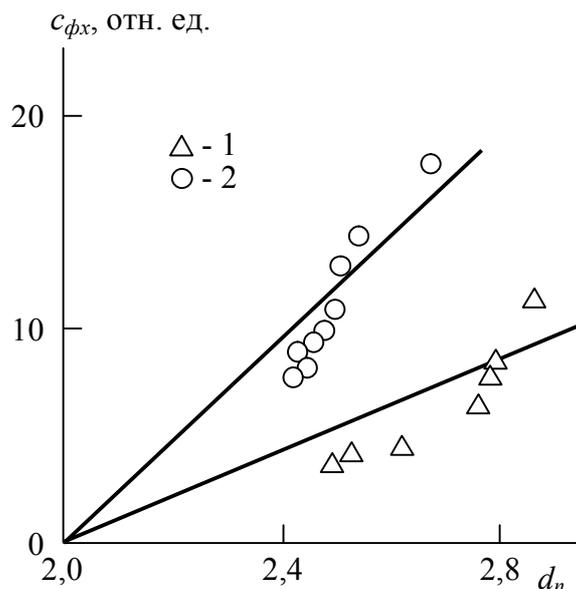


Рисунок 48 – Корреляции степени физических и/или химических взаимодействий c_{fx} и размерности поверхности агрегатов дисперсных наночастиц d_n для нанокомпозитов ПП/ГНУ (1) и ПП/ CaCO_3 (2) [129]

Комбинируя формулы (85), (87) и (88), можно получить теоретические величины уровня межфазной адгезии b_α (b_α^T). Сравнение определенных указанным образом b_α^T и определенных согласно формуле (86) b_α значений уровня межфазной адгезии для нанокомпозитов ПП/ГНУ и ПП/ CaCO_3 . Данные рис. 49 демонстрируют хорошее согласование уровня межфазной адгезии, определенного двумя указанными методами (их среднее расхождение составляет примерно 7 %).

Необходимо исследовать физический смысл показанной на рис. 48 корреляции $c_{fx}(d_n)$. Следует полагать, что значение c_{fx} будет тем больше, чем выше уровень A адсорбции полимера агрегатами наночастиц, который определяется согласно следующему соотношению [5]:

$$A \sim R_{aep}^{d_n - d} . \quad (89)$$

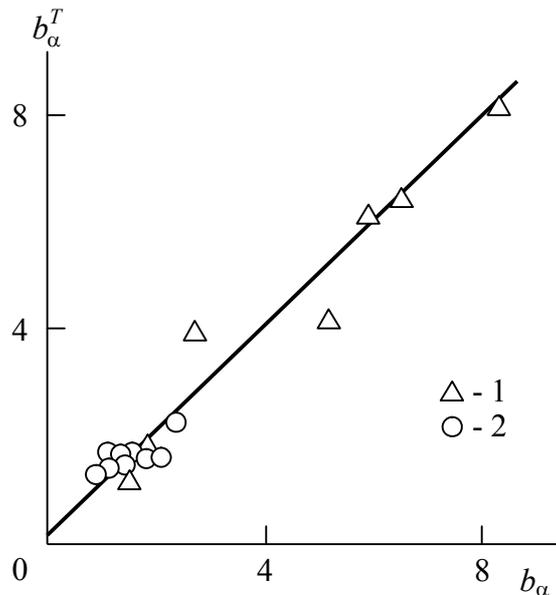


Рисунок 49 – Соотношение определенных по уравнениям (85), (87), (88) b_α^T и формуле (86) b_α величин уровня межфазной адгезии для нанокompозитов ПП/ГНУ (1) и ПП/ CaCO_3 (2) [129]

Нужно указать аналогию уравнений (80) и (89), предполагающую $A \sim S_u$. На рис. 50 показаны корреляции $c_{\phi x}(A)$ для нанокompозитов ПП/ГНУ и ПП/ CaCO_3 , которые проходят через начало координат и линейны. Эти корреляции можно выразить аналитически следующим образом [129]:

$$c_{\phi x} = K_2 A, \quad (90)$$

где $K_2=75$ для нанокompозитов ПП/ CaCO_3 и $K_2=14,8$ – для нанокompозитов ПП/ГНУ.

Можно предложить, что более высокое значение K_2 для нанокompозитов ПП/ CaCO_3 обусловлено присутствию в этих наноматериалах активно-поверхностного вещества (стеарата). Графики $c_{\phi x}(A)$, показанные на рис. 50, указывают пути повышения уровня межфазной адгезии – для нанокompозитов ПП/ CaCO_3 – это уменьшение диаметра исходных наночастиц, а для нанокompозитов ПП/ГНУ – применение активно-поверхностных веществ. Необходимо указать, что показатели N_u^{cym} и $c_{\phi x}$, т.е. структурная и физико-химическая характеристики, контролируются различными фрактальными

размерностями: величина $N_u^{сум}$ определяется размерностью незранированной поверхности агрегатов наночастиц d_u , а величина $c_{фх}$ – размерностью общей поверхности этих агрегатов [129].

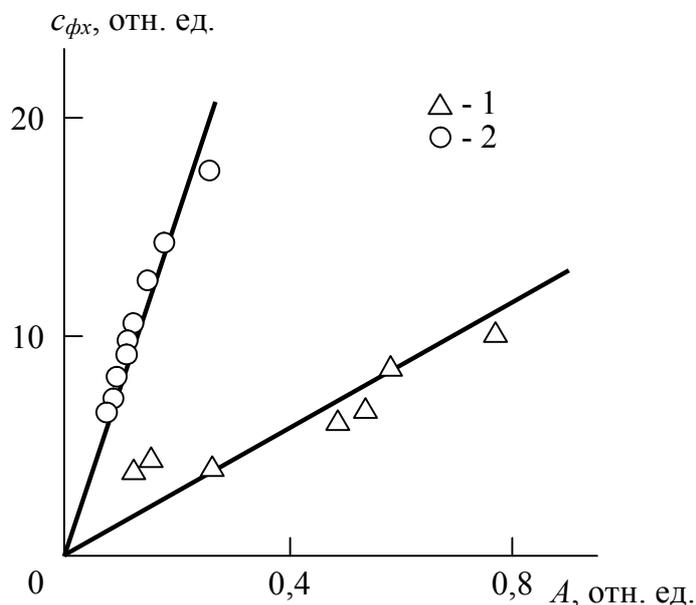


Рисунок 50 – Корреляция степени физических и/или химических взаимодействий $c_{фх}$ от уровня адсорбции полимера A для нанокompозитов ПП/ГНУ (1) и ПП/СаСО₃ (2) [129]

Следовательно, изложенные выше результаты показали, что уровень физических и/или химических взаимодействий на границе раздела поверхность нанонаполнителя-полимерная матрица контролируется двумя факторами: уровнем адсорбции полимера на поверхности агрегатов нанонаполнителя и структурой этой поверхности. Как и следовало ожидать, применение поверхностно-активных веществ приводит к росту межфазной адгезии. Совместное применение уровня физико-химических взаимодействий и структурных характеристик дает возможность прогнозировать уровень межфазной адгезии, который характеризуется безразмерным показателем b_α [129].

В настоящее время влияние характеристик поверхности частиц (агрегатов частиц) нанонаполнителя на показатели полимерных нанокompозитов общепризнано [5]. Например, в работе [131] показан линейный рост степени усиления E_n/E_m нанокompозитов поливиниловый спирт/углеродные нанот-

рубки по мере увеличения общей площади поверхности нанонаполнителя. Аналогичная трактовка предложена авторами [132], особенностью которой является потеря линейности такой зависимости при достижении порога перколяции углеродных нанотрубок. И, наконец, в работе [133] был сделан вывод, что снижение степени усиления наполненных углеродными нанотрубками нанокомпозитов на основе полиуретана при некотором содержании нанонаполнителя определяется агрегированием нанонаполнителя, имеющего неправильную форму и невысокую внешнюю поверхность. Обобщая эти результаты, необходимо сделать два вывода. Во-первых, во всех упомянутых работах какая-либо количественная трактовка этого эффекта отсутствует. Во-вторых, в этих работах нанонаполнитель моделируется как объект с абсолютно гладкой поверхностью, т.е. имеющий величину $d_n=2$, хотя в настоящее время хорошо известно [5], что поверхность частиц (агрегатов частиц) произвольного нанонаполнителя фрактальна и обычно обладающей достаточно высокой фрактальной размерностью. Например, для частиц органоглины величина d_n ее поверхности равна 2,78, что было обнаружено экспериментально [134]. Более того, поскольку в процессе образования фрактальных агрегатов исходных наночастиц часть мест поверхности этих частиц находится внутри агрегатов и уже не может контактировать с полимерной матрицей, что естественным образом снижает уровень межфазной адгезии [5]. Исходя из этого в работе [135] выполнен количественный анализ с использованием методов фрактального анализа соотношения показателей полимерных нанокомпозитов и удельной поверхности агрегатов нанонаполнителя на примере нанокомпозитов полиамид-6/фуллерен C_{60} [68].

Ниже, в отличие от [131, 132] для характеристики поверхности нанонаполнителя использована удельная поверхность фуллерена (агрегатов фуллеренов) S_u , а не общая площадь их поверхности. Величина S_u рассчитана согласно формуле (56). В свою очередь, для описания межфазной адгезии в нанокомпозитах ПА-6/ C_{60} использован параметр b_α , который определен с помощью уравнения (86). Указанный параметр характеризует межфазную адге-

зию не только количественно, но и качественно. Например, нулевая величина b_α определяет отсутствие указанной адгезии, значение $b_\alpha=1,0$ соответствие условию Кернера, т.е. совершенной адгезии, а величина $b_\alpha>1,0$ определяет критерий достижения эффекта наноадгезии [5].

Соотношения b_α и S_u для нанокомпозитов ПА-6/С₆₀ показано на рис. 51, из графика которого следует рост уровня межфазной адгезии при повышении удельной поверхности агрегатов фуллеренов, что и следовало ожидать. Отметим, что этот рост сильнее, чем линейный. Такой эффект обусловлен фрактальной природой поверхности агрегатов С₆₀. Это обстоятельство приводит к контактам полимерная матрица-нанонаполнитель только по доступной для такого контакта (неэкранированной) поверхности нанонаполнителя и в этом случае число мест контакта N_u определяется соотношением (82), тогда как общее количество возможных точек контакта N дается следующим соотношением [5]:

$$N \sim R_{aгp}^{d_n} \quad (91)$$

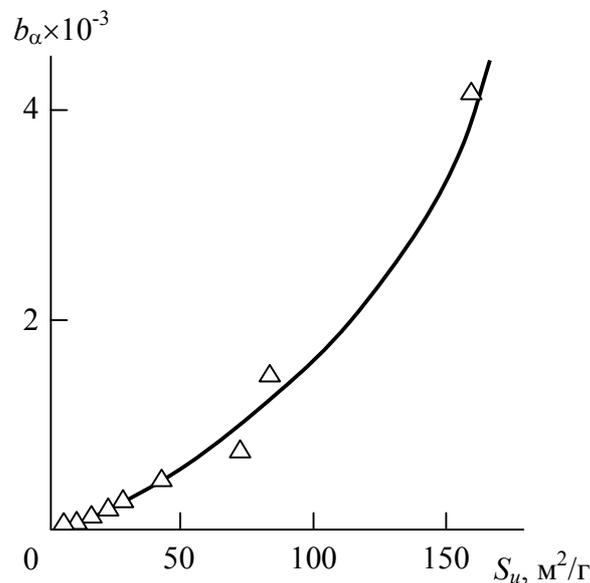


Рисунок 51 – Корреляция показателя уровня межфазной адгезии b_α и удельной поверхности S_u агрегатов нанонаполнителя для нанокомпозитов ПА-6/С₆₀

[135]

Сочетание соотношений (82) и (91) дает возможность определить сле-

дующую взаимосвязь параметров N_u и N [135]:

$$N_u = NR_{aep}^{d_u-d_n}. \quad (92)$$

Затем, используя допущения $S_u \sim N$ и $S_u^{\delta ocm} \sim N_u$ (где $S_u^{\delta ocm}$ - доступная для контактов полимерной матрицы и нанонаполнителя часть удельной поверхности агрегатов фуллерена), можно получить следующее соотношение [135]:

$$S_u^{\delta ocm} = S_u R_{aep}^{d_u-d_n}, \quad (93)$$

где S_u дается в единицах m^2/g , а R_{aep} - в нм.

На рис. 52 показано соотношение параметров b_α и $S_u^{\delta ocm}$, которое хорошо аппроксимируется линейной корреляцией и демонстрирует увеличение b_α при росте $S_u^{\delta ocm}$, что и следовало ожидать из самых общих соображений. Указанную линейную корреляцию аналитически можно описать следующей формулой [135]:

$$b_\alpha = 512 S_u^{\delta ocm}. \quad (94)$$

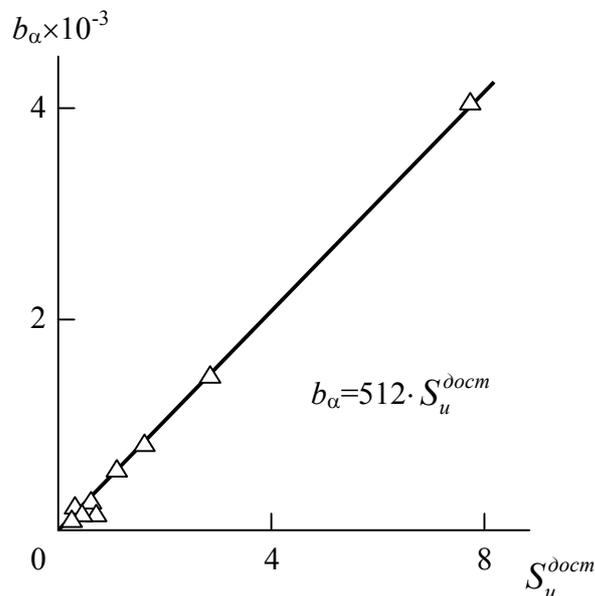


Рисунок 52 – Соотношение уровня межфазной адгезии, характеризуемого параметром b_α , и доступной для контактов с полимерной матрицей удельной поверхности $S_u^{\delta ocm}$ нанонаполнителя для нанокompозитов ПА-6/ C_{60} [135]

Полученный выше анализ можно подтвердить применением молекулярной теории усиления в качестве независимого способа. Основным соотношением указанной концепции является уравнение (33). Сравнение полученной согласно формуле (33) и определенной экспериментально корреляций $E_n(W_n)$ для нанокompозитов ПА-6/C₆₀ показано на рис. 53, из графика которого следует полное как количественное (среднее расхождение выполненного расчета и экспериментальных данных [73] составляет менее 3 %), что даже меньше экспериментальной ошибки определения величины E_n для рассматриваемых нанокompозитов. Указанное соответствие указывает на корректность рассмотренной выше структурной модели формирования межфазных контактов в нанокompозитах полимер/фуллерен.

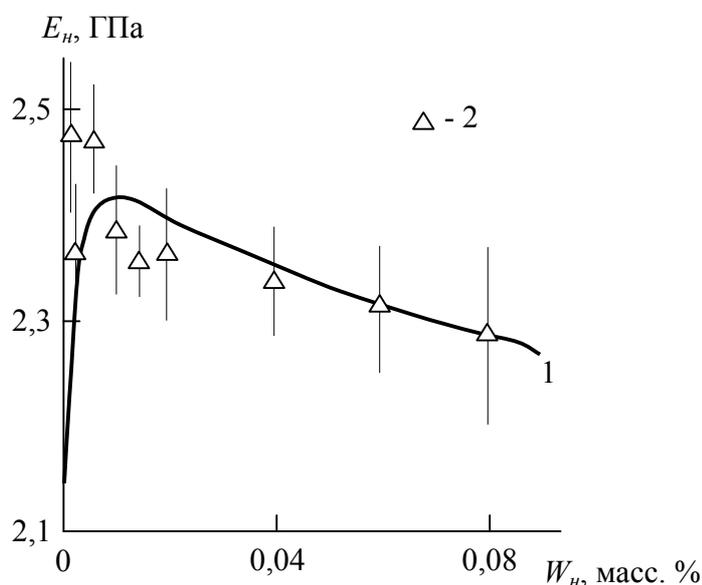


Рисунок 53 – Соотношение определенной согласно молекулярной концепции усиления (уравнение (33)) (1) и полученной экспериментально (2) зависимостей модуля упругости E_n от концентрации нанонаполнителя по массе W_n для нанокompозитов ПА-6/C₆₀ [135]

Следовательно, рассмотренные данные продемонстрировали, что уменьшение модуля упругости нанокompозитов ПА-6/C₆₀ при достижении определенной критической концентрации нанонаполнителя полностью определяется агрегацией отдельных фуллеренов. Образование фрактальных агре-

гатов фуллеренов дает уменьшение их удельной поверхности по сравнению с исходными наночастицами, что существенно снижает число контактов полимерная матрица-нанонаполнитель и является причиной ухудшения межфазной адгезии. В свою очередь, указанное ухудшение межфазной адгезии определяет уменьшение жесткости исследуемых нанокомпозитов. Представленная фрактальная трактовка дает возможность достаточно точного количественного описания всех этапов этого процесса.

Зависимость уровня межфазной адгезии b_α от структуры межфазных областей, характеризуемой ее фрактальной размерностью $d_f^{m\phi}$ (уравнение (77)) была установлена для нанокомпозитов полимер/органоглина [5, 34]. В работе [30] обнаружено, что расхождение размерности $d_f^{m\phi}$ и фрактальной размерности структуры полимерной матрицы d_f дает повышение величины b_α в случае $d_f^{m\phi} > d_f$ и ее уменьшению в случае $d_f^{m\phi} < d_f$. Как показано выше (рис. 45), при условии $d_f^{m\phi} = d_f$ полимерная матрица и межфазные области становятся структурно неотличимы, т.е. в этом случае в полимерных нанокомпозитах межфазные области отсутствуют. Авторы [136] выполнили аналогичный анализ зависимости уровня межфазной адгезии от структуры межфазных областей для нанокомпозитов ПП/ГНУ и ПП/СаСО₃.

Рис. 54 показывает корреляцию параметра b_α и разности размерностей $d_f^{m\phi}$ и d_f для нанокомпозитов ПП/ГНУ и ПП/СаСО₃, из которой следует рост b_α по мере повышения указанной разности, что аналитически описывается так [136]:

$$b_\alpha = 1 + 56(d_f^{m\phi} - d_f). \quad (95)$$

Анализ уравнения (95) показывает, что значение $b_\alpha=1,0$ реализуется при условии $d_f^{m\phi} = d_f$, т.е. совершенная адгезия по Кернеру достигается тогда, когда структуры указанных компонент нанокомпозита неразличимы. При разности $(d_f^{m\phi} - d_f) = -0,018$ или $d_f^{m\phi} < d_f$ межфазная адгезия отсутствует ($b_\alpha=0$), а

при произвольной величине $d_f^{m\phi} > d_f$ реализуется эффект наноадгезии, т.е. $b_\alpha > 1,0$ [5]. В случае если диффузионные процессы не играют существенной роли в образовании структуры межфазных областей или для $\varepsilon=1$ величина $d_f^{m\phi}=3,0$, а в случае их определяющей роли или $\varepsilon=1,7$ $d_f^{m\phi}=2,588$. Поэтому роль диффузионных процессов в формировании структуры межфазных областей является отрицательным фактором для реализации высоких значений параметра b_α [136].

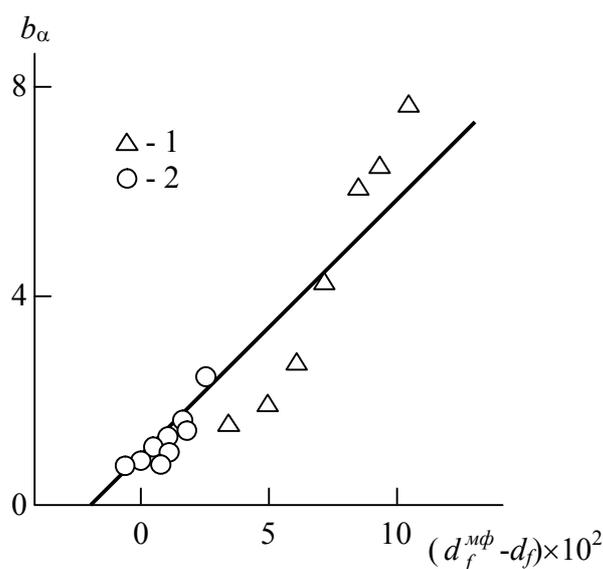


Рисунок 54 – Корреляция параметра b_α , характеризующего уровень межфазной адгезии и разности размерностей полимерной матрицы и межфазных областей ($d_f^{m\phi} - d_f$) для нанокompозитов ПП/ГНУ (1) и ПП/ CaCO_3 (2) [136]

3.3. Структурный анализ степени усиления дисперсно-наполненных полимерных нанокompозитов

Микромеханические модели являются наиболее часто используемым математическим аппаратом для описания модуля упругости полимерных нанокompозитов [33, 63, 64]. Указанный подход применяет номинальные показатели компонент нанокompозитов (например, модуль упругости нанонаполнителя и матричного полимера, степень анизотропии нанонаполнителя и т.д.) [92, 107]. Однако, как показано выше, реальный модуль упругости нанона-

полнителя в силу ряда причин и в первую очередь, из-за его агрегации может быть значительно ниже своей номинальной величины [55]. Кроме того, как показывают формулы (30) и (66), реальный модуль упругости нанонаполнителя $E_{нан}$ является функцией жесткости окружающей нанонаполнитель среды, т.е. модуля упругости полимерной матрицы E_m . Исходя из этих постулатов, в работе [137] была определена взаимозависимость для трех указанных выше факторов в случае трех основных классов полимерных нанокомпозитов, наполненных 0D-, 1D- и 2D-нанонаполнителями (дисперсным нанонаполнителем, углеродными нанотрубками и графеном, соответственно) на примере нанокомпозитов ПП/ГНУ, полиамид-6/углеродные нанотрубки (ПА-6/УНТ) [138] и поливиниловый спирт/оксид графена (ПВС/ОГ) [139].

В настоящее время общепризнано [92], что каждый из перечисленных типов нанонаполнителей образует специфический вид агрегатов. Так, дисперсные частицы формируют приблизительно сферические агрегаты, углеродные нанотрубки (нановолокна) – кольцеобразные формирования, а графен и органоглина – тактоиды («пачки»). Получить общее количественное описание таких разных типов агрегатов нанонаполнителя можно использованием фрактальной размерности их структуры D_f , которую можно определить следующим способом. Одним из вариантов перколяционной концепции усиления нанокомпозитов является следующее уравнение [105]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(\varphi_n)^a, \quad (96)$$

где показатель a определяется только размерностью структуры агрегатов нанонаполнителя D_f следующим образом [108]:

$$a = 1,60 - 0,29D_f^2. \quad (97)$$

В свою очередь, величина реального модуля упругости указанных агрегатов $E_{нан} = bE$ определяется согласно уравнению (51), т.е. правилу смесей [132].

Корреляция величины $E_{нан}$ и комплексного параметра $E_m D_f^2$ (такая

форма этого параметра избрана для линейризации предложенной корреляции) для нанокомпозитов ПП/ГНУ, ПА-6/УНТ и ПВХ/ОГ, т.е. трех основных классов этих наноматериалов показана на рис. 55, из которого следует линейность указанной корреляции, что дает возможность аппроксимировать ее аналитически следующим уравнением [137]:

$$E_{\text{нан}} = 17(E_{\text{м}} D_f^2). \quad (98)$$

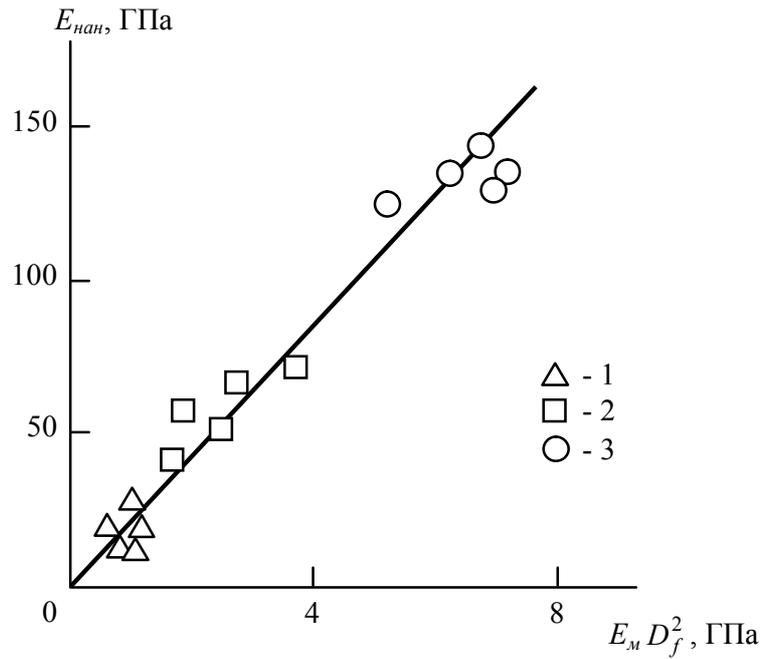


Рисунок 55 – Корреляция реального модуля упругости агрегатов нанонаполнителя $E_{\text{нан}}$ и комплексного параметра $E_{\text{м}} D_f^2$ для нанокомпозитов ПП/ГНУ (1), ПА-6/УНТ (2) и ПВХ/ОГ (3) [137]

Соотношение (98) дает возможность сделать ряд фундаментальных выводов относительно изменения свойств полимерных нанокомпозитов при введении нанонаполнителей. Во-первых, отдельные дисперсные наночастицы ($D_f=0$) не могут армировать (усиливать) полимерные нанокомпозиты. Этот постулат доказан теоретически в монографии [40]. Однако, эффект усиления реализуется для отдельных наночастиц сильно анизотропных нанонаполнителей – углеродных нанотрубок ($D_f=1$) и графена или органоглины ($D_f=2$). Во-вторых, форма корреляции (98) предполагает, что зависимость

$E_{нан}$ от D_f выражена сильнее (квадратичная), чем от E_m (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 величины E_m порядка 6,5 ГПа. В четвертых, показатели E_m и D_f являются единственными параметрами, определяющими величину $E_{нан}$, поскольку корреляция $E_{нан}$ ($E_m D_f^2$) пересекает 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 [137].

Соотношение значений модуля упругости агрегатов нанонаполнителя $E_{нан}$, рассчитанных по формуле (51) (правилу смесей) и уравнению (98) показано на рис. 56 для трех основных классов нанонаполнителей. Данные этого рисунка демонстрируют хорошее соответствие величин $E_{нан}$, полученных двумя способами расчета.

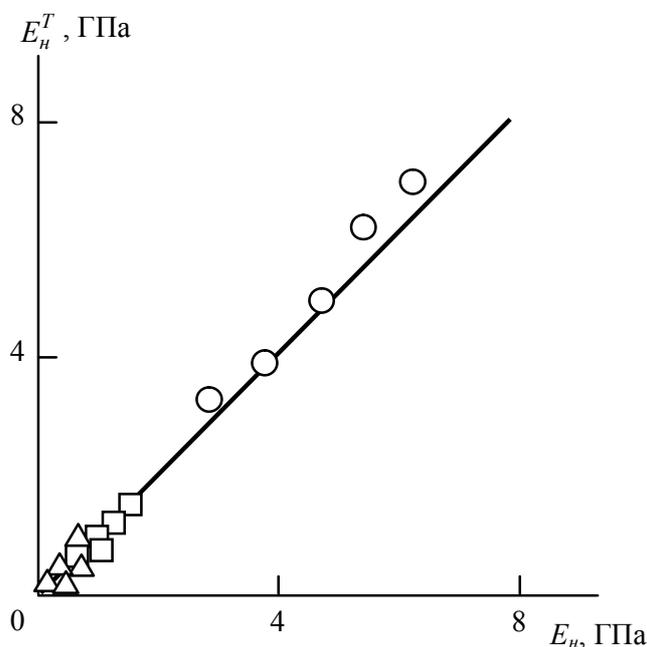


Рисунок 56 – Соотношение полученных в рамках правила смесей (уравнение (51)) $E_{нан}$ и рассчитанных согласно формуле (98) $E_{нан}^T$ значений модуля упругости агрегатов нанонаполнителя. Условные обозначения рис. 55 сохранены

Наиболее удобной и объективной характеристикой свойств нанокомпо- зитов служит их степень усиления E_n/E_m , а не абсолютные значения модуля упругости E_n . В предложенной модели величину E_n/E_m можно определить, комбинируя формулы (51) и (98), и затем разделив результат на величину E_m , что позволяет получить окончательно [137]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 17D_f^2\varphi_n + (1 - \varphi_n). \quad (99)$$

Поскольку, как правило, для полимерных нанокомпозитов используются очень малые значения φ_n (обычно $\varphi_n \leq 0,03$), то соотношение (99) можно упростить, получив следующую формулу [137]:

$$\frac{E_n}{E_m} \approx 1 + 17D_f^2\varphi_n. \quad (100)$$

По своему физическому смыслу формулы (99) и (100) представляют собой аналитическую форму предположения авторы [107], сделанного на качественном уровне – свойства полимерных нанокомпозитов контролируются структурой нанонаполнителя в полимерной матрице.

Соотношение значений E_n/E_m , определенных экспериментально и оцененных согласно формуле (100), показано на рис. 57, из которого следует хорошее согласование теории и эксперимента – их среднее расхождение составляет менее 10 % [137].

Таким образом, выполненный анализ продемонстрировал, что наиболее физически строгой и универсальной характеристикой структуры агрегатов всех видов нанонаполнителя является ее фрактальная размерность. Эффективный модуль упругости нанонаполнителя в полимерной матрице контролируется его структурой и жесткостью указанной матрицы. Первый из указанных факторов доминирует в определении модуля упругости агрегатов нанонаполнителей любого типа.

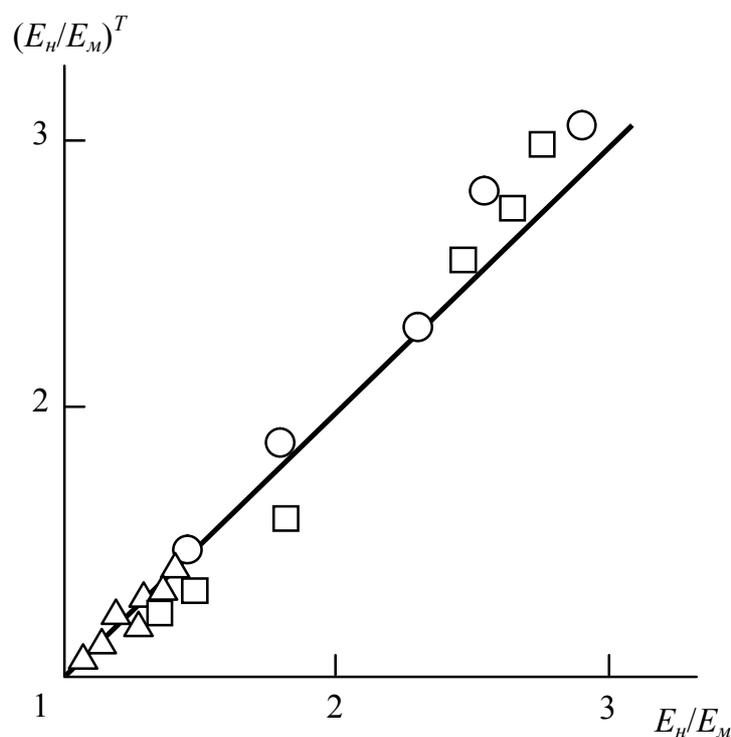


Рисунок 57 – Соотношение определенных экспериментально E_n/E_m и оцененных согласно формуле (100) $(E_n/E_m)^T$ значений степени усиления. Условные обозначения рис. 55 сохранены [137]

В работе [140] предложена трактовка модуля упругости нанокомпозитов ПП/ГНУ в рамках модифицированной микромеханической модели, для чего было использовано уравнение (51). Использование такой модели продемонстрировало снижение параметра b в диапазоне 0,588-0,176 для интервала $W_n=0,25-3,0$ масс. %. В свою очередь, для указанной вариации W_n реализуется сильная агрегация наночастиц ГНУ, что отражено в увеличении диаметра D_{agr} их агрегатов в интервале 24-125 нм [141]. Ранее было показано уменьшение модуля упругости фрактальных агрегатов дисперсных наночастиц по мере повышения их диаметра [82]. Поэтому, как и ранее, в работе [140] предполагается, что эффективный модуль агрегатов частиц ГНУ равен $bE_{ГНУ}$ (см. уравнение (51)).

Авторы [82] предложили уравнение (59), позволяющее количественную оценку величины E_{agr} . Выбор показателя a в указанном уравнении можно выполнить двумя способами. В первом из указанных способов считается,

что значение a равно усредненному размеру исходных дисперсных частиц ГНУ [82], иначе говоря, 5,5 нм. Такой выбор признает, что агрегаты исходных частиц ГНУ образуют по механизму частица-кластер (P-Cl) или соединением индивидуальных частиц ГНУ и растущего их агрегата [141]. Однако, реализация такого предположения приводит к завышенным величинам E_{agr} , составляющим примерно 5×10^5 ГПа. Второй очевидный способ образования агрегатов наночастиц ГНУ предполагает реализацию механизма кластер-кластер (Cl-Cl) или соединение в большой агрегат нескольких более мелких. В таком варианте модели агрегации радиус более мелкого агрегата R_{agr}^{i-1} , сформированного на предыдущем ($i-1$) этапе процесса агрегации служит параметром a . Это приводит к следующей модификации формулы (59) [140]:

$$E_n = E_{agr} \left(\frac{R_{agr}^{i-1}}{R_{agr}^i} \right)^{4,1}. \quad (101)$$

Такой подход дает возможность получения реальных величин E_{agr} в диапазоне 21,3-5,3 ГПа.

Следует предположить, что уменьшение модуля упругости E_{agr} определяется снижением плотности агрегатов наночастиц ГНУ $\rho_{фр}$ при увеличении их размера D_{agr} , что можно описать в рамках фрактального анализа использованием формулы (45). В указанной формуле принята величина $d_f^{фр} = 2,2$, типичная для механизма агрегации кластер-кластер [82].

На рис. 58 показана корреляция $E_{agr}(\rho_{фр})$, выполненная для двух случаев оценки модуля упругости E_{agr} : в форме $bE_{ГНУ}$ (уравнение (51)) и по формуле (101). Из графика рис. 58 следует, что оба использованных варианта позволяют получить обобщенную зависимость $E_{agr}(\rho_{фр})$, которая линейна, проходит через начало координат и выражается аналитически следующей простой формулой [140]:

$$E_{agr} = 12,6 \times 10^{-3} \rho_{фр}, \quad \text{ГПа}, \quad (102)$$

где плотность $\rho_{фр}$ задается в единицах $\text{кг}/\text{м}^3$.

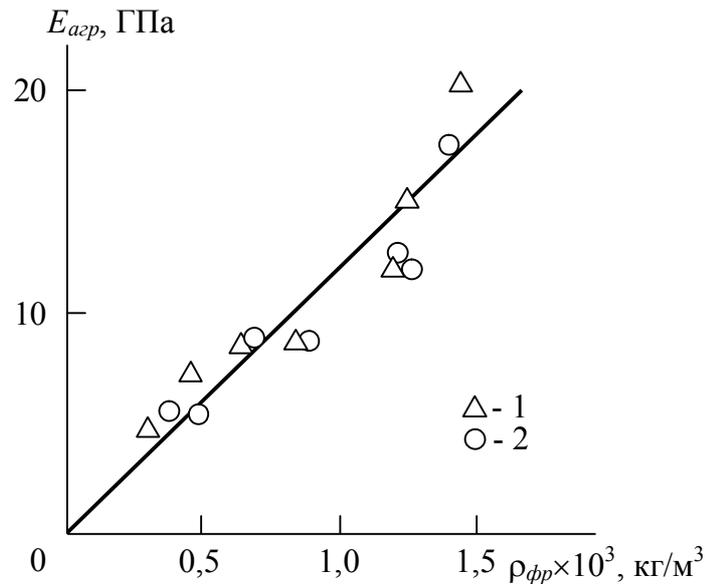


Рисунок 58 – Соотношение модуля упругости агрегатов нанонаполнителя E_{agr} и их плотности ρ_{ffr} при расчете параметра E_{agr} как $bE_{ГНУ}$ (1) и по формуле (101) (2) для нанокompозитов ПП/ГНУ [140]

Формула (102) дает возможность оценки максимального значения $E_{agr}=E_{ГНУ}$ ($b=1$) для плотноупакованного материала нанонаполнителя с $\rho_{пл}=2000$ кг/м³, что дает $E_{agr}=34$ ГПа. Эта величина достаточно близка к значению $E_{ГНУ}=30$ ГПа по данным работы [72].

Далее можно рассчитать величину модуля упругости нанокompозитов E_n согласно правилу смесей (уравнению (51)), применяя значение E_{agr} , полученную согласно формуле (101) вместо произведения $bE_{ГНУ}$. Показанное на рис. 59 соотношение определенных указанным методом E_n^T и полученных экспериментально E_n величин модуля упругости E_n для нанокompозитов ПП/ГНУ продемонстрировало их хорошее соответствие при среднем расхождении эксперимента и теории 6,3 %. Это обстоятельство предполагает, что применение в формуле (51) эффективных (реальных) значений модуля упругости нанонаполнителя позволяет достаточно точное определение соответствующей характеристики для нанокompозитов.

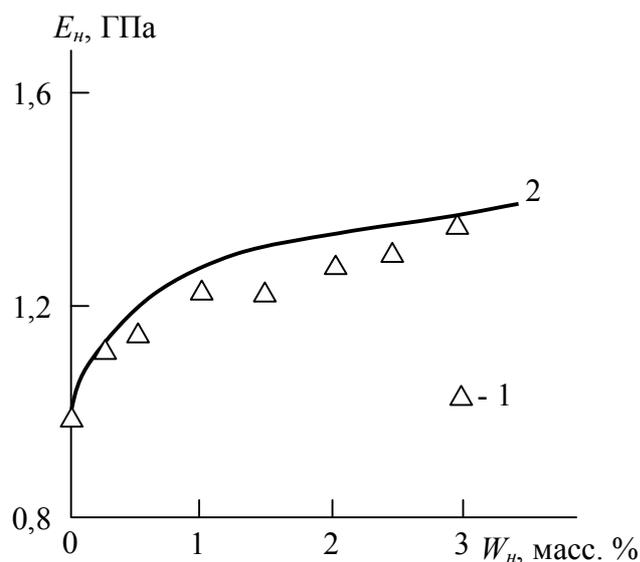


Рисунок 59 – Соотношение корреляций модуля упругости E_n и содержания нанонаполнителя по массе W_n для нанокompозитов ПП/ГНУ. 1 – результаты эксперимента, 2 – теоретический расчет по формуле (51) при условии

$$E_{a2p} = bE_{ГНУ} [140]$$

Цитированное выше несоответствие теории и эксперимента зависит и от объективных факторов: при получении формулы (51) предполагается, что для обеих фаз композита величина коэффициента Пуассона одинакова, но на практике этот критерий не выполняется и это приводит к расхождению результатов эксперимента и теоретических оценок [140].

Следовательно, приведенные выше данные продемонстрировали, что усиливающим (армирующим) элементом структуры дисперсно-наполненных полимерных нанокompозитов служат фрактальные агрегаты дисперсных наночастиц, которые формируются механизмом кластер-кластер. Повышение концентрации нанонаполнителя интенсифицирует процесс его агрегации, что отражается ростом диаметра агрегатов исходных дисперсных наночастиц и снижением реального модуля упругости этих агрегатов. При условии применения реального модуля упругости нанонаполнителя модифицированные микромеханические модели позволяют достаточно точный расчет модуля упругости нанокompозитов.

В настоящее время принято считать (что подтверждается эксперимен-

тально), что уменьшение размера исходных дисперсных наночастиц приводит к сильному повышению степени усиления полимерных нанокомпозитов E_n/E_m [37]. Одновременно хорошо известно [5], что это же уменьшение размеров нанонаполнителя усиливает процесс из агрегации, который приводит к росту размера агрегатов нанонаполнителя в полимерной матрице. Такой вывод однозначно следует из сочетания уравнений (56) и (57). Это обстоятельство ставит очень важный с практической точки зрения вопрос: какой дисперсный нанонаполнитель эффективнее для улучшения свойств нанокомпозитов – имеющий относительно большой размер наночастиц исходного нанонаполнителя, но не склонный к агрегации, или имеющий малый размер наночастиц, но подвергающийся сильной агрегации? Авторы [142] исследовали этот вопрос на примере двух дисперсно-наполненных нанокомпозитов на основе одного и того же матричного полимера, но с размером исходных частиц нанонаполнителя, различающимся приблизительно в 15 раз, а именно, на примере ПП/ГНУ и ПП/ CaCO_3 .

Авторы [142] выполнили исследование влияния исходного диаметра частиц дисперсного нанонаполнителя на свойства полимерных нанокомпозитов в рамках двух теоретических подходов: перколяционного и молекулярного [5]. Первый из этих подходов основан на применении формулы (86). В этом уравнении коэффициент c принят равным 1,05, а величина b_α для упрощения расчетов оценена как $b_\alpha = \text{const} = 1,50$ для нанокомпозитов ПП/ГНУ и $b_\alpha = \text{const} = 1,0$ для нанокомпозитов ПП/ CaCO_3 [142].

Сравнение полученных экспериментально и оцененных согласно формуле (86) при указанных выше условиях, т.е. в рамках перколяционной модели, соотношений степени усиления E_n/E_m и концентрации нанонаполнителя по массе W_n для нанокомпозитов ПП/ГНУ и ПП/ CaCO_3 показано на рис. 60, из которого следует хорошее соответствие экспериментальных результатов и теоретического расчета: для нанокомпозитов ПП/ГНУ их среднее расхождение равно 8 %, а для ПП/ CaCO_3 – всего 2,5 %. В основном это расхождение обусловлено принятым выше допущением $b_\alpha = \text{const}$ [142].

Для оценки степени усиления E_n/E_m дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитов в рамках молекулярного подхода использована формула (33). Сравнение полученных экспериментально и оцененных согласно соотношению (33) зависимостей степени усиления E_n/E_m от концентрации нанонаполнителя по массе W_n для указанных выше нанокомпозитов показано на рис. 61. Данные этого рисунка демонстрируют хорошее согласование, снова полученное для экспериментальных результатов и теоретических оценок – их среднее расхождение равно 7,5 % для нанокомпозитов ПП/ГНУ и всего 1 % - для ПП/ CaCO_3 .

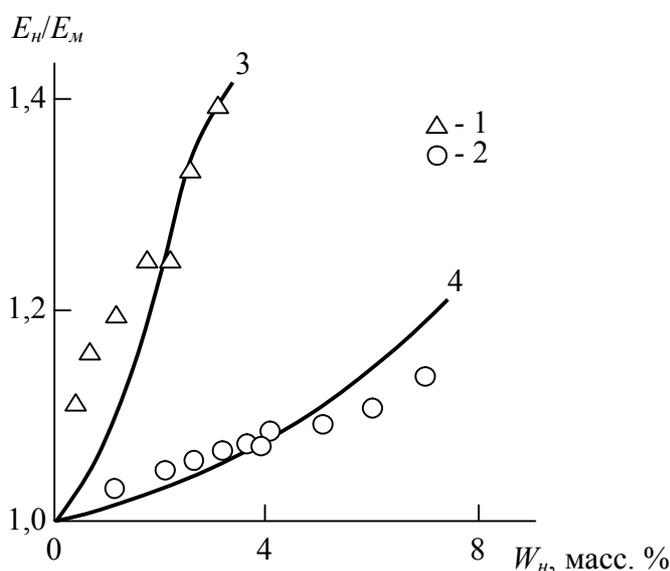


Рисунок 60 – Сравнение полученных экспериментально (1, 2) и рассчитанных по формуле (86) (3, 4) зависимостей степени усиления E_n/E_m от концентрации нанонаполнителя по массе W_n для нанокомпозитов ПП/ГНУ (1, 3) и ПП/ CaCO_3 (2, 4) [142]

Изложенные выше оценки указывают, что в случае дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитов базовым показателем при определении их степени усиления служит исходный размер дисперсных частиц нанонаполнителя (в соотношении (86) этот размер контролирует основной параметр нанокомпозитов, а именно, концентрацию нанонаполнителя по объему φ_n согласно уравнениям (6) и (7)). Однако, процесс агрегации исход-

ных наночастиц также играет значительную и при этом отрицательную роль – его интенсификация при увеличении содержания нанонаполнителя, найденная для всех типов нанонаполнителя [5], уменьшает параметр b_α , характеризующий уровень межфазной адгезии, приводя к снижению степени усиления нанокompозитов согласно уравнениям (33) и (86). Эффект снижения параметра b_α также определяется диаметром исходных дисперсных наночастиц. Например, добавка в полимер 3 масс. % дисперсного нанонаполнителя уменьшает параметр b_α в шесть раз в случае нанокompозитов ПП/ГНУ и всего вдвое – в случае ПП/ CaCO_3 [142].

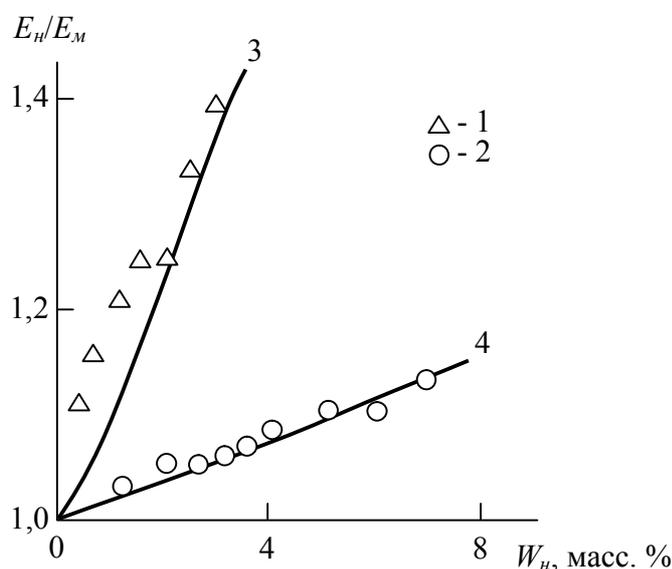


Рисунок 61 – Сравнение полученных экспериментально (1, 2) и рассчитанных по формуле (33) (3, 4) зависимостей степени усиления E_n/E_m от концентрации нанонаполнителя по массе W_n для нанокompозитов ПП/ГНУ (1, 3) и ПП/ CaCO_3 (2, 4) [142]

Далее следует исследовать еще одну важную проблему для применяемых выше подходов к описанию степени усиления дисперсно-наполненных нанокompозитов. Оба использованных подхода включают уровень межфазной адгезии, характеризуемый безразмерным параметром b_α , который можно оценить на базе экспериментально определенных величин E_n/E_m согласно уравнениям (33) (b_α^{mol}) и (86) (b_α^{nep}). Соотношение определенных указанным

способом величин b_α показано на рис. 62, из которого следует их достаточно хорошее согласование (среднее расхождение указанных значений b_α составляет $\sim 11\%$) [142].

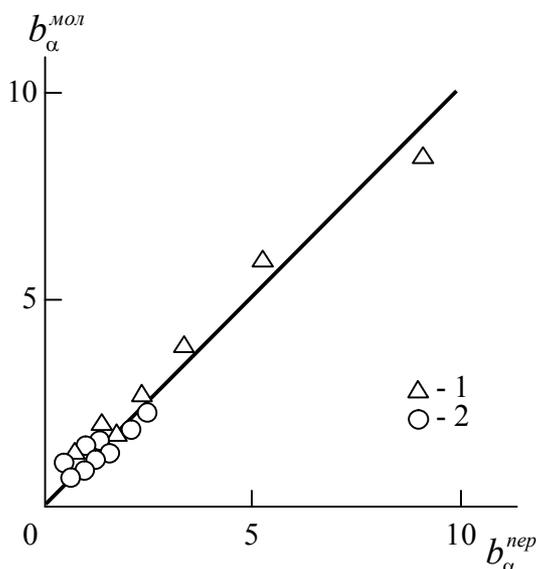


Рисунок 62 – Соотношение величин параметра b_α , определенных согласно формулам (86) (b_α^{nep}) и (33) (b_α^{mol}) для нанокompозитов ПП/ГНУ (1) и ПП/ CaCO_3 (2) [142]

Следовательно, несмотря на разные базовые постулаты, использованные при разработке формул (33) и (86), и их различающийся функциональный вид, определение параметра b_α согласно этим подходам дает близкие по абсолютной величине значения. Указанное соответствие доказывает физическую реальность параметра b_α и важность его применения при трактовке свойств полимерных нанокompозитов [5].

Таким образом, приведенные выше результаты выяснили воздействие двух конкурирующих показателей (размера исходных наночастиц и степени их агрегации) на степень усиления дисперсно-наполненных нанокompозитов и показали доминирующее влияние первого из указанных факторов. С практической точки зрения существенное улучшение свойств рассматриваемых нанокompозитов может быть достигнуто и применением наночастиц малых размеров, и подавлением процесса их агрегации [142].

Авторы [143] предложили трактовать параметр $bE_{ГНУ}$ в уравнении (51) как эффективный модуль упругости агрегатов частиц нанонаполнителя $E_{agr}^{эф}$ и определили его следующим образом:

$$E_{agr}^{эф} = 20,5E_{agr}b_{\alpha}, \quad (103)$$

где E_{agr} – модуль упругости для несвязанных агрегатов нанонаполнителя.

Формула (103) показывает, что эффективный модуль упругости агрегатов дисперсных наночастиц $E_{agr}^{эф}$ является функцией эффективности переноса механического напряжения на границе раздела нанонаполнитель-полимерная матрица, которая характеризуется показателем b_{α} [144]. Поскольку перенос приложенного к образцу нанокompозита механического напряжения происходит и через объемную полимерную матрицу, то следует предположить зависимость $E_{agr}^{эф}$ от ее свойств. Поэтому в работе [145] была исследована степень воздействия свойств матричного полимера на уровень реализации упругих показателей дисперсного нанонаполнителя в нанокompозите. С этой целью были использованы данные для нанокompозитов ПП/ГНУ и полиэтилен низкой плотности/глобулярный нанокompозит (ПЭНП/ГНУ).

Оценка фактора b в уравнении (51) продемонстрировала его вариацию в пределах 0,047-0,026 для нанокompозитов ПЭНП/ГНУ и в диапазоне 0,386-0,190 – для ПП/ГНУ, причем наблюдается снижение b при повышении ϕ_n . Следует указать, что отношение факторов b для матричных ПП и ПЭНП примерно постоянно и равно $\sim 7,52$ и эта величина очень близка к отношению величин E_m для этих же полимеров, которое равно 7,37 [145]. В таком варианте константу 20,5 в формуле (103) следует оценить как $20,9E_m$, если значение E_m дано в ГПа, а саму формулу (103) можно записать в таком виде [145]:

$$b = \frac{20,9E_m b_{\alpha} E_{agr}}{E_{ГНУ}}, \quad (104)$$

где значения модулей упругости E_m и $E_{ГНУ}$ рассматриваются как постоянные, а величины b_{α} и E_{agr} контролируются степенью агрегации исходных наноча-

СТИЦ.

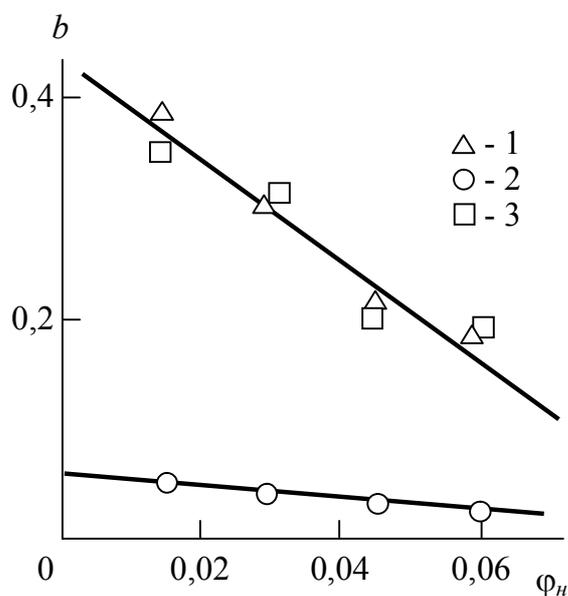


Рисунок 63 – Корреляция параметра b в уравнении (51) и концентрации нанонаполнителя по объему ϕ_n для нанокompозитов ПП/ГНУ (1) и ПЭНП/ГНУ (2). 3 – корреляция нормализованного фактора b и ϕ_n для нанокompозитов ПЭНП/ГНУ [145]

Корреляции фактора b или уровня реализации жесткости исходного нанонаполнителя и ϕ_n показаны на рис. 63 для нанокompозитов ПП/ГНУ и ПЭНП/ГНУ. Как и следовало ожидать, значение b намного больше для нанокompозитов ПП/ГНУ, но нормализация фактора b по отношению величин E_m для используемых матричных полимеров делает величины b примерно одинаковыми, что наглядно демонстрирует влияние модуля упругости матричного полимера в формировании свойств полимерных нанокompозитов. Следует указать, что увеличение модуля упругости номинального нанонаполнителя приводит к уменьшению фактора b [145].

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 частиц

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 наполнения и структурой агрегатов исходных наночастиц, характеризуемой ее фрактальной размерностью. Снижение размера исходных дисперсных наночастиц приводит к существенному улучшению показателей конечных полимерных нанокомпозитов.

Список литературы

1. Козлов, Г.В. Фрактальная модель усиления эластомеров дисперсными нанонаполнителями / Г.В.Козлов, Ю.Г.Яновский, Ю.Н.Карнет // Механика композиционных материалов и конструкций. – 2005. – Т. 11. - № 3. – С. 446-450.
2. 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. 3-34.
3. Козлов, Г.В. Структура и свойства дисперсно-наполненных полимерных композитов: фрактальный анализ / Г.В.Козлов, Ю.Г.Яновский, Ю.Н.Карнет. М.: Альянстрансатом, 2008. – 363 с.
4. Kozlov, G.V. Structure and Properties of Particulate-Filled Polymer Composites: the Fractal Analysis / G.V.Kozlov, Yu.G.Yanovskii, G.E.Zaikov. New York: Nova Science Publishers, Inc., 2010. – 282 p.
5. Микитаев, А.К. Полимерные нанокомпозиты: многообразие структурных форм и приложений / А.К.Микитаев, Г.В.Козлов, Г.Е.Заиков. – М.: Наука, 2009. – 278 с.
6. Козлов, Г.В. Структура и свойства дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитов / Г.В.Козлов // Успехи физических наук. – 2015. – Т. 185. - № 1. – С. 35-64.
7. Козлов, Г.В. Новый подход к фрактальным размерностям структуры полимерных дисперсно-наполненных композитов / Г.В.Козлов, А.К.Микитаев // Механика композиционных материалов и конструкций. – 1996. – Т. 2. - № 3-4. – С. 144-157.
8. Козлов, Г.В. Самоподобие и интервал масштабов измерения для каркаса частиц наполнителя в полимерных композитах / Г.В.Козлов, Ю.Г.Яновский, А.К.Микитаев // Механика композитных материалов. – 1998. Т. 34. - № 4. – С. 539-544.
9. Баланкин, А.С. Синергетика деформируемого тела / А.С.Баланкин. – М.: Изд-во МО СССР, 1991. – 404 с.

10. Hornbogen, E. Fractals in microstructure of metals / E.Hornbogen // *Int. Mater. Rev.* – 1984. – V. 34. - № 6. – P. 277-296.
11. Pfeifer, P. Fractal dimension as working tool for surface – roughness problems / P.Pfeifer // *Appl. Surf. Sci.* – 1984. – V. 18. - № 1. – P. 146-164.
12. Avnir, D. Surface geometric irregularity of particulate materials: the fractal approach / D.Avnir, D.Farin, P.Pfeifer // *J. Colloid Interface Sci.* – 1985. – V. 103. - № 1. – P. 112-120.
13. Козлов, Г.В. Перспективы применения полимерных нанокомпозитов 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.
14. Козлов, Г.В. Роль каркаса наночастиц в процессе усиления нанокомпозитов полимер/2D-нанонаполнитель / Г.В.Козлов, И.В.Долбин // *Известия ВУЗов. Физика.* – 2018. – Т. 61. - № 5. – С. 151-154.
15. Иванова, В.С. Синергетика и фракталы в материаловедении / В.С.Иванова, А.С.Баланкин, И.Ж.Бунин, А.А.Оксогоев. – М.: Наука, 1994. – 383 с.
16. Встовский, Г.В. Мультифрактальный анализ особенностей разрушения приповерхностных слоев молибдена / Г.В.Встовский, Л.Г.Колмаков, В.Ф.Терентьев // *Известия РАН. Металлы.* – 1993. - № 4. – С. 164-178.
17. Hansen, J.P. Fractal pore space and rock permeability implications / J.P.Hansen, A.T.Skjeitorp // *Phys. Rev. B.* – 1988. – V. 38. - № 4. – P. 2635-2638.
18. Pfeifer, P. Scaling behavior of surface irregularity in the molecular domain: from adsorption studies to fractal catalysis / P.Pfeifer, D.Avnir, D.Farin // *J. Stat. Phys.* – 1984. – V. 36. - № 5/6. – P. 699-716.
19. Козлов, Г.В. Структура и свойства дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитов / Г.В.Козлов, Г.Е.Заиков. – Saarbrücken: Lambert Academic Publishing, 2012. – 112 p.
20. Osman, A.M. Influence of excessive filler coating on the tensile properties of

- LDPE-calcium carbonate composites / A.M.Osman, A.Atallah, U.W.Suter // Polymer. – 2004. – V. 45. - № 3. – P. 1177-1183.
21. Xie, X.-L. Rheological and mechanical properties of PVC/CfCJ₃ nanocomposites prepared by in situ polymerization / X.-L.Xie, Q.-X.Liu, R.K.-X.Li, X.P.Zhou, Q.-X.Zhang, Z.-Z.Yu, Y.-W.Mai // Polymer. – 2004. – V. 45. - № 19. – P. 6665-6673.
22. Yang, K. Morphology and mechanical properties of polypropylene/calcium carbonate nanocomposites / K.Yang, Q.Yang, G.Li, Y.S.Sun, D.Feng // Mater. Lett. – 2006. – V. 60. - № 7. – P. 805-809.
23. Козлов, Г.В. Особенности механического поведения нанонаполненных термопластичных композитов в рамках фрактального анализа / Г.В.Козлов, З.Х.Афашагова, Ю.Г.Яновский, Ю.Н.Карнет // Механика композиционных материалов и конструкций. – 2009. – Т. 15. - № 1. – С. 137-148.
24. Козлов, Г.В. Агрегация частиц нанонаполнителя в нанокompозитах полиэтилен низкой плотности/карбонат кальция / Г.В.Козлов, Н.Ж.Султонов, Л.О.Шоранова, А.К.Микитаев // Научные технологии. – 2011. – Т. 12. - № 3. – С. 17-22.
25. Тугов, И.И. Модуль упругости дисперсно-наполненных композитов / И.И.Тугов, А.Ю.Шаулов // Высокомолек. соед. Б. – 1990. – Т. 32. - № 7. – С. 527-529.
26. Vermant, J. Quantifying dispersion of layered nanocomposites via melt rheology / J.Vermant, S.Ceccia, M.K.Dolgovskij, P.L.Maffettone, C.W.Macosko // J. Rheology. – 2007. – V. 51. - № 3. – P. 429-450.
27. Sumita, M. Tensile yield stress of polypropylene composites filled with ultrafine particles / M.Sumita, Y.Tsukumo, K.Miyasaka, K.Ishikawa // J. Mater. Sci. – 1983. – V. 18. - № 5. – P. 1758-1764.
28. Хоникомб, Р. Пластическая деформация металлов / Р.Хоникомб. – М.: Мир, 1972. – 408 с.
29. Козлов, Г.В. Ангармонические эффекты и физико-механические свойства

- ва полимеров / Г.В.Козлов, Д.С.Сандитов. – Новосибирск: Наука, 1994. – 261 с.
30. 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. – 392 с.
 31. Бобрышев, А.Н. Синергетика композитных материалов / А.Н.Бобрышев, В.Н.Козомазов, Л.О.Бабин, В.И.Соломатов. – Липецк: НПО ОРИУС, 1994. – 154 с.
 32. Piggott, M.R. Microconceptions about filled polymers / M.R.Piggott, J.Leidner // J. Appl. Polymer Sci. – 1974. – V. 18. - № 7. – P. 1619-1623.
 33. Ahmed, S. A review of particulate reinforcement theories for polymer composites / S.Ahmed, F.R.Jones // J. Mater. Sci. – 1990. – V. 25. - № 12. – P. 4933-4942.
 34. 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.
 35. Антипов, Е.М. Структура и деформационное поведение нанокомпозитов на основе полипропилена и модифицированных глин / Е.М.Антипов, А.А.Баранников, В.А.Герасин, Б.Ф.Шклярук, Л.А.Цамалашвили, Н.Р.Фисчер, И.В.Разумовская // Высокомолек. соед. А. – 2003. – Т. 45. - № 11. – С. 1885-1899.
 36. Kozlov, G.V. Synergetics and Fractal Analysis of Polymer Composites Filled with Short Fibers / G.V.Kozlov, Yu.G.Yanovsky, G.E.Zaikov. – New York: Nova Science Publishers, Inc., 2011. – 223 p.
 37. Edwards, D.C. Polymer-filler interactions in rubber reinforcement / D.C.Edwards // J. Mater. Sci. – 1990. – V. 25. - № 12. – P. 4175-4185.
 38. 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.

39. Липатов, Ю.С. Межфазные явления в полимерах / Ю.С.Липатов. – Киев: Наукова думка, 1980. – 260 с.
40. Яхьяева, Х.Ш. Структура и адгезионные явления в полимерных системах / Х.Ш.Яхьяева, Г.М.Магомедов, Г.В.Козлов. – М.: Изд-во «Перо», 2016. – 254 с.
41. Козлов, Г.В. Изменение структуры полимерной матрицы в дисперсно-наполненных композитах: фрактальная трактовка / Г.В.Козлов, Ю.С.Липатов // Механика композитных материалов. – 2004. – Т. 40. - № 6. – С. 827-834.
42. Козлов, Г.В. Фрактальный анализ структуры и свойств межфазных слоев в дисперсно-наполненных полимерных композитах / Г.В.Козлов, Ю.Г.Яновский, Ю.С.Липатов // Механика композиционных материалов и конструкций. – 2002. – Т. 8. - № 1. – С. 111-149.
43. Козлов, Г.В. Фрактальный анализ агрегации частиц наполнителя в полимерных композитах / Г.В.Козлов, Ю.Г.Яновский, Ю.С.Липатов // Механика композиционных материалов и конструкций. – 2003. – Т. 9. - № 3. – С. 398-448.
44. Kubat, J. Characterization of interfacial interactions in high density polyethylene filled by glass spheres using dynamic – mechanical analysis / J.Kubat, M.Rigdahl, M.Welander // J. Appl. Polymer Sci. – 1990. – V. 39. - № 5. – P. 1527-1539.
45. Kozlov, G.V. Fractal and structural aspects of adhesion in particulate-filled polymer composites / G.V.Kozlov, Yu.S.Lipatov // Composite Interfaces. – 2002. – V. 9. - № 6. – P. 509-527.
46. Козлов, Г.В. Структура и свойства дисперсно-наполненных нанокомпозитов 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.
47. Козлов, Г.В. Эффект наноадгезии в полимерных нанокомпозитах / Г.В.Козлов, А.И.Буря, Ю.С.Липатов // Композиционные материалы. –

2007. – Т. 1. - № 1. – С. 3-7.
48. Холлидей, Л. Тепловое расширение полимерных композиционных материалов / Л.Холлидей, Дж.Робинсон // Сб. Промышленные полимерные композиционные материалы. Ред. М.Ричардсон. – М.: Химия, 1980. – С. 241-283.
49. Tanaka, K. Polymer nano-adhesion promoted by enhanced surface mobility / K.Tanaka, T.Nagamura // POLYMEX-2006. International Conference on Polymer and Advanced Materials. – Huatulco. Mexico: November 5-9. – 2006. – Session 1. – P. 51.
50. Андриевский, Р.А. Наноматериалы: концепция и современные проблемы / Р.А.Андриевский // Российский химический журнал. – 2002. – Т. 46. - № 5. – С. 50-56.
51. Wu, S. Polymer Interface and Adhesion / S.Wu. – New York: Marcel Dekker, 1982. – 492 p.
52. Kozlov, G.V. Nanoadhesion effect in particulate-filled nanocomposites phenylone/aerosil / G.V.Kozlov, A.I.Burya, Yu.G.Yanovskii, G.E.Zaikov // J. Balkan Tribological Association. – 2008. – V. 14. - № 2. – P. 171-174.
53. Ломакин, С.М. Термическая деструкция и горение нанокompозита полипропилена на основе органически модифицированного слоистого алюмосиликата / С.М.Ломакин, И.Л.Дубникова, С.М.Березина, Г.Е.Заиков // Высокомолек. соед. А. – 2006. – Т. 48. - № 1. – С. 90-105.
54. Бучаченко, А.Л. Нанохимия – прямой путь к высоким технологиям нового века / А.Л.Бучаченко // Успехи химии. – 2003. – Т. 72. - № 5. – С. 419-437.
55. Coleman, N.J. Reinforcement of polymers with carbon nanotubes. The role of an ordered polymer interfacial region. Experiment and modeling / N.J.Coleman, M.Cadek, K.P.Ryan, A.Fonseca, J.B.Nady, W.J.Blau, M.S.Ferreira // Polymer. – 2006. – V. 47. - № 23. – P. 8556-8561.
56. Kozlov, G.V. The experimental and theoretical estimation of interfacial layer thickness / G.V.Kozlov, Yu.G.Yanovskii, G.E.Zaikov // Chemistry and

- Chemical Technology. – 2012. – V. 6. - № 3. – P. 345-348.
57. Лазаренко, М.В. Структурные и теплофизические характеристики межфазного слоя наполненных эластомеров / М.В.Лазаренко, С.В.Баглюк, Н.В.Рокочий, Н.И.Шут // Каучук и резина. – 1988. - № 11. – С. 17-20.
 58. Яновский, Ю.Г. Новые компьютерные технологии для моделирования структуры и микромеханических свойств гетерогенных вязкоупругих полимерных сред / Ю.Г.Яновский, Е.А.Никитина, А.В.Теплухин, Ю.А.Басистов, П.А.Филипенков, Ю.Н.Карнет // Физическая мезомеханика. – 2003. – Т. 6. - № 4. – С. 129-142.
 59. <https://ru.wikipedia.org/wiki/Шунгит>.
 60. Козлов, Г.В. Наноадгезия и механизм усиления дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитов / Г.В.Козлов, З.Х.Афашагова, А.И.Буря, Ю.С.Липатов // Инженерная физика. – 2008. - № 1. – С. 47-50.
 61. Kozlov, G.V. Particulate-Filled Polymer Nanocomposites. Structure, Properties, Perspectives / G.V.Kozlov, Yu.G.Yanovskii, G.E.Zaikov. – New York: Nova Science Publishers, Inc., 2014. – 273 p.
 62. 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.
 63. 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.Cohen // Polymer. – 2004. – V. 45. - № 2. – P. 487-506.
 64. Kim, H. Graphene/polymer nanocomposites / H.Kim, A.A.Abdala, C.W.Macosko // Macromolecules. – 2010. – V. 43. - № 16. – P. 6515-6530.
 65. Бадамшина, Э.Р. Модификация свойств полимеров путем допирования фуллереном C_{60} / Э.Р.Бадамшина, М.П.Гафурова // Высокомолек. соед. Б. – 2008. – Т. 50. - № 8. – С. 1572-1584.
 66. Луняков, Ю.В. Модуль упругости кремниевых и германиевых фуллеренов Si_{60} и Ge_{60} / Ю.В.Луняков, С.А.Балаган // Физика твердого тела. –

2015. – Т. 57. - № 6. – С. 1058-1063.
67. Иржак, Т.Ф. Эпоксидные нанокompозиты / Т.Ф.Иржак, В.И.Иржак // Высокомолек. соед. А. – 2017. – Т. 59. - № 6. – С. 485-522.
68. Зуев, В.В. Механика полимерных нанокompозитов, модифицированных фуллероидными наполнителями / В.В.Зуев, С.В.Костромин, А.В.Шлыков // Высокомолек. соед. А. – 2010. – Т. 52. - № 5. – С. 815-819.
69. Гинзбург, Б.М. Влияние фуллерена C_{60} на структуру и механические свойства полиэтилена: технологический аспект / Б.М.Гинзбург, Ш.Туйчиев, Д.Рашидов, С.Х.Табаров, Т.Е.Суханова, М.Э.Вылегжанина, А.А.Кутин, В.Л.Уголков // Высокомолек. соед. А. – 2011. – Т. 53. - № 6. – С. 883-896.
70. Польщиков, С.В. Композиционные материалы на основе фуллеренов C_{60}/C_{70} и полипропилена, полученные полимеризацией *in situ* / С.В.Польщиков, П.М.Недорезова, Т.В.Монахова, А.М.Климкина, А.Н.Щеголихин, В.Г.Крашенинников, В.Е.Мурадян, А.А.Попов, А.Л.Марголин // Высокомолек. соед. Б. – 2013. – Т. 55. - № 5. – С. 582-590.
71. Курмаз, С.В. Фуллеренсодержащие полиметакрилаты разветвленного строения и полимерные сетки. Синтез, структура, свойства / С.В.Курмаз, В.В.Ожиганов // Высокомолек. соед. А. – 2011. – Т. 53. - № 3. – С. 394-409.
72. Неганов, В.А. Углеродные наномодификаторы / В.А.Неганов, И.А.Макаров, И.В.Блышко, А.С.Савелов, И.В.Лишевич, А.С.Саргсян // Вопросы материаловедения. – 2009. - № 1(57). – С. 57-65.
73. Зуев, В.В. Полимерные нанокompозиты на основе полиамида-6, модифицированного фуллероидными наполнителями // В.В.Зуев, Ю.Г.Иванова // Высокомолек. соед. А. – 2011. – Т. 53. - № 5. – С. 733-738.
74. Карбушев, В.В. Структура и механические свойства термопластов, мо-

- дифицированных наноалмазами / В.В.Карбушев, А.В.Семаков, В.Г.Куличихин // Высокомолек. соед. А. – 2011. – Т. 53. - № 9. – С. 1513-1523.
75. Бокшицкий, М.Н. Длительная прочность полимеров / М.Н.Бокшицкий. – М.: Химия, 1978. – 308 с.
76. Kozlov, G.V. The ultrasound processing influence on carbon nanotubes structure in polymer nanocomposites / G.V.Kozlov, Z.M.Zhirikova, V.Z.Aloev, G.E.Zaikov // Chemistry and Chemical Technology. – 2014. – V. 8. - № 1. – P. 57-59.
77. Rizvanova, P.G. A disperse nanofiller aggregation in polymer nanocomposites: description within the framework of irreversible aggregation model / P.G.Rizvanova, G.M.Magomedov, G.V.Kozlov // Book. Materials Science Forum. – Switzerland: Trans. Tech. Publications. – 2018. – V. 935. – P. 49-54.
78. Weitz, D.A. Dynamics of diffusion-limited kinetic aggregation / D.A.Weitz, J.S.Huang, M.Y.Lin, Q.Sung // Phys. Rev. Lett. – 1984. – V. 53. - № 17. – P. 1657-1660.
79. 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.
80. Джангуразов, Б.Ж. Структура и свойства нанокомпозитов полимер/органоглина / Б.Ж.Джангуразов, Г.В.Козлов, А.К.Микитаев. – М.: Изд-во РХТУ им. Д.И.Менделеева, 2013. – 316 с.
81. Fornes, T.D. Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories / T.D.Fornes, D.R.Paul // Polymer. – 2003. – V. 44. - № 16. – P. 4993-5013.
82. Witten, T.A. Reinforcement of rubber by fractal aggregates / T.A.Witten, M.Rubinstein, R.H.Colby // J. Phys. II France. – 1993. – V. 3. - № 3. – P. 367-383.

83. Ризванова, П.Г. Агрегативная устойчивость дисперсных нанонаполнителей в полимерных нанокompозитах / П.Г.Ризванова // Материалы Международной научной конференции «Перспектива-2018». – Нальчик: КБГУ, 2018. – С. 174-177.
84. Смирнов, В.А. Размерные эффекты и топологические особенности наномодифицированных композитов / В.А.Смирнов, Е.В.Королев, А.И.Альбакасов // Нанотехнологии в строительстве. – 2011. - № 4. – С. 17-27.
85. Jang, B.Z. Processing of nanographene platelets (NGPs) and NGP nanocomposites: a review / B.Z.Jang, A.Zhamu // J. Mater. Sci. – 2008. – V. 43. - № 23. – P. 5092-5101.
86. Сумм, Б.Д. Объекты и методы коллоидной химии и нанохимии / Б.Д.Сумм, Н.И.Иванова // Успехи химии. – 2000. – Т. 69. - № 11. – С. 995-1008.
87. Ризванова, П.Г. Прогнозирование степени агрегации дисперсного нанонаполнителя / П.Г.Ризванова, Г.М.Магомедов, Г.В.Козлов // Инженерный журнал. Справочник. – 2018. - № 10. – С. 3-5.
88. 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.
89. Ризванова, П.Г. Влияние агрегации дисперсного нанонаполнителя на модуль упругости полимерных нанокompозитов / П.Г.Ризванова, Г.М.Магомедов, Г.В.Козлов // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2018. – Т. 15. - № 2. – С. 244-248.
90. Микитаев, А.К. К вопросу об определении термина «нанокompозит» - наноструктурированные композиты полимер/органоглина / А.К.Микитаев, Г.В.Козлов // Физика твердого тела. – 2017. – Т. 59. - № 7. – С. 1418-1421.
91. 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.
92. Schaefer, D.W. How nano are nanocomposites / D.W.Schaefer, R.S.Justice // *Macromolecules*. – 2007. – V. 40. - № 24. – P. 8501-8517.
93. Liang, Z.-M. Polyimide/montmorillonite nanocomposites based on thermally stable rigid-rod aromatic amine modifiers / Z.-M.Liang, J.Yin, H.-J.Xu // *Polymer*. – 2003. – V. 44. - № 6. – P. 1391-1399.
94. Miyagawa, H. Thermo-physical and impact properties of epoxy nanocomposites reinforced by single-wall carbon nanotubes / H.Miyagawa, L.T.Drzal // *Polymer*. – 2004. – V. 45. - № 22. – P. 5163-5170.
95. Goiny, F.H. Influence of different carbon nanotubes on the mechanical properties of epoxy matrix composites – a comparative study / F.H.Goiny, M.H.G.Wichmann, B.Fiedler, K.Schulte // *Composites Sci. Techn.* – 2005. – V. 65. - № 22. – P. 2003-2013.
96. 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 Mater.* – 2006. – V. 16. - № 5. – P. 1609-1614.
97. Khan, U. Development of stiff, strong, yet tough composites by the addition of solvent exfoliated grapheme to polyurethane / U.Khan, P.May, A.O'Neill, J.N.Coleman // *Carbon*. – 2010. – V. 48. - № 14. – P. 4035-4041.
98. Бадамшина, Э.Р. Моделирование аномальных механических свойств полиуретана, модифицированного углеродными однослойными нанотрубками / Э.Р.Бадамшина, Я.И.Эстрин, Г.С.Кулагина, С.А.Лурье, Ю.О.Соляев // *Механика композиционных материалов и конструкций*. – 2010. – Т. 16. - № 4. – С. 551-562.
99. Shim, S.H. Facile method to functionalize graphene oxide and its application to poly(ethylene terephthalate)/graphene composite / S.H.Shim, K.T.Kim,

- J.U.Lee, W.H.Jo // ACS Applied Materials and Interfaces. – 2012. – V. 4. - № 23. – P. 4184-4191.
100. Khan, U. Polymer reinforcement using liquid-exfoliated boron nitride nanosheets / U.Khan, P.May, A.O'Neill, A.P.Bell, E.Boussac, A.Martin, J.Semple, J.N.Coleman // Nanoscale. – 2013. – V. 5. - № 3. – P. 581-587.
101. Jan, R. Enhancing the mechanical properties of BN nanosheet – polymer composites by uniaxial drawing / R.Jan, P.May, A.P.Bell, A.Habib, U.Khan, J.N.Coleman // Nanoscale. – 2014. – V. 6. - № 9. – P. 4889-4895.
102. Ризванова, П.Г. Агрегативная устойчивость фуллеренов в полимерных композитах / П.Г.Ризванова, Г.М.Магомедов, Г.В.Козлов // Труды 21-го Международного междисциплинарного симпозиума «Упорядочение в минералах и сплавах». – Ростов-на-Дону: ОМА-21, 2018. – С. 118-119.
103. Celzard, A. Critical concentration on percolating systems containing a high-aspect-ratio filler / A.Celzard, E.McRae, C.Deleuse, M.Dufort, G.Furdin, J.F.Mareche // Phys. Rev. B. – 1996. – V. 53. - № 10. – P. 6209-6214.
104. Foygel, M. Theoretical and computational studies of carbon nanotube composites and suspensions / M.Foygel, R.D.Morris, D.Anez, S.French, V.L.Sobolev // Phys. Rev. B. – 2005. – V. 71. - № 10. – art.no 104201.
105. Микитаев, А.К. Описание степени усиления нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки в рамках перколяционных моделей / А.К.Микитаев, Г.В.Козлов // Физика твердого тела. – 2015. – Т. 57. - № 5. – С. 961-964.
106. Куличихин, В.Г. Переход хаос-порядок в критических режимах течения сдвига расплавов полимерных нанокompозитов / В.Г.Куличихин, А.В.Семаков, В.В.Карбушев, Н.А.Платэ, S.J.Picken // Высокомолек. соед. А. – 2009. – Т. 51. - № 11. – С. 2044-2053.
107. Schaefer, D.W. Carbon nanofibre reinforcement of soft materials / D.W.Schaefer, J.Zhao, H.Dowty, M.A.Alexander, E.B.Orler // Soft Matter. – 2008. – V. 4. - № 10. – P. 2071-2079.
108. Козлов, Г.В. Фрактальная модель структуры нанонаполнителя, влияю-

- щей на степень усиления нанокompозитов полиуретан/углеродные нанотрубки / Г.В.Козлов, И.В.Долбин // Прикладная механика и техническая физика. – 2018. – Т. 59. - № 3. – С. 141-144.
109. Козлов, Г.В. Сравнительный анализ усиления полимеров 2D-нанонаполнителями: органоглиной и нитридом бора / Г.В.Козлов, С.А.Кувшинова, И.В.Долбин, О.И.Койфман // Доклады АН. – 2018. – Т. 479. - № 2. – С. 145-148.
110. Ризванова, П.Г. Локальная и пространственная структура нанонаполнителя в полимерной матрице и ее влияние на свойства нанокompозитов / П.Г.Ризванова, Г.М.Магомедов, Г.В.Козлов, И.В.Долбин // Физика и химия обработки материалов. – 2019. - № 3 – С. 40-45.
111. Hentschel, H.G.E. Flory-type approximation for the fractal dimension of cluster-cluster aggregates / H.G.E.Hentschel, J.M.Deutch // Phys. Rev. A. – 1984. – V. 29. - № 3. – P. 1609-1611.
112. Fisher, F.T. Fiber waviness in nanotube – reinforced polymer composites / F.T.Fisher, R.D.Bradshaw, L.C.Brinson // Composites Sci. Techn. – 2003. – V. 63. - № 6. – P. 1689-1703.
113. Shi, D.L. The effect of nanotube waviness and agglomeration on the elastic property of carbon nanotube – reinforced composites / D.L.Shi, X.Q.Feng, Y.G.Y.Huang, K.C.Hwang, H.J.Gao // J. Engineering Materials Technology. – 2004. – V. 126. - № 2. – P. 250-257.
114. Shao, L.H. Prediction of effective moduli of carbon nanotube-reinforced composites with waviness and debonding / L.H.Shao, R.Y.Luo, S.L.Bai, J.Wang // Composite Structures. – 2009. – V. 87. - № 3. – P. 274-281.
115. Козлов, Г.В. Влияние взаимодействия нанонаполнителя на степень усиления нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки / Г.В.Козлов, И.В.Долбин // Нано- и микросистемная техника. – 2018. – Т. 20. - № 5. – С. 259-266.
116. Witten, T.A. Diffusion – limited aggregation at multiple growth sites / T.A.Witten, P.Meakin // Phys. Rev. B. – 1983. – V. 28. - № 10. – P. 5632-

5642.

117. Соломко, В.П. Наполненные кристаллизующиеся полимеры / В.П.Соломко. – Киев: Наукова думка, 1980. – 264 с.
118. Алоев, В.З. Физика ориентированных явлений в полимерных материалах / В.З.Алоев, Г.В.Козлов. – Нальчик: Полиграфсервис и Т, 2002. – 288 с.
119. Deshmane, C. On the fracture characteristic of impact tested high density polyethylene-calcium carbonate nanocomposites / C.Deshmane, Q.Yuan, R.D.K.Misra // Mater. Sci. Engng. – 2007. – V. 452-453A. - № 3. – P. 592-601.
120. Козлов, Г.В. Эффективность процесса кристаллизации нанокompозитов полиэтилен/карбонат кальция / Г.В.Козлов, З.Х.Афашагова, А.Х.Маламатов // Нано- и микросистемная техника. – 2011. – Т. 14. - № 6. – С. 25-27.
121. Mandelkern, L. The relation between structure and properties of crystalline polymers / L.Mandelkern // Polymer J. – 1985. – V. 17. - № 1. – P. 337-350.
122. Будтов, В.П. Физическая химия растворов полимеров / В.П.Будтов. – СПб.: Химия, 1992. – 384 с.
123. Ризванова, П.Г. Механизм формирования межфазных областей в дисперсно-наполненных полимерных нанокompозитах / П.Г.Ризванова, Г.В.Козлов, Г.М.Магомедов // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2018. – Т. 14. - № 10(166). – С. 476-479.
124. Meakin, P. Diffusion – limited deposition on fibers and surfaces / P.Meakin // Phys. Rev. A. – 1983. – V. 27. - № 5. – P. 2616-2623.
125. Meakin, P. Diffusion – controlled deposition on surfaces: cluster size distribution, interface exponents and other properties / P.Meakin // Phys. Rev. B. – 1984. – V. 30. - № 8. – P. 4207-4214.
126. Wu, S. Chain structure and entanglement / S.Wu // J. Polymer Sci.: Part B: Polymer Phys. – 1989. – V. 27. - № 4. – P. 723-741.
127. Якубов, Т.С. К термодинамике сорбционных явлений на фрактальных объектах / Т.С.Якубов // Доклады АН СССР. – 1988. – Т. 303. - № 2. –

С. 425-428.

128. Ризванова, П.Г. Термодинамическая модель механизма формирования межфазных областей в нанокompозитах полипропилен/глобулярный наноглерод / П.Г.Ризванова, Г.М.Магомедов, Г.В.Козлов // Инженерная физика. – 2019. - № 1. – С. 13-16.
129. 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.
130. Стенли, Х. Фрактальные поверхности и модель «термита» для двухкомпонентных случайных материалов / Х. Стенли // Сб. Фракталы в физике. – Ред. Пьетронеро Л., Тозатти Э. – М.: Мир, 1988. – С. 463-477.
131. 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.Fonseca, J.B.Nady, K.Szostak, F.Beguin, W.J.Blau // Nano Letters. – 2004. – V. 4. - № 2. – P. 353-356.
132. 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, В.А.Крестинин // Высокомолек. соед. А. – 2011. – Т. 53. - № 6. – С. 897-905.
133. Эстрин, Я.И. Свойства нанокompозитов на основе сшитого эластомерного полиуретана и ультрамалых добавок однослойных углеродных нанотрубок / Я.И.Эстрин, Э.Р.Бадамшина, А.А.Гришук, Г.С.Кулагина, В.А.Лесничая, Ю.А.Ольхов, Ф.Г.Рябенко, С.Н.Сульянов // Высокомолек. соед. А. – 2012. – Т. 54. - № 4. – С. 568-577.
134. Pernyeszi, T. Surface fractal and structural properties of layered clay minerals monitored by small-angle X-ray scattering and low-temperature nitrogen adsorption experiments / T.Pernyeszi, I.Dekany // Colloid Polymer Sci. – 2003. – V. 281. - № 1. – P. 73-78.

135. Ризванова, П.Г. Анализ физико-химических взаимодействий фаз в дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитах / П.Г.Ризванова, Г.В.Козлов, Г.М.Магомедов // Научные известия. – 2018. - № 11. – С. 7-11.
136. Ризванова, П.Г. Влияние структуры межфазных областей на уровень межфазной адгезии в дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитах / 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.
137. Козлов, Г.В. Определение модуля упругости нанонаполнителя в матрице полимерных нанокомпозитов / Г.В.Козлов, П.Г.Ризванова, И.В.Долбин, Г.М.Магомедов // Известия ВУЗов. Физика. – 2019. – Т. 62. - № 1 (733). – С. 112-116.
138. Gao, J. Continuous spinning of a single-walled carbon nanotube-nylon composite fiber / J.Gao, M.E.Itkis, A.Yu, E.Bekyarova, B.Zhao, R.C.Haddon // J. American Chemical Society. – 2005. – V. 127. - № 11. – P. 3847-3854.
139. Xu, Y. Strong and ductile poly(vinyl alcohol)/graphene oxide composite films with a layered structure / Y.Xu, W.Hong, H.Bai, C.Li, G.Shi // Carbon. – 2009. – V. 47. - № 15. – P. 3538-3543.
140. Ризванова, П.Г. Применение микромеханических моделей для описания упругости дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитов / П.Г.Ризванова, Г.М.Магомедов, Г.В.Козлов // Материалы XIV Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения». – Нальчик: Изд-во «Принт-центр», 2018. – С. 180-183.
141. Козлов, Г.В. Агрегация дисперсного нанонаполнителя в полимерных нанокомпозитах: описание в рамках модели необратимой агрегации / Г.В.Козлов, В.Н.Шогенов // Нанотехнологии: наука и производство. – 2011. - № 6. – С. 45-49.

142. Ризванова, П.Г. Размерный эффект усиления для дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитов / П.Г. Ризванова, Г.М.Магомедов, Г.В.Козлов // НБИ технологии. – 2018. – Т. 12. - № 4. – С. 23-28.
143. Aygubova, A.Ch. The elastic modulus of carbon nanotube aggregates in polymer nanocomposites / A.Ch.Aygubova, G.V.Kozlov, G.M. Magomedov, G.E. Zaikov // J. Characterization and Development of Novel Materials. – 2016. – V. 8. - № 3. – P. 227-233.
144. Микитаев, А.К. Зависимость степени усиления нанокомпозитов полиметилметакрилат/функционализированные углеродные нанотрубки от структуры нанонаполнителя / А.К.Микитаев, Г.В.Козлов // Физика и химия обработки материалов. – 2015. - № 4. – С. 65-69.
145. Ризванова, П.Г. Зависимость степени реализации упругих свойств нанонаполнителя от характеристик полимерной матрицы нанокомпозитов / 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. 75-80.