На правах рукописи

J.13

Маламатов Ахмед Харабиевич

СТРУКТУРА, СВОЙСТВА И МЕХАНИЗМЫ УСИЛЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

02.00.06 - высокомолекулярные соединения

Автореферат диссертации на соискание учёной степени доктора технических наук

НАЛЬЧИК 2006

Работа выполнена в Кабардино-Балкарском государственном университете им. Х.М. Бербекова.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор Заиков Геннадий Ефремович

доктор технических наук, профессор Маневич Леонид Исакович

доктор технических наук Данилова-Волковская Галина Михайловна

Ведущая организация:

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (г. Москва)

Защита состоится "<u>24</u> " <u>КОЗЕДе</u> 2006 г. в 10.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.076.09 при Кабардино-Балкарском государственном университете им. Х.М. Бербекова по адресу: 360004, КБР, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова.

Автореферат разослан "20" октября 2006 г.

Ученый секретарь диссертационного совета, Борукаев Т.А. доктор химических наук, профессор

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. К наноматериалам относятся материалы, содержащие структурные элементы, которые хотя бы в одном измерении не превышают 100 нм, и обладающие качественно новыми свойствами, функциональными и эксплуатационными характеристиками. Новейшие нанотехнологии наряду с компьютерно-информационными технологиями и биотехнологиями являются фундаментом научнотехнического развития в XXI веке, сравнимой и даже превосходящей по своим масштабам с преобразованиями в технике и обществе, вызванными крупнейшими научными открытиями XX века. Полимерные нанокомпозиты в полной мере отвечают этим требованиям и в настоящее время начинается их широкое применение в различных областях техники, например, автомобилестроении. Тем не менее, теоретические аспекты структуры и зависящих от ее состояния свойств этих наноматериалов разработаны гораздо слабее, чем практические аспекты их получения. Применение новейших физических концепций для исследования структуры и свойств этих структурно-сложных полимерных материалов позволит разработать как оптимальные технологии их получения, так и определить предельно достижимые свойства этих нанокомпозитов.

Цель настоящей работы заключается в теоретическом исследовании структуры и свойств трех классов полимерных нанокомпозитов, позволяющем получить количественные соотношения между ними. Для достижения этой цели использованы современные физические концепции – синергетика твердого тела, фрактальный анализ, кластерная модель структуры аморфного состояния полимеров, теория перколяции. Для подтверждения теоретически полученных результатов были задействованы современные экспериментальные методы – компьютерное моделирование, электронная микроскопия, рентгеноструктурный анализ, ИК-спектроскопия, анализ ТГА, ДСК и др. В качестве базовых объектов для исследования выбраны три класса полимерных нанокомпозитов: нанокомпозиты с микродобавками

высокодисперсных наночастиц, ранее не исследовавшиеся полимерполимерные нанокомпозиты и нанокомпозиты, наполненные слоевым силикатом (органоглина). Поставленная цель обусловила необходимость комплексного решения следующих задач:

 определение фундаментальных принципов усиления полимерных нанокомпозитов;

количественное описание структуры полимерной матрицы;

 исследование взаимодействия полимерной матрицы и поверхности частиц нанонаполнителя;

 исследование механизмов формирования структуры полимерной матрицы и межфазных слоев;

 применение принципов синергетики для описания структуры нанокомпозитов;

разработка модели усиления полимерных нанокомпозитов;

 количественное описание деформационно-прочностных свойств исследуемых материалов;

 трактовка термических свойств нанокомпозитов в рамках концепции аномальной диффузии;

компьютерное моделирование структуры межфазных областей в нанокомпозитах.

Научная новизна. Установлено, что основным отличием полимерных нанокомпозитов от таких же композитов с наполнителем микронных размеров является формирование структуры полимерной матрицы в евклидовом пространстве для первых и во фрактальном – для вторых. Это различие определяет различие механизмов усиления: для первых оно реализуется за счет формирования межфазных областей, что является принципиально новым механизмом усиления, для вторых – за счет видоизменения ("возмущения") структуры полимерной матрицы.

Показано, что определяющую роль в усилении полимеров наночастицами играют межфазные явления, а именно, площадь контакта полимер-наполнитель, где реализуются указанные явления и формируются межфазные области. Также не менее важную роль играют молекулярные характеристики полимерной матрицы, определяющие ее способность к формированию межфазных областей.

Предложена синергетическая модель формирования структуры нанокомпозитов, устанавливающая взаимосвязь молекулярных характеристик и параметров надсегментальной структуры полимеров.

С помощью рентгеноструктурного анализа исследованы фрактальные свойства высокодисперсных частиц и получена их размерная зависимость.

Предложена фрактальная модель формирования межфазного слоя, использующая представления процессов необратимой агрегации.

Рассмотрена математическая модель вязкости расплава полимерных нанокомпозитов в рамках фрактального анализа.

Дана теоретическая трактовка вариации термических свойств нанокомпозитов, использующая представления аномальной диффузии.

Практическое значение работы. Основным практическим результатом работы является получение полимерных материалов, в которых небольшие количества добавок (нанонаполнителя) приводят к существенному улучшению функциональных и эксплуатационных свойств. При этом каждый из исследованных классов нанокомпозитов имеет характерный для него комплекс улучшенных свойств, а именно:

 – нанокомпозиты с микродобавками высокодисперсных частиц не показали увеличения модуля упругости, но обладают существенно увеличенной пластичностью, сниженной на порядок газопроницаемостью и повышенной на порядок стойкостью к растрескиванию в активных средах;

 полимер-полимерные нанокомпозиты обнаружили уникальное свойство: антибатное изменение модуля упругости и вязкости расплава, а также повышение предела текучести, снижение газопроницаемости и улучшение термических свойств;

 – нанокомпозиты, наполненные слоевым силикатом, при содержании последнего 5 вес. % показали увеличение модуля упругости в 2,5 раза и предела текучести – в 1,7 раза.

Таким образом, каждый из указанных классов нанокомпозитов может найти практическое применение в тех областях техники, где требуется улучшение указанных выше свойств.

Реализация результатов работы. Разработанные в рамках настоящего исследования нанокомпозиты на основе полиэтилена высокой плотности с добавками высокодисперсной смеси Fe/FeO внедрены в производство кабелей для сигнализации и блокировки и телефонных кабелей с полиэтиленовой изоляцией в пластмассовой оболочке на предприятии ЗАО "Кавказкабель" (г. Прохладный, КБР), и при изготовлении теплогенератора трансзвукового на предприятии ООО "Олеум" (г. Ростов-на-Дону).

Выпущена опытная партия разработанного нанокомпозитного полимерного материала с повышенными теплостойкостью и перерабатываемостью для производства кабельной изоляции в условиях производства ЗАО "Кавказкабель" и ЗАО "Кабельный завод. Кавказкабель ТМ".

На защиту выносятся следующие основные положения:

 – развиваемое совокупностью полученных автором результатов новое научное направление в исследовании структуры и свойств наноматериалов;

 принципиально новая модель усиления полимерных нанокомпозитов;

 новый класс полимерных нанокомпозитов – полимер-полимерные нанокомпозиты;

 компьютерное моделирование структуры межфазных слоев в нанокомпозитах, наполненных слоевым силикатом;

 – синергетическая модель структуры нанокомпозитов, устанавливающая взаимосвязь молекулярных характеристик и параметров надсегментальной структуры полимерной матрицы;

 моделирование текучести нанокомпозитов в рамках теории дробных производных;

 – фрактальная модель кристаллизации нанокомпозитов с аморфно-кристаллической матрицей;

 модель термических свойств нанокомпозитов в рамках концепции аномальной диффузии;

 фрактальная модель стойкости полимерных материалов к растрескиванию в активных средах.

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

Апробация работы. Результаты диссертации доложены:

– на Международных конференциях и симпозиумах "Композиционные строительные материалы. Теория и практика" (г. Пенза, 2005, 2006 гг.); "Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах" (г. Сочи, 2005 г.), "Упорядочения в металлах и сплавах" (г. Ростов-на-Дону, 2006 г.); "Фракталы и прикладная синергетика" (г. Москва, 2005 г.); "Проблемы исследования и проектирования машин" (г. Пенза, 2005 г.); "Research and Development in Mechanical Industy" (Zlatibor, Serbia and Montenegro, 2005); "International Conference of Polymer Materials" (Мехісо, Мехісо, 2006);

- на Всероссийских конференциях: "Полимерные материалы в машиностроении" (г. Устинов, 1986); "Новые полимерные композиционные материалы" (г. Нальчик, 2005 г.); "Новые химические технологии: производство и применение " (г. Пенза, 2005 г.); "Защитные покрытия в машиностроении и приборостроении" (г. Пенза, 2006 г.);

- на региональных и республиканских конференциях: "І областное совещание по физической и органической химии с участием вузов Северного Кавказа" (г. Ростов-на-Дону, 1989 г.); "Научно-техническая конференция по естественным наукам" (г. Нальчик, 1992); "Актуальные проблемы химии, биологии и экологии в Кабардино-Балкарии" (г. Нальчик, 1997 г.).

Публикации. Основные результаты исследований изложены в 59 публикациях и обобщены в монографии "Механизмы упрочнения полимерных нанокомпозитов".

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, четырех глав собственных исследований, изложенных на 296 страницах, включая 127 рисунков, 7 таблиц и списка цитируемой литературы из 313 наименований, приложений.

Во введении рассмотрена актуальность работы, сформулированы – ее цель и основные задачи исследования.

В первой главе приведен критический обзор отечественной и зарубежной литературы, отражающей современное состояние исследований структуры и свойств нанокомпозитов, а также даны теоретические основы концепций локального порядка, синергетики, фрактального анализа и аномальной диффузии.

Во второй главе, рассматриваются объекты исследований, экспериментальные методы и методики расчета.

В качестве объектов исследования выбраны три класса нано-композитов:

 нанокомпозиты на основе полиэтилена высокой плотности (ПЭВП), наполненные микродобавками высокодисперсной смеси Fe/FeO в количествах 0,01 ÷ 1,0 вес %;

2) напокомпозиты на основе ПЭВП, наполненные диановым эпоксиполимером ЭД-20, сшитым полиэтиленполиамином. Указанные композиции можно рассматривать как полимерные нанокомпозиты в силу двух причин: во-первых, размеры частиц эпоксиполимера составляют величину порядка нанометра и, во-вторых, модуль упругости сшитого эпоксиполимера (ЭП) существенно выше соответствующего показателя для расстеклованной аморфной фазы ПЭВП, где концентрируется ЭП;

3) нанокомпозиты на основе изотактического полипропилена (ПП), наполненные слоевым силикатом Na⁺-монтмориллонитом. В качестве модификаторов нанонаполнителя использовали: диоктадецилдиметиламмоний бромид (ДОДАБ) плюс блок-сополимер полиэтиленоксидполиэтилен (ПЭО-ПЭ) (условное обозначение нанокомпозита ПП-ПГ-1); ПЭО-ПЭ (ПП-ПГ-2); ДОДАБ плюс ПЭО-ПЭ с изобутиленом (ПП-ПГ-3); ПЭО-ПЭ плюс полиизобутилен (ПП-ПГ-4).

Использованные в данной работе экспериментальные методы можно условно разделить на две группы. К первой группе относятся ме-

тодики, позволяющие идентифицировать (прямо или косвенно) структурные характеристики полимеров. К этой группе следует отнести измерения плотности, рентгеноструктурный анализ, электронную микроскопию, ИК-спектроскопию, компьютерное моделирование. Ко второй группе относятся непосредственно методы определения тех или иных свойств нанокомпозитов. К таковым относятся механические испытания, как квазистатические, так и ударные, измерения газопроницаемости, термогравиметрический анализ, измерения показателя текучести расплава и стойкости к растрескиванию под напряжением в активных средах.

В конце главы приведены способы расчета деформационнопрочностных характеристик и степени кристалличности полимеров, а также дан анализ погрешностей измерения и статистическая обработка данных.

В третьей главе рассмотрены структура и свойства нанокомпозитов ПЭВП+Fe/FeO (ПЭВП+Z), где цифра перед Z указывает содержание Z в вес. %. Высокодисперсное железо (смесь Fe/FeO) в форме наночастиц является сильным модификатором и нецепным ингибитором термооксилительной деструкции для полиэтиленов. При этом существенную роль играет размер частиц Z – более мелкие частицы (суперпарамагнитные домены) являются сильным модификатором структуры полиэтилена, а более крупные – эффективным нецепным ингибитором. Исходя из этого, было выполнено рентгеноструктурное исследование частиц Z методом малоуглового рассеяния (МУРР) для двухфазных систем. Зависимость интенсивности рассеяния МУРРІ от волнового вектора k определяется следующей степенной функцией:

$$I(k) \sim k^{-\alpha}, \qquad (1)$$

где показатель α характеризует тип рассеивающего объекта. При $0 \le \alpha \le 3$ рассеивающим объектом является массовый (объемный) фрактал, при $3 \le \alpha \le 4$ – поверхностный фрактал (объект с фрактальной поверхностью). Из теории следует, что фрактальная размерность массового фрактала определяется как $D_m = \alpha$, поверхностного – $D_s = 6 - \alpha$.

На рис. 1 приведены зависимости I (k) в двойных логарифмических координатах, соответствующие (1). В случае линейности этих графиков появляется возможность определить показатель α . Как следует из данных рис. 1, начальный участок зависимостей I (k) (k=-5,0 ÷ -3,2 Å⁻¹), который характеризует МУРР на крупных рассеивателях, линеен и имеет отрицательный наклон только для ПЭВП + 1,0Z. Это означает отсутствие в исходном ПЭВП и ПЭВП + 0,05Z крупных рассеивающих объектов. Величина α для ПЭВП + 1,0Z равна – 0,70, что исключает применение условия $\alpha = D_m$. Величина $D_m = 0,7$ означает объект, представляющий среднее между точкой и линией, что не согласуется с объемной частицей Z. Поэтому следует использовать соотношение для размытого рассеяния:

$$\widetilde{I}(k) \sim k^{1-D_m}, \qquad (2)$$

где $\tilde{I}(k)$ – размытая интенсивность, измеренная коллимационной системой с бесконечной длиной. Для определенных геометрий щели, как в камере Кратки, можно использовать допущение бесконечной длины.



Рис. 1. Зависимости интенсивности МУРР I от величины вектора рассеяния k в двойных логарифмических координатах для ПЭВП (1), ПЭВП + 0,05 Z (2) и ПЭВП + 1,0Z (3)

В этом случае для крупных частиц получим $D_m = 1,70$, что соответствует агрегатам частиц Z, полученным механизмом агрегации кластер-кластер. Данные электронной микроскопии показали, что внешний вид крупных частиц Z согласуется с этим определением.

Для интервала мелких частиц (k = - 3,2 ÷ 2,2 Å⁻¹) получим α = 3 для нанокомпозитов ПЭВП+Z и $\alpha \approx 2,6$ для исходного ПЭВП. Это означает, что мелкие частицы являются евклидовыми объектами и это наблюдение подтверждает их чисто сферическая форма с гладкой поверхностью. Структура исходного ПЭВП является фрактальным объектом с D_m ≈ 2,6 и интервалом самоподобия ~ 10 ÷ 30 Å. Определенный по данным рис. 1 интервал самоподобия крупных агрегированных частиц Z составляет 25 ÷ 150 Å.

Зависимость мощности рассеяния lk^2 от k для нанокомпозитов ПЭВП+Z показала, что вклад крупных (минимальные углы) и ультрамалых (максимальные углы) частиц незначителен. Основное рассеяние происходит на частицах Z радиусом ~ 37 нм. Как и следовало ожидать, крупных частиц больше в нанокомпозите ПЭВП + 1,0Z, а мелких – в ПЭВП + 0,05 Z.

Как известно, структура полимеров и в аморфном, и в кристаллическом состояниях является диссипативной системой. Это структура может подвергаться эволюции (самоорганизации), когда ее параметры превышают некоторые критические значения. Первоначально устойчивая диссипативная структура в процессе эволюции системы, достигая порога неустойчивости, начинает осциллировать, а возникающие в ней флуктуации приводят к самоорганизации новой, более устойчивой на данном иерархическом уровне диссипативной структуры.

Как известно, введение Z в ПЭВП приводит к образованию узлов макромолекулярных зацеплений (кластеров), обусловленных сильным магнитным взаимодействием ПЭВП-Z. Эти узлы представляют собой новые структурные единицы по сравнению с исходным ПЭВП и их появление приводит к существенным структурным перестройкам и значи-

тельным изменениям свойств нанокомпозитов ПЭВП+Z. В настоящей работе эти перестройки описаны в рамках синергетики.

Изменение плотности кластерной сетки зацеплений приводит к вариации молекулярной подвижности участка цепи между кластерами, степень которой может быть описана фрактальной размерностью D этого участка:

$$D = \frac{\ln n_{cr}}{\ln \ell_{cr}},$$
 (3)

где n_{ст} – число статистических сегментов на участке цепи между кластерами, ℓ_{ct} – длина статистического сегмента, определяемая из уравнения:

$$\ell_{\rm cr} = \ell_{\rm o} C_{\infty}, \tag{4}$$

где ℓ_o – длина скелетной связи основной цепи, C_{∞} – характеристическое отношение, которое является показателем статистической гибкости полимерной цепи, а теоретическую величину фрактальной размерности структуры d_f^{T} можно рассчитать с помощью уравнения:

$$D = \frac{\ln n_{cr}}{\ln(4 - d_f^{T}) - \ln(3 - d_f^{T})}.$$
(5)

Отметим, что уравнение (5) определяет взаимосвязь изменений молекулярных характеристик (D), обусловленных введением Z или формированием новых структурных элементов, и надсегментальной структуры (d_f^T).

На рис. 2 приведено сравнение экспериментальной фрактальной размерности d_f и d_f^T для нанокомпозитов ПЭВП+Z. Как можно видеть, получено хорошее соответствие этих структурных параметров. Это означает, что формирование надсегментальной структуры аморфных областей ПЭВП контролируется молекулярными характеристиками полимера, а именно C_{∞} и D.



уравнению (5) d_f^T и полученной экспериментально d_f фрактальной размерности структуры от содержания Z C_Z для нанокомпозитов ПЭВП+Z

Обращает на себя внимание примерно синусондальная форма зависимостей d_f или d_f^T от содержания Z C_Z, которая типична для синергетических систем. Для таких зависимостей было установлено общее условие, при котором происходит переход от упорядоченного и периодического поведения к хаотическому:

$$\lambda_{\rm HCX} - \lambda_{\rm n} = \delta^{-n}, \qquad (6)$$

где $\lambda_{\text{исх}}$ и λ_n – исходное значение управляющего параметра и его величина, при которой период удваивается в n раз, соответственно, δ – постоянная Фейгенбаума, равная 4,669.

Полагая $\lambda = D$, получим разность максимального и минимального значения этого параметра ~ 0,234, что хорошо согласуется с величиной $\delta^{-1} = 0,214$ согласно уравнению (6). Таким образом, число удвоений периода n = 1, что соответствует форме графиков рис. 2.

Кристаллические области в полимерах также являются диссипативными структурами и поэтому их поведение должно подчиняться законам синергетики и зависеть от вновь формируемых элементов

структуры. Поэтому степень кристалличности К связана с величиной характеристического отношения С_т следующим уравнением:

$$K = AC_{\infty}^{1/3}, \tag{7}$$

где А – константа, равная 0,40.

• • • • • • •

Сравнение экспериментальных и рассчитанных согласно (7) величин К показало их хорошее соответствие. Следовательно, формирование новых элементов структуры (узлов зацеплений ПЭВП-Z) приводит к изменению диссипативных структур как в аморфной, так и кристаллической фазах, что можно корректно описать в рамках синергетики.

Вязкость расплава нанокомпозитов ПЭВП может быть описана в рамках фрактального анализа. Было показано, что фрикционные свойства фрактальных кластеров могут значительно отличаться от обычных результатов для компактных структур. В свою очередь, структуру полимерного расплава можно представить как набор макромолекулярных клубков, являющихся фрактальными объектами. Ранее были получены результаты для коэффициента поступательного трения f (N) кластеров из N частиц в трехмерном евклидовом пространстве, рассчитанного согласно теории Кирквуда-Риземана при наличии гидродинамического взаимодействия между частицами кластера. Фундаментальным уравнением этой теории является следующее:

$$\vec{F}_{i} + \zeta_{o} \sum_{\substack{j=1\\i\neq i}}^{N} \vec{T}_{ij} \cdot \vec{F}_{j} = \zeta_{o} \vec{U}_{i}, \quad i = 1, ..., N,$$
(8)

где $\vec{F_i}$ – сила, действующая на i-ю частицу в растворителе, ζ_0 – коэффициент трения каждой частицы кластера, $\overrightarrow{U_i}$ – скорость растворителя у і-й частицы. В уравнении (8) $\overrightarrow{T_{ij}}$ является тензором гидродинамического взаимодействия.

В пределе несвободного стока, где гидродинамическое взаимодействие будет исключать растворитель из внутренней части кластеров, можно перейти к выражению для полимерного расплава, которое имеет вид:

$$\ln[f(N)] = \ln c + \beta \ln N, \qquad (9)$$

где N – число частиц в кластере.

and the second

Для нанокомпозитов ПЭВП+Z вязкость расплава определяется как обратная величина показателя текучести расплава (ПТР), а коэффициент с рассчитывается так:

$$\mathbf{c} = \left(\mathbf{a}\rho^{1/\Delta \mathbf{f}}\right)^{-1} \mathbf{a} \tag{10}$$

где а – радиус частицы составляющей кластер, ρ – плотность, Δ_f – фрактальная размерность макромолекулярного клубка в расплаве, принимаемая равной d_f. Величина ρ определяется согласно соотношению:

$$u_{\rm res} = \rho \sim R_{\rm e}^{\Delta} f_{\rm em}^{-3}, \quad \text{seen} \qquad (11)$$

где раднус инерции клубка R_g связан со степенью полимеризации N соотношением:

$$R_g \sim N^{1/\Delta_f} \,. \tag{12}$$

Параметр β в уравнении (9) определен как $1/\Delta_f$.

Сравнение экспериментальных (ПТР⁻¹) и рассчитанных согласно уравнениям (9) ÷ (12) как f (N) вязкостей расплава нанокомпозитов ПЭВП+Z показало их хорошее соответствие. Таким образом, вязкость полимерного расплава растет по мере снижения Δ_f или увеличения размеров клубка R_g .

Термин "растрескивание при одновременном действии напряжения и окружающей среды" был введен для описания хрупкого разрушения полимеров (в основном полиэтиленов), находящихся в напряженном состоянии, в присутствии подвижных полярных жидкостей. Было показано, что в конечном счете за прочность материала при этом виде разрушения ответственна наиболее слабая аморфная фаза аморфно-кристаллического полимера. Это позволяет связать происходящие при растрескивании явления с диффузией полярной жидкости в аморфные области.

В случае нанокомпозитов ПЭВП+Z наблюдается сильный экстремальный рост стойкости к растрескиванию, выраженной временем до разрушения 50 % образцов τ_{50} (табл. 1). Для теоретического прогнозирования параметра τ_{50} в настоящей работе сделано два основных допущения. Во-первых, предполагается, что разрушение образцов происходит тогда, когда активная среда в процессе диффузии достигает их медианной плоскости. Это допущение основано на анализе процесса растрескивания под напряжением. Тогда теоретическое значение τ_{50} (τ_{50}^{τ}) дается основным уравнением стационарной диффузии:

$$\tau_{50}^{\rm T} = \frac{\ell^2}{6{\rm D}},\tag{13}$$

где ℓ – половина толщины образца, равная в данном случае 2 мм, D – коэффициент диффузии активной среды в ПЭВП.

Таблица 1

Характеристики процесса диффузии активной среды	
для нанокомпозитов ПЭВП+Z	

Нанокомпозит	D _f	d _h ,Å	D·10 ⁸ , см ² /с	. т ₅₀ , час	τ ₅₀ , час
ПЭВП	5,17	8,65	4,76	10 (норматив)	38,6
ПЭВП + 0,01Z	5,00	8,56	4,11	36	44,1
ПЭВП + 0,05Z	4,33	6,65	0,69	250	268
ПЭВП + 0,10Z	5,00	8,56	4,11	38	44,1
ПЭВП + 0,15Z	5,17	8,65	4,76	37	38,6
ПЭВП + 1,0Z	5,17	8,65	4,76	39	38,6

Второе допущение состоит в том, что рассматривается диффузия кластеров молекул воды без учета молекул активной среды (20 %-й водный раствор ОП-7). По существу, это означает, что в кластере молекул H₂O предполагается замена одной из этих молекул на молекулу ОП-7. Кластеризация молекул воды при взаимодействии с полимерами является хорошо известным фактом. Оценки показали, что в этом случае кластер состоит из трех молекул H₂O, что позволяет рассчитать наибольший размер кластера $d_{M} \approx 7.8$ Å с учетом того, что диаметр молекулы воды равен 3,08 Å.

Для расчета коэффициента диффузии D использована фрактальная модель процессов переноса, согласно которой величина D равна:

$$D = D'_{o} f_{c} (d_{h} / d_{M})^{2(D_{n} - d_{s})/d_{s}}, \qquad (14)$$

где D'₀ – универсальная константа, равная 3,7 · 10⁻⁷ см²/с, f_c – относительный свободный объем, d_h – диаметр микрополости этого объема, D_n – размерность структуры полимера, контролирующая процесс переноса, d_s – спектральная размерность, принимаемая для линейного ПЭВП равной 1,0.

Выбор размерности D_n зависит от величины отношения d_h/d_M . При $d_M < 0,6d_h$ взаимодействие молекул, диффузанта со стенками микрополостей свободного объема невелико и процесс переноса контролируется фрактальной размерностью структуры d_f (структурный перенос). При $d_M \ge 0,6d_h$ на процессы переноса сильное влияние оказывает взаимодействие молекул диффузанта со стенками микрополости свободного объема, которые представляют собой поверхность полимерных макромолекул с размерностью $D_f (D_f - размерность облас$ тей локализации избыточной энергии). В этом случае принимается $<math>D_n = D_f$ (молекулярный перенос).

Величины $D_f u d_n$ для исследуемых нанокомпозитов ПЭВП+Z приведены в табл. 1. Определенные согласно кинетической теории флуктуационного свободного объема значения d_h можно сравнить с соответствующими экспериментальными данными, полученными методом аннигиляции позитронов. Для ПЭВП при T = 323 К экспериментальная величина $d_h \approx 6,8$ Å, что достаточно хорошо согласуется с данными табл. 1.

Сравнение экспериментальной τ_{50} и рассчитанной согласно уравнениям (13) и (14) τ_{50}^{T} значений стойкости к растрескиванию приведено в табл. 1. Как можно видеть, получено хорошее соответствие теории и эксперимента – среднее расхождение τ_{50} и τ_{50}^{T} составляет ~ 9 %. Учитывая статистический характер испытаний на растрескивание в активных средах, можно сказать, что это расхождение не превышает экспериментальной погрешности. Важно отметить, что при расчете τ_{50}^{T} не использовались эмпирические подгоночные константы, а экстремальное изменение τ_{50} полностью объясняется структурными изменениями обусловленными введением Z и характеризуемыми размерностью D_f. Кроме того, соответствие теории и эксперимента, подтверждает корректность сделанных выше допущений.

В четвертой главе рассмотрен новый класс полимерных нанокомпозитов – полимер-полимерные нанокомпозиты, обладающие рядом интересных свойств. Так, при содержании эпоксиполимера (ЭП) $C_{3n} = 2,5 \div 3,0$ вес. % наблюдается максимум модуля упругости Е при температуре испытаний 293 К, причем увеличение составляет более чем 1,3 раза по сравнению с исходным ПЭВП. Этот максимум Е твердофазного нанокомпозита ПЭВП-ЭП сопровождается экстремальным ростом ПТР почти в 3 раза по сравнению с исходным ПЭВП, т.е., существенным улучшением перерабатываемости нанокомпозитов ПЭВП-ЭП. Таким образом, ЭП является пластификатором в расплаве и антипластификатором в твердофазном состоянии нанокомпозитов ПЭВП-ЭП.

Рассмотрим теоретическую трактовку указанных эффектов. Ранее было получено скейлинговое соотношение для определения вязкости полимерного расплава η_о при нулевом сдвиге:

$$\eta_{o} \sim \frac{\overline{M}_{w}^{3}}{M_{3}^{2}},$$
(15)

где \overline{M}_w – средневесовая молекулярная масса, M_3 – молекулярная масса участка цепи между точками ее топологической фиксации (узлами химической сшивки, кластерами, макромолекулярными "захлестами" т.д.).

Как отмечалось выше, структуру полимерного расплава можно охарактеризовать фрактальной размерностью Δ_f макромолекулярного клубка. Тогда число (плотность) точек фиксации цепи в расплаве, принимается равным число пересечений макромолекулярных клубков N, которое определяется следующим соотношением

$$N \sim R_g^{(\Delta_{f_1} + \Delta_{f_2} - d)}$$
, (16)

где Δ_{f_1} и Δ_{f_2} – фрактальные размерности взаимодействующих макромолекулярных клубков, образующих зацепления (в дальнейшем полагаем $\Delta_{f_1} = \Delta_{f_2} = \Delta_f$), d – размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в нашем случае d = 3).

Величина N масштабируется с M₃ согласно следующему соотношению:

$$M_{s} \sim \frac{\rho N_{A}}{N}, \qquad (17)$$

где р – плотность полимера, N_A – число Авогадро.

Расчет величины η_0 согласно соотношениям (15) ÷ (17) (в относительных единицах) показал, что она изменяется примерно пропорционально обратной величине ПТР и эмпирическая корреляция этих параметров имеет вид:

$$\Pi TP = 7,0(\eta_0)^{-1},$$
 (18)

где ПТР дается в дг/мин.

На рис. 3. приведено сравнение экспериментальных и рассчитанных согласно уравнению (18) величин ПТР как функции содержания ЭП С_{эп} в исследуемых нанокомпозитах. Как можно видеть, предложенная фрактальная модель дает хорошее соответствие с экспериментальными данными.



Рис. 3. Зависимость показателя текучести расплава ПТР от содержания ЭП С_{эп} для нанокомпозитов ПЭВП-ЭП. 1 – экспериментальные данные; 2 – расчет по уравнению (18); . 3 – расчет по уравнению (21)

Однако, указанная модель не объясняет причин экстремального снижения вязкости расплава нанокомпозитов ПЭВП-ЭП. Поэтому для объяснения указанного эффекта была использована еще одна трактовка. Как известно, экстремальное изменение свойств смесей в случае их взаимодействия (как химического, так и физического) реализуется при эквимольном содержании компонентов. Поскольку для рассматриваемых нанокомпозитов экстремум достигается при 2,5 ÷ 3,0 вес. % ЭП, то это означает, что с ЭП взаимодействует не вся матрица ПЭВП, а только ес часть составляющая 5 ÷ 6 вес. % ПЭВП. В этом случае для оценки η_0 (в дальнейшем обозначаемой как η'_0) можно использовать соотношение, применяемое для описания кинетики химической реакции двух композитов.

$$V_{B3} \sim [\Pi \ni B\Pi] [\ni \Pi] \eta'_0 t^{(1-\Delta_f)/2},$$
 (19)

где V_{вз} – скорость взаимодействия ПЭВП и ЭП, [ПЭВП] и [ЭП] – концентрация взаимодействующих частей ПЭВП и ЭП, соответственно, принимаемая суммарно равной 12 вес. %, t – продолжительность взаимодействия.

Полагая величины V_{B3} , t и Δ_f постоянными (вариация Δ_f составляет 2,606 ÷ 2,686), можно оценить величину η'_0 в относительных единицах из соотношения(19):

$$\eta'_{o} \sim \frac{\text{const}}{[\Pi \ni B\Pi][\ni \Pi]},$$
 (20)

где значения [ПЭВП] и [ЭП] даются в вес. %, а постоянная в числителе правой части соотношения может быть найдена методом совмещения.

Оценки показали, что взаимосвязь ПТР и η'о может быть выражена следующим эмпирическим уравнением:

 $\Pi TP = 0,078 (\eta'_{0})^{-1} = 0,078 [\Pi \Im B\Pi] [\Im \Pi], \qquad (21)$

где ПТР вновь дается в дг/мин.

Сравнение экспериментальных и рассчитанных согласно уравнению (21) величин ПТР также приведено на рис. 3, из данных которого следует хорошее соответствие теории и эксперимента.

Далее рассмотрим изменение модуля упругости Е для нанокомпозитов ПЭВП-ЭП. Одновременно с экстремальным ростом Е по мере повышения C_{3n} происходит линейное снижение стелени кристалличности К от 0,68 для исходного ПЭВП до 0,46 при $C_{3n} = 5$ вес. %. В настоящее время принято считать, что уменьшение К должно сопровождаться снижением Е, поэтому указанное экстремальное увеличение Е нельзя объяснить в рамках существующих концепций.

Ранее было показано, что величина Е для фрактальных объектов и, следовательно для нанокомпозитов ПЭВП-ЭП, дается следующим перколяционным соотношением:

$$E \sim (p - p_c)^B, \qquad (22)$$

где р — доля твердотельной компоненты, p_c — порог перколяции ($p_c = 0,34$), а показатель В определяется из уравнения:

$$\frac{B}{v} = d - 1, \qquad (23)$$

где v – индекс корреляционной длины.

Как известно, кластерная структура полимеров представляет собой перколяционную систему, для которой в качестве р следует принять сумму (К + $\phi_{\kappa n}$), где $\phi_{\kappa n}$ – относительная доля областей локального порядка (кластеров). В свою очередь, для такой системы можно записать:

$$\frac{R_{K\pi}}{\ell_{cr}} \sim \left[(K + \varphi_{K\pi}) - 0.34 \right]^{-\nu},$$
 (24)

где R_{кл} – расстояние между кластерами.

Сочетание уравнений (22) \div (24) позволяет получить окончательное выражение для определения теоретической величины $E(E^{T})$:

$$E^{T} = 4,17[(K + \varphi_{\kappa\pi}) - 0,34]^{(d-1)\nu}, \Gamma\Pi a.$$
(25)

На рис. 4 приведено сравнение полученных экспериментально (точки) и рассчитанных согласно уравнению (25) (сплошная кривая) зависимостей модуля упругости Е от С_{эп} для нанокомпозитов ПЭВП-ЭП. Как можно видеть, это сравнение демонстрирует хорошее соответствие теории и эксперимента (среднее расхождение 5,2 %), подтверждающее корректность предложенной трактовки.



Рис. 4. Зависимости модуля упругости Е, определенного экспериментально (1) и рассчитанного согласно уравнению (25) от содержания эпоксиполимера С_{эп} для нанокомпозитов ПЭВП-ЭП

Рассмотрим изменение механизма кристаллизации для нанокомпозитов ПЭВП-ЭП по сравнению с исходным ПЭВП, которые определяют снижение величины К по мере увеличения С_{эп}. Кинстика кристаллизации полимеров часто описывается с помощью уравнения Колмогорова-Аврами, полученным для низкомолекулярных веществ:

$$K_t = 1 - e^{-Z_{\kappa}t^n}$$
, (26)

где K_t - степень кристалличности в момент t, Z_к - константа скорости кристаллизации, n - показатель, характеризующий тип зародышеобразования и вид растущих структур. Он может изменяться в интервале 1 ÷ 4. Ранее было показано, что показатель Колмогорова-Аврами п линейно увеличивается по мере роста фрактальной размерности D участка цепи между кластерами, характеризующей уровень молекулярной подвижности для полимера. Рассчитать величину D можно из уравнения (5). Расчет согласно этому уравнению показал, что величина D уменьшается от 1,56 до 1,19 по мере увеличения C_{эп} в интервале 0 ÷ 5 вес. %. Согласно калибровочному графику n(D), это соответствует снижению n от 2 до 1. Таким образом, введение ЭП в ПЭВП приводит к изменению механизма кристаллизации, поскольку n = 2 означает либо двухмерный рост кристаллов, либо трехмерный рост фибрилл, a n = 1 предполагает одномерный рост кристаллов при атермическом зародышеобразовании (одновременном начале роста всех кристаллов). Далее, полагая $Z_{\kappa} = 2,08 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ и t = 180 с, можно рассчитать величину К теоретически и сравнить ее с экспериментальными данными, что сделано на рис. 5. Как можно видеть, предложенная модель достаточно точно описывает снижение К по мере роста С_{эп} как обусловленное уменьшение D и, следовательно, показателя Колмогорова-Аврами п. Еще одним методом расчета величины К является формула (7). Зависимость К(С_{эп}), рассчитанная согласно этой формуле, также показана на рис. 5 штриховой линией. Эта зависимость демонстрирует снижение К по мере роста Сэл гораздо более медленное, чем наблюдается экспериментально. Это означает, что для рассматриваемых нанокомпозитов величину К определяет не столько гибкость полимерной цепи, характеризуемая параметром C_{∞} , сколько вариация параметров механизмов зародышеобразования и кристаллизации, из которых наиболее важным является показатель n.



Рис. 5. Зависимости степени кристалличности К от содержания ЭП С_{эп} для нанокомпозитов ПЭВП-ЭП. Расчет:

1 – по уравнению (26); 2 – по уравнению (7);

3 – экспериментальные данные



Рис. 6. Зависимость константы скорости кристаллизации Z_к от показателя текучести расплава ПТР для нанокомпозитов ПЭВП-ЭП

Улучшить соответствие теоретических и экспериментальных данных, приведенных на рис. 5, можно использованием переменной Z_{κ} в уравнении (26). При этом было обнаружено увеличение Z_{κ} по мере роста вязкости расплава, характеризуемой уменьшением ПТР (рис. 6). Характерно, что при нулевой вязкости расплава Z = 0 и кристаллизация прекращается. Следовательно, кристаллизация протекает при пограничном состоянии структуры нанокомпозита – ее переходе от расплава к твердофазному состоянию. Поэтому на величину К влияют как характеристики формирующейся твердой фазы (размерность D), так и расплава (ПТР).

Было обнаружено, что для нанокомпозитов ПЭВП-ЭП наблюдается экстремальное снижение коэффициентов газопроницаемости по кислороду и азоту с минимумом при $C_{3\pi} \approx 3$ вес. %. Предполагается, что этот эффект обусловлен заполнением микрополостей свободного объема, через которые реализуется газоперенос в полимерах, частицами ЭП, что исключает указанные микрополости из процесса газопереноса и снижает тем самым величину Р. Этот вопрос был рассмотрен в рамках фрактальной модели процессов переноса, где величина Р определяется аналогично уравнению (14):

$$P = P_{o} f_{c} (d_{h} / d_{M})^{2(D_{f} - d_{s})/d_{s}}, \qquad (27)$$

где P_0 – константа, равная 1,35 · 10⁻¹⁴ (моль · м)/(м² · c · Па).

Используя экспериментальные значения коэффициентов газопроницаемости по кислороду P_{O_2} и азоту P_{N_2} , можно рассчитать величины d_h , зависимость которых от $C_{3\pi}$ приведена на рис. 7. Как и ожидалось, при $C_{3\pi} \approx 3$ вес. % наблюдается минимум d_h . Отметим, что небольшое (примерно на 8 %) уменьшение d_h вызывает двухкратное снижение P_{O_2} и P_{N_2} . Такое поведение объясняется степенной зависимостью в уравнении (27), где показатель $2(D_f - d_s)/d_s$ изменяется в пределах 5,08 ÷ 6,36.





для полиэтиленов высокой (4) и низкой (5) плотности Введение ЭП в ПЭВП приводит к уменьшению степени кристаличности К (рис. 5). Была предложена следующая форма зависимости объема микрополости свободного объема V_h от величины К:

$$V_{\rm h} = K^{-3} \left(\frac{T_{\rm nn} - T}{T_{\rm nn}} \right)^{-6/d_{\rm f}}, \qquad (28)$$

где Т_{пл} и Т – температуры плавления и испытаний, соответственно.

На рис. 7 также приведена зависимость d_h^{τ} (где d_h^{τ} рассчитана теоретически согласно полученным из уравнения (28) величинам V_h) от $C_{\mathfrak{sn}}$.

Кроме того, на рис. 7 горизонтальными штриховыми линиями указаны экспериментальные значения d_h по данным позитронной спектроскопии для полиэтиленов высокой (K = 0,71) и низкой (K = 0,45) плотности, которые достаточно хорошо согласуются с оценкой по уравнению (28). Как следует из данных рис. 7, наблюдается большое

снижение d_h для нанокомпозитов ПЭВП-ЭП по сравнению с гипотетическим полиэтиленом с K = 0,46. Как показали оценки по уравнению (27), отсутствие этого эффекта привело бы к увеличению P_{O_2} и P_{N_2} примерно на порядок по сравнению с исходным ПЭВП.

Ранее была показана мультифрактальность микрополостей свободного объема для твердофазного ПЭВП и тривиальная монофрактальность (c d_f =d) для расплава этого полимера. Были получены соответствующие диаграммы $f - \alpha$, где α – скейлинговый показатель, характеризующий концентрацию сингулярностей, f – размерность сингулярностей α , равная:

$$f = d_f - (d - 1).$$
 (29)

Также была получена зависимость df (dm), из которой следует рост df по мере увеличения d, или увеличения масштаба измерения. Это является типичным признаком мультифрактальности структуры твердофазного ПЭВП. Из графика df (dm) можно определить величину d_f, соответствующую минимальному значению d_h для нанокомпозитов ПЭВП-ЭП ($d_h = 4,4$ Å), которая равна 2,75. Тогда f = 0,75 согласно уравнению (29). Это означает, что в случае нанокомпозитов ПЭВП-ЭП все микрополости с d_b > 4,4 ÷ 4,9 Å "вырезаются" из мультифрактального спектра. Полученная таким образом мультифрактальная диаграмма f – α для нанокомпозита ПЭВП-ЭП с С_{эп} = 3 вес. % приведена на рис. 8. Как можно видеть, эта диаграмма мультифрактальна для $d_h \le 4,4$ Å и монофрактальна для $d_h > 4,4$ Å. Вероятность нахождения в ПЭВП микрополостей с d_b > 4,4 Å составляет 0,18. Это означает, что исключение из процессов газопереноса 18 % (по объему) наиболее крупных микрополостей свободного объема приводит к снижению коэффициента газопроницаемости примерно в 2 раза.



Рис. 8. Комбинированная мультифрактальная диаграмма f-α для нанокомпозита ПЭВП-ЭП с С_{эп} = 3 вес. %

Термические свойства нанокомпозитов ПЭВП-ЭП с добавкой 0,1 вес. % Z были исследованы с помощью термогравиметрического анализа (ТГА) и описаны в рамках концепции аномальной диффузии. Как известно, для такого вида диффузии на фрактальных объектах можно выделить два ее основных типа: медленная и быстрая диффузия. В основу такого деления положена зависимость смещения подвижного реагента S от времени t:

$$S \sim t^{\beta}$$
, (30)

где для классического случая $\beta = 1/2$, для медленной диффузии $\beta < 1/2$ и для быстрой — $\beta > 1/2$.

В рамках теории дробных производных была показана связь Δ_f и β , которая аналитически выражается так:

$$\beta = (\Delta_f - 1)/4$$
 (медленная диффузия) (31)

И

$$\beta = (\Delta_f - 1) / \Delta_f$$
 (быстрая диффузия) (32)

Структурной границей между указанными типами диффузии следует считать величину $\Delta_f = 2,5$ (2,0 $\leq \Delta_f < 3,0$): при $\Delta_f < 2,5$ (менее

компактные макромолекулярные клубки) реализуется быстрая диффузия оксиданта (кислорода), при $\Delta_f > 2,5$ – медленная.

Для теоретической оценки температуры 5 %-й потери массы образца Т_{5%} использовано следующее уравнение:

$$\Delta_{f} = c (T_{5\%} - T_{n\pi})^{\beta}, \qquad (33)$$

где с – константа (0,093 для быстрой и 0,305 – для медленной диффузии).

Уравнение (33) определяет три фактора, влияющих на термостойкость полимера: химическое строение (T_{nn}), структура расплава (Δ_f) и интенсивность диффузии оксиданта (β).

На рис. 9 приведены теоретические зависимости $T_{5\%}(C_{3\pi})$ для случаев медленной и быстрой диффузии оксиданта, а также экспериментальные значения $T_{5\%}$. Как видно, $T_{5\%}$ для исходного ПЭВП соответствует случаю медленной диффузии, а для нанокомпозитов ПЭВП-ЭП – быстрой диффузии. Этот переход обусловлен наличием в структуре нанокомпозитов частиц Z, которые являются ловушками для молекул оксиданта и прерывают их траекторию блуждания, вследствие чего нарушается связность структуры полимера и она разбивается на ряд "подструктур". Блуждание оксиданта допускается только в пределах такой "подструктуры".



Рис. 9. Зависимость температуры Т_{5%} от содержания ЭПС_{эп} для нанокомпозитов ПЭВП-ЭП. Расчет: 1 – медленная и 2 – быстрая диффузия; 3 – по уравнениям (33) и (34); 4 – экспериментальные данные Обращает на себя внимание тот факт, что экспериментальные значения $T_{5\%}$ превышают теоретические на величину $\Delta T_{5\%}$. Этот эффект также обусловлен наличием частиц Z и величина $\Delta T_{5\%}$ определяется так:

$$\Delta T_{5\%} = 90 C_Z^{1/2} \,. \tag{34}$$

Теоретическая оценка $\Delta T_{5\%}$ с учетом уравнения (34) дает хорошее соответствие с экспериментом (штриховая линия на рис. 9).

В пятой главе рассмотрены структура и свойства нанокомпозитов на основе ПП, наполненных органоглиной (Na⁺-монтмориллонитом). Для полимерных композитов было показано, что фрактальная размерность их структуры d_f определяется размерностью пространства D_{np} , в котором эта структура формируется. В свою очередь, величина D_{np} равна размерности каркаса частиц (агрегатов частиц) наполнителя D_{κ} , которая увеличивается по мере роста объемного содержания наполнителя $\phi_{\rm H}$. Для оценки D_к можно использовать следующую формулу:

$$\varphi'_{M\Phi} = \frac{D_{\kappa} + 2,55 \,d_o - 7,10}{4,18},\tag{35}$$

где $\phi'_{M\Phi}$ – приведенная, т.е., учитывающая величину ϕ_{H} , относительная доля межфазных областей.

Отметим, что размерность $D_{np} = D_{k}$ по своему физическому смыслу эквивалентна размерности решетки (фрактальной или евклидовой), на которой выполняется компьютерное моделирование разного рода процессов.

Используя уравнение (35), можно рассчитать величину $D_{np} = D_{\kappa}$. На рис. 10 приведена зависимость D_{np} от ϕ_{H} для нанокомпозитов на основе ПП. Как можно видеть, величина D_{np} не зависит от ϕ_{H} , как в случае полимерных микрокомпозитов, ее среднее значение равно 3,01 с симметричным отклонением от средней величины примерно ± 8 %. Таким обра-

зом, зависимость $D_{np}(\phi_H)$ демонстрирует, что структура полимерной матрицы нанокомпозитов ПП/Na⁺-монтмориллонит формируется в евклидовом пространстве с размерностью $D_{np} = d = 3$.



Рис. 10. Зависимость размерности пространства D_{ир} от объемной степени наполнения φ_н для нанокомпозитов ПП-ПГ-1 (1), ПП-ПГ-2 (2), ПП-ПГ-3 (3) и ПП-ПГ-4 (4)

Теперь рассмотрим влияние размерности D_{np} на степень упрочнения исследуемых нанокомпозитов, которую можно выразить как отношение модулей упругости нанокомпозита и матричного полимера E_{κ}/E_{M} . Величина E_{κ}/E_{M} для нанокомпозитов определяется из уравнения:

$$\frac{E_{\kappa}}{E_{M}} = 1 + 11(\phi_{H} + \phi_{M\phi})^{1.7}.$$
 (36)

Были рассчитаны величины $\phi_{M\phi}$ согласно уравнению (35) при условии $d_o = \text{const} = 2,0$ и пяти произвольно выбранных значениях $D_{np} = 2,0; 2,2; 2,5; 2,7$ и 3,0. Зависимости E_{κ}/E_{M} от ϕ_{H} для указанных величин D_{np} приведены на рис. 11 вместе с экспериментальными значениями степени упрочнения. Как следует из данных рис. 11, степень упрочнения снижается по мере уменьшения D_{np} , т.е., при переходе от евклидова пространства к фрактальному. При $D_{np} = 2,0$ и $d_0 = 2,0$ усиления нанокомпозитов не наблюдается вообще. Теоретически рассчитанная кривая $E_K / E_M (\phi_H)$ для $D_{np} = 3,0$ хорошо согласуется с экспериментальными данными. Иначе говоря, поскольку размерность D_{np} ограничена сверху условием $D_{np} \le d = 3$, то соответствие теории и эксперимента для нанокомпозитов ПП-ПГ-1 ($\phi_H = 0,05$ и 0,10) и ПП-ПГ-2 ($\phi_H = 0,025$) означает, что в этом случае достигнута максимально возможная степень усиления.

Каркас частиц наполнителя можно моделировать массовым мультифракталом в координатах $D_q - q$ (где D_q – обобщенные размерности Реньи, q – индекс принимающий целочисленные значения в интервале – 40 ÷ +40). Одной из наиболее важных характеристик такого мультифрактала является параметр "скрытой упорядоченности" Δ_k , который определяется следующим образом:

$$\Delta_{\kappa} = D_{-40} - D_{40}, \qquad (37)$$

где D_{-40} и D_{40} – обобщенные размерности Реньи при q = - 40 и q = +40, соответственно.



Рис. 11. Теоретические (1-5) и экспериментальные (точки) зависимости степени усиления E_{κ} / E_{M} от ϕ_{H} для нанокомпозитов ПП-ПГ при $D_{np} = 2,0$ (1), 2,2 (2), 2,5 (3), 2,7 (4) и 3,0 (5).

Обозначения экспериментальных точек те же, что и на рис. 10

Очевидно, что для монофрактала все размерности D_q равны, диаграмма $D_q - q$ вырождается в прямую линию и в этом случае $\Delta_\kappa = 0$.

Зависимость фрактальной размерности композита d $_{\rm f}$ от $\Delta_{\rm \kappa}$ можно записать так:

$$d_{f} = d_{f}^{M} + 0.33 \Delta_{K}^{1/2}, \qquad (38)$$

где d^м_f – фрактальная размерность структуры матричного полимера.

Для максимального значения $\Delta_{\kappa} = 1$ d_f = 2,95, что соответствует максимально возможной размерности для реальных твердых тел, при $\Delta_{\kappa} = 0$ d_f = d_f^M, что соответствует поведению полимерных нанокомпозитов.

Рассмотрим конкретные механизмы формирования межфазных слоев и, соответственно, механизм усиления нанокомпозитов согласно уравнению (36). Как известно, и полимерная матрица нанокомпозитов, и поверхность частиц наполнителя, взаимодействующие при формировании межфазных областей, являются фрактальными объектами. При взаимодействии таких объектов существует единственный линейный масштаб ℓ , определяющий расстояние их взаимопроникновения. Поскольку в полимерных композитах модуль упругости наполнителя, как правило, выше соответствующего показателя для полимерной матрицы, то предполагается, что в этом случае происходит внедрение наполнителя в полимерную матрицу и тогда ℓ равно толщине межфазного слоя $\ell_{\rm мф}$. Затем можно записать:

$$\ell_{M\Phi} \sim a \left(\frac{r_{H}}{a}\right)^{2(d-d_{H})/d},$$
(39)

где а – нижний линейный масштаб фрактального поведения полимерной матрицы, г_н – радиус частиц наполнителя, d_н – фрактальная размерность поверхности частиц наполнителя.

Отдельная частица Na⁺-монтмориллонита рассматривается как пластина длиной L = 220 нм, шириной B = 35 нм и толщиной d_{na} = 1 нм.

В этом случае $r_{\mu} = d_{nn}$. В качестве а для полимеров принимается длина статистического сегмента ℓ_{cr} .

Поскольку поверхность пластин Na⁺-монтмориллонита имеет неровности молекулярного масштаба, которым не может следовать конформация макромолекулы (поверхность рассматривается как глад-кая). Для указанных условий уравнение (39) дает $\ell_{mb} = 0.955$ нм.

Чтобы получить число пластин наполнителя N_н на единицу объема нанокомпозита, используем формулу:

$$N_{\rm H} = \frac{\varphi_{\rm H}}{L \, B \, d_{\rm III}} \,. \tag{40}$$

Объем межфазного слоя $V_{M\Phi}$ с двух сторон пластины рассчитывается так:

$$V_{M\phi} = 2\ell_{M\phi}LB.$$
 (41)

И наконец, величина $\phi_{M\Phi}$ определяется как произведение $N_H V_{M\Phi}$ или

$$\varphi_{M\Phi} = \frac{\varphi_{H} 2\ell_{M\Phi} LB}{LBd_{gg}} = 2\ell_{M\Phi}\varphi_{H} \approx 1.91\varphi_{H}.$$
 (42)

с учетом условия $d_{nn} = 1$ нм.

По поводу определения величины $\ell_{M\phi}$ согласно соотношению (39) необходимо сделать следующее замечание. В этом соотношении коэффициент пропорциональности для сферических частиц наполнителя равен 0,5 и он будет в дальнейшем использован для оценки $\ell_{M\phi}$ в случае нанокомпозитов фенилон/β-сиалон. Однако, в случае нанокомпозитов ПЭТФ/ Na⁺-монтмориллонит гладкая и достаточно большая поверхность пластин этого наполнителя создает более благоприятные условия для формирования межфазных областей и поэтому для них коэффициент пропорциональности в соотношении (39) выбран равным единице. Отметим, что еще одним доводом в пользу такого выбора является хорошее соответствие теории и эксперимента. Для нанокомпозитов фенилон/ β -сиалон в соотношении (39) использованы следующие параметры: $d_n = 2,2$, $r_H = 40$ нм. Тогда оценка согласно этому соотношению дает $\ell_{M\Phi} = 2,55$ нм. Величину $\varphi_{M\Phi}$ в этом случае можно рассчитать так:

$$\varphi_{M\Phi} = \varphi_{H} \left[\left(\frac{r_{H} + \ell_{M\Phi}}{r_{H}} \right)^{3} - 1 \right] \approx 0.2 \varphi_{H}.$$
(43)

Как было экспериментально показано, для нанокомпозитов наполненных Na⁺-монтмориллонитом, при $\varphi_{\rm H} > 0,03$ начинается процесс агрегации отдельных пластин органоглины. Чтобы учесть этот эффект для агрегации в среднем двух пластин, нужно исключить два межфазных слоя на соприкасающихся поверхностях агрегирующихся пластин. Тогда в среднем на одну пластину будет приходиться только один межфазный слой толщиной $\ell_{\rm M\phi}$, а не два, и уравнение (42) изменится следующим образом:

$$\varphi_{\rm Mb} \approx 0.955 \,\varphi_{\rm H} \,. \tag{44}$$

С учетом уравнений (42) ÷ (44) сумма ($\phi_{\rm H} + \phi_{\rm M}\phi$) в уравнении (36) будет иметь вид: 2,91 $\phi_{\rm H}$ для неагрегированных и 1,955 $\phi_{\rm H}$ – для агрегированных пластин Na⁺-монтмориллонита и 1,20 $\phi_{\rm H}$ – для β-сиалона. На рис. 12 приведено сравнение экспериментальной и рассчитанной согласно уравнению (36) степени усиления $E_{\rm K}/E_{\rm M}$ для рассматриваемых нанокомпозитов как функции $\phi_{\rm H}$. Для напокомпозитов фенилон/β-сиалон, из которых агрегация частиц нанонаполнителя отсутствует, получено хорошее соответствие теории и эксперимента. Для нанокомпозитов ПЭТ Φ /Na⁺-монтмориллонита при $\phi_{\rm H} \leq 0,04$ наблюдается соответствие расчета согласно уравнениям (36) и (42) и эксперимента, а затем вследствие агрегации частиц наполнителя происходит переход к кривой 2, для которой $\phi_{\rm M\phi}$ рассчитано согласно уравнению (44), т.е., также наблюдается соответствие теории и эксперимента. Кроме того, на рис. 12 штриховой линией показана кривая $(E_{\kappa}/E_{\mu})(\phi_{\mu})$, рассчитанная в предположении замены слоевого наполнителя дисперсным (сферическим) при условии равенства объемов обоих видов частиц. Как можно видеть, в этом случае степень усиления примерно в два раза ниже, чем для неагрегированного слоевого нанонаполнителя, а агрегация пластин Na⁺-монтмориллонита практически уравнивает их действие. Такой эффект ожидался, поскольку поверхность одной пластины слоевого наполнителя при указанных выше размерах примерно на порядок выше поверхности сферической частицы такого же объема, что отражает различие коэффициентов в уравнениях (42) и (43). При этом следует отметить, что эквивалентные сферические частицы с радиусом 12,2 нм относятся к разряду суперусиливающих частиц. Это наблюдение однозначно указывает на важность межфазных явлений в определении свойств полимерных композитов вообще и нанокомпозитов в особенности.



Рис. 12. Зависимости степени усиления E_{κ}/E_{M} от ϕ_{H} для нанокомпозитов полиэтилентерефталат/Na⁺-монтмориллонит (1, 2, 4, 5) и фенилон/β-сиалон (3, 6). Расчет по уравнениям (36) и (42) (1); (36) и (43) (2); (36) и (44) (3); уравнению (36) в предположении сферических частиц Na⁺-монтмориллонита (4); 5, 6 – экспериментальные данные

Таким образом, возможны два механизма усиления полимерных композитов (нанокомпозитов), причем оба реализуются за счет видоизменения структуры исходного матричного полимера. Первый из указанных механизмов представляет собой видоизменение структуры полимерной матрицы, второй – формирование межфазных областей. Первый механизм реализуется взаимодействием совокупности частиц наполнителя и полимера, второй – взаимодействием отдельных частиц и полимера. Следовательно, первый механизм характеризуется дальнодействием влияния наполнителя, второй – близкодействием.

В настоящее время хорошо известно, что степень усиления полимерных нанокомпозитов с эластомерной матрицей гораздо выше, чем для этих же материалов со стеклообразной матрицей при прочих равных условиях. Рассмотрим этот эффект в рамках предложенной выше модели. Выполнить оценку величины C_{∞} можно согласно следующему эмпирическому уравнению:

$$T_{c} = 129 \left(\frac{S}{C_{\infty}}\right)^{1/2},$$
(45)

где T_c – температура стеклования, S – площадь поперечного сечения макромолекулы.

Принимая для стеклообразной матрицы нанокомпозитов эпоксиполимер/Na⁺-монтмориллонит $T_c = 440$ К и для эластомерной – $T_c = 273$ К, получим $C_{\infty} = 2,97$ и 7,81, соответственно. Затем можно рассчитать величину ℓ_{cr} согласно уравнению (4), значение $\ell_{M\phi}$ согласно уравнению (39) и степень усиления нанокомпозитов (E_{κ}/E_{m}) согласно уравнению (36). Рассчитанные указанным образом теоретические значения (E_{κ}/E_{m})_т сравниваются с соответствующими экспериментальными величинами (E_{κ}/E_{m})₃ на рис. 13. Как можно видеть, получено хорошее соответствие теории и эксперимента.

Было показано, что в случае нанокомпозитов с эластомерной матрицей, наполненных Na⁺-монтмориллонитом, степень усиления

может превышать 10. Такую же величину E_{κ}/E_{M} можно получить в рамках предложенной модели, если в уравнении (45) предположить типичную для каучуков величину $T_c = 190 \div 200$ К. Тогда из уравнения (45) получим $C_{\infty} = 14,6$ и рассмотренным выше способом можно оценить величину (E_{κ}/E_{M}) > 10 при $\phi_{H} = 0,15$. Важным фундаментальным аспектом предложенной трактовки является учет молекулярных характеристик полимерной матрицы.



Рис. 13. Сравнение экспериментальной (E_к / E_м)_э и теоретической (E_к / E_м)_т степени усиления для нанокомпозитов эпоксиполимер/Na⁺-монтмориллонит с эпоксидной матрицей в стеклообразном (1) и каучукоподобном (2) состояниях

На рис. 14 показана полученная компьютерным моделированием система, состоящая из двух пластин Na⁺-монтмориллонита и сшитого эпоксиполимера между ними. Обращает на себя внимание тот факт, что макромолекула у поверхности пластины наполнителя имеет более плотную и плоскую упаковку по сравнению с начальной свободной конформацией этой же макромолекулы. Это означает, что та-

кие макромолекулы формируют межфазные области, структурно отличающиеся от объемной полимерной матрицы.



Рис. 14. Структура квантово-механически оптимизированного кластера, состоящего из двух взаимодействующих пластин Na⁺-монтмориллонита, привитого (CH₃(CH₂)₁₇)NH₃⁺ и модельной макромолекулы сшитого полимера. Атомы и связи представлены в виде шариков и стержней. Вид сбоку

Степень совершенства формируемых на поверхности пластин Na⁺-монтмориллонита эпитаксиальных кристаллитов ПП, которые являются межфазными слоями с размерностью $d_f^{M\phi}$, можно оценить степенью приближения упаковки сегментов макромолекул в них к идеальной трехмерной, т.е., приближением величины $d_f^{M\phi}$ к размерности d = 3 для трехмерного идеального кристалла. На рис. 15 приведена зависимость (d- $d_f^{M\phi}$) от b^{1/2} (b – параметр, характеризующий уровень адгезии полимер-наполнитель), которая оказалась приблизительно линейной и описывается следующим эмпирическим уравнением:

$$(d - d_f^{M\Phi}) = 1,03 \cdot 10^{-2} b^{1/2}.$$
(46)

39



Рис. 15. Зависимость разности размерностей $(d - d_f^{M\Phi})$ от $b^{1/2}$ для нанокомпозитов ПП-ПГ-1 (1), ПП-ПГ-2 (2), ПП-ПГ-3 (3) и ПП-ПГ-4 (4)

Таким образом, чем выше уровень межфазной адгезии (чем меньше b), тем совершеннее кристаллическая структура межфазных областей в полимерных нанокомпозитах.

Рассмотрим качественный анализ адгезионной прочности σ_a применительно к нанокомпозитам (спецификой которых являются малые $\varphi_{\rm H}$ и отсутствие концентрации напряжения, т.е., коэффициент концентрации напряжения $K_{\rm H} \approx 1$), используя для этой цели уравнение Лейднера-Вудхэмса:

$$\sigma_{\rm K} = (\sigma_{\rm a} + 0.83 \tau_{\rm M}) \phi_{\rm H} + \sigma_{\rm a} K_{\rm H} (1 - \phi_{\rm H}), \qquad (47)$$

где $\sigma_{\rm k}$ – прочность нанокомпозита, $\tau_{\rm M}$ – прочность полимерной матрицы на сдвиг.

Для $\varphi_{\rm H} \rightarrow 0$ и K_H = 1 уравнение (47) принимает вид:

$$\sigma_{\kappa} \approx \sigma_{a}$$
, (48)

т.е., прочность нанокомпозита полностью определяется адгезионной прочностью или прочностью межфазного слоя.

Для $\phi_n \rightarrow 0$ и $K_n \neq 1$ получим:

$$\sigma_{\rm K} \approx K_{\rm H} \, \sigma_{\rm a} \,, \tag{49}$$

т.е., усиление концентрации напряжения приводит к росту прочности нанокомпозитов при $\sigma_a = \text{const.}$

В рамках модели необратимой агрегации Виттена-Сандера было получено следующее соотношение между $\ell_{\rm mb}$ и числом частиц в нем n_i :

$$\ell_{M\Phi} \sim n_i^{\varepsilon}, \qquad (50)$$

где є – показатель (є = 1,7 для осаждения, контролируемого диффузией, є = 1 – для условий, где диффузионные процессы несущественны).

Роль диффузионных процессов в формировании межфазных слоев полимерных нанокомпозитов, характеризуемая величиной є, представляет не только теоретический, но и значительный прикладной интерес. На рис. 16 приведена зависимость степени усиления E_{κ}/E_{M} от величины є, т.е. степени интенсивности диффузионных процессов. Эта взаимосвязь достаточно очевидна, поскольку для нанокомпозитов степень усиления определяется величиной $\varphi_{M\varphi}$ при фиксированном φ_{H} (см. уравнение (36)). Как следует из данных рис. 16, получена единственная линейная корреляция для нанокомпозитов как со слоевым, так и дисперсным наполнителем, которая демонстрирует, что усиление диффузионных процессов при формировании межфазных слоев определяет рост степени усиления E_{κ}/E_{M} . При $\varepsilon < 1,3$ эффект усиления отсутствует.



Рис. 16. Зависимость степени усиления (E_к / E_м) от величины показателя ε для нанокомпозитов ШП/Na⁺-монтмориллонит и фенилон/β-сиалон

Выполненные систематические исследования структуры и свойств полимерных нанокомпозитов разных классов и применение современных теоретических концепций для их описания позволяют сделать следующие выводы.

1. Развито важное научно-техническое направление в исследовании полимерных нанокомпозитов, основанное на комплексном применении модели локального порядка, фрактального анализа, синергетики, теории перколяции и моделей необратимой агрегации. В рамках разработанного направления предложен новый механизм усиления полимерных нанокомпозитов, наполненных как слоевым, так и дисперсным нанонаполнителем, основанный на учете межфазных явлений в этих материалах.

2. Основным различием полимерных нано- и микрокомпозитов является различие типа пространства, в котором формируется полимерная матрица этих материалов. В случае нанокомпозитов этот процесс протекает в трехмерном евклидовом пространстве, вследствие чего структура полимерной матрицы идентична структуре исходного матричного полимера. В случае микрокомпозитов формирование структуры полимерной матрицы реализуется во фрактальном пространстве, создаваемом каркасом частиц (агрегатов частиц) наполнителя, что приводит к видоизменению этой структуры.

3. Исследование трех разных классов полимерных нанокомпозитов показало, что каждый из них имеет специфический структурный механизм усиления. При этом каждый такой механизм определяет улучшение того или иного комплекса свойств нанокомпозитов, что позволяет их целенаправленное применение в различных областях современной техники.

4. Показано, что формирование новых элементов структуры (узлов зацеплений в нанокомпозитах на основе полиэтилена высокой плотности с микродобавками высокодисперсного железа) приводит к изменению диссипативных структур как в аморфной, так и кристаллической фазах. Появление новых элементов изменяет молекулярные характеристики полимера, что определяет самоорганизацию новой, более устойчивой структуры, т.е., в обоих случаях управляющим параметром являются именно молекулярные характеристики, а полимер в целом является синергетической системой.

5. Для класса принципиально новых полимер-полимерных нанокомпозитов обнаружено антибатное изменение модуля упругости и вязкости расплава, не наблюдаемое для других классов полимерных композитов.

6. Использование концепции аномальной диффузии позволило получить теоретическую модель термических свойств, а применение фрактальной модели газопереноса выявить структурный механизм распределения полимерного нанонаполнителя в аморфной фазе полиэтилена.

7. Показана важная роль молекулярных характеристик матричного полимера в формировании межфазных областей в нанокомпозитах полимер/органоглина. Заполнение этими областями всего внутригаллерейного пространства между пластинами слоевого силиката дает оптимальный эффект усиления, присущий интеркалированным нанокомпозитам. Использование компьютерного моделирования подтвердило результаты теоретических оценок.

8. Модель необратимой агрегации хорощо описывает процесс формирования межфазных слоев в полимерных нанокомпозитах полимер/органоглина. Основной особенностью формирования указанных слоев для слоевых нанонаполнителей является сильное влияние диффузионных процессов, которые определяют как повышение степени усиления нанокомпозитов, так и структуру межфазных слоев в них.

9. Разработанные в рамках настоящего исследования нанокомпозиты на основе полиэтилена высокой плотности с добавками высокодисперсной смеси Fe/FeO внедрены в производство кабелей для сигнализации и блокировки и телефонных кабелей с полиэтиленовой изоляцией в пластмассовой оболочке на предприятии ЗАО "Кавказкабель" (г. Прохладный, КБР), и при изготовлении теплогенератора трансзвукового на предприятии ООО "Олеум" (г. Ростов-на-Дону).

Список опубликованных работ по теме диссертации:

1

1. Машуков Н.И., Крупин В.А., Микитаев А.К., Маламатов А.Х. Стойкость к растрескиванию модифицированного ПЭНД // Пласт. массы. – 1990. – № 11. – С. 91-92.

2. Маламатов А.Х., Сердюк В.Д., Машуков Н.И., Сандитов Д.С., Козлов Г.В. Антипластификация полиэтилена эпоксиполимерами //

Материалы научно-технической конференции по естественным наукам. – Нальчик: Каб.-Балк. ун-т, 1992. – С. 57-58.

3. Машуков Н.И., Васнецова О.А., Маламатов А.Х., Козлов Г.В. Полимерные покрытия на основе полиэтилена с пониженной газопроницаемостью // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1992. – № 1. – С. 16-17.

4. Маламатов А.Х., Машуков Н.И. Структурная стабилизация и модификация ПЭВП // Сборник трудов научно-практической конференции, посвященной 40-летию КБГУ. – Нальчик: Каб.-Балк. ун-т, 1997. – С. 53-54.

5. Маламатов А.Х., Машуков Н.И., Козлов Г.В. Факторы, влияющие на процесс вынужденной эластичности в аморфно-кристаллических полимерах // Сборник трудов научно-практической конференции, посвященной 40-летию КБГУ. – Нальчик: Каб.-Балк. ун-т, 1997. – С. 55.

6. Маламатов А.Х., Сердюк В.Д., Козлов Г.В., Машуков Н.И. Описание зависимостей напряжение-деформация стеклообразных аморфных и аморфно-кристаллических полимеров в рамках концепций каучуковой эластичности. КБГУ. – 1998. – 15 с. Деп. в ВИНИТИ РАН № 9, б/о 443, Москва 22.07.98, № 2306-В98.

7. Козлов Г.В., Темираев К.Б., Маламатов А.Х. Генетическая взаимосвязь структур продуктов реакции, конденсированного состояния полимеров и их свойств // Химическая промышленность. – 1998. – № 4. – С. 230-232.

8. Маламатов А.Х, Сердюк В.Д., Козлов Г.В. Образование кластеров в аморфной фазе модифицированного полиэтилена высокой плотности // Доклады Адыгской (Черкесской) Международной АН. – 1998. – Т. 3. – № 2. – С. 74-77.

9. Маламатов А.Х., Козлов Г.В. Температурная зависимость ударной вязкости ПЭВП // Доклады Адыгской (Черкесской) Международной АН. – 1998. – Т. 3. – № 2. – С. 78-81.

10. Козлов Г.В., Темираев К.Б., Маламатов А.Х., Шустов Г.Б. Вязкость полимерных расплавов: фрактальный анализ и прогнозирование // Известия КБНЦ РАН. – 1999. – № 2. – С. 95-99.

11. Маламатов А.Х., Машуков Н.И., Козлов Г.В. Исследование методами ИК-спектроскопии структуры некристаллических областей модифицированного полиэтилена высокой плотности // Известия КБНЦ РАН. – 1999. – № 3. – С. 65-68.

12. Буря А.И., Козлов Г.В., Темираев К.Б., Маламатов А.Х. Влияние разветвленности на фрактальную размерность макромолекулярных клубков в растворе // Вопросы химии и химической технологии. – 1999. – № 3. – С. 26-28.

13. Буря А.И., Козлов Г.В., Свириденок А.И., Маламатов А.Х. Фрактальные характеристики полиэтилена высокой плотности в условиях высокоскоростного разрушения // Доклады НАН Беларуси. – 1999. – Т. 43. – № 4. – С. 117-119.

14. Атабиев Х.А., Маламатов А.Х. Высокотемпературное ингибирование термоокислительной деструкции расплава поли-4-метилпентена-1 // Вестник КБГУ. Серия Химические науки. – Нальчик: Каб.-Балк. ун-т, 1999. – № 3. – С. 4-6.

15. Козлов Г.В., Алоев В.З., Маламатов А.Х. Фрактальная модель деформационных механизмов для аморфных стеклообразных полимеров // Обозрение прикладной и промышленной математики. – 2005. – Т. 12. – № 2. – С. 388-389.

16. Козлов Г.В., Шогенов В.Н., Ольховая Г.Г., Маламатов А.Х. Механизм упрочнения нанокомпозитов на основе полипропилена и модифицированных глин // Сборник статей Международной научнотехнической конференции: Композиционные строительные материалы. Теория и практика. – Пенза: ПГУ, 2005. – С. 87-91.

17. Козлов Г.В., Маламатов А.Х., Антипов Е.М., Микитаев А.К. Взаимосвязь модуля упругости и натяжения аморфных цепей для напокомпозитов на основе полипропилена // Материалы II Всероссийской научно-практической конференции: Новые полимерные композиционные материалы. – Нальчик: Каб.-Балк. ун-т, 2005. – С. 145-148.

18. Машуков Н.И., Козлов Г.В., Маламатов А.Х., Папова В.В., Тленкопачев М.А. Частицы наполнителя полимерных нанокомпозитов как объекты, наномира // Материалы II Всероссийской научно-

5 j.

практической конференции: Новые полимерные композиционные материалы. – Нальчик: Каб.-Балк. ун-т, 2005. – С. 221-222.

19. Маламатов А.Х., Гринева Л.Г., Антипов Е.М., Козлов Г.В. Теоретические модели для описания прочности полимерных нанокомпозитов // Сборник статей VII Всероссийской научно-технической конференции: Новые химические технологии: производство и применение. – Пенза: ПГУ, 2005. – С. 66-69.

20. Маламатов А.Х., Козлов Г.В., Алоев В.З., Машуков Н.И. Рентгеноструктурный анализ наночастиц высокодисперсного железа // Сборник трудов VIII Международного симпозиума: Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах "ОМА-2005". 12-16 сентября 2005 г. – Сочи. – С. 163-165.

21. Маламатов А.Х., Козлов Г.В. Фрактальная модель упругости полимер-полимерных нанокомпозитов // Сборник трудов IV Международного междисциплинарного симпозиума: Фракталы и прикладная синергетика "ФиПС-2005". – М.: Интерконтакт Наука, 2005. – С. 119-122.

22. Burya A.I., Kozlov G.V., Malamatov A.Kh., Antipov E.M. Structural aspects of the fracture of nanocomposites based on the polypropylene. Proceedings of 5-th International conference "Research and Development in Mechanical Industry". 4-7 Sept. – 2005. – Vrnjačka Banja, Serbia and Montenegro. – P. 330-333.

23. Маламатов А.Х., Козлов Г.В. Термостойкость полиэтилена, модифицированного двумя видами наночастиц // Сборник статей Международной научно-технической конференции: Проблемы исследования и проектирования машин. – Пенза: ПГУ, 2005. – С. 163-165.

24. Маламатов А.Х., Казанчева Ф.К., Козлов Г.В. Математическое моделирование вязкости расплава в рамках фрактального анализа // Обозрение прикладной и промышленной математики. – 2005. – Т. 12. – № 4. – С. 1032-1033.

25. Маламатов А.Х., Буря А.И., Козлов Г.В. Формирование структуры дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитов // Современные наукоемкие технологии. – 2005. – № 11. – С. 16-18.

26. Маламатов А.Х., Антипов Е.М., Козлов Г.В. Фрактальная модель эпитаксиальной кристаллизации в нанокомпозитах на основе

полипропилена // Вестник КБГУ. Серия Физические науки. – Нальчик: Каб.-Балк. ун-т, 2005. – № 10. – С. 44-45.

27. Маламатов А.Х., Козлов Г.В., Яновский Ю.Г. Структурные особенности полимерных нанокомпозитов в рамках мультифрактального формализма // Обозрение прикладной и промышленной математики. – 2006. – Т. 13. – № 1. – С. 118-119.

28. Маламатов А.Х., Козлов Г.В., Микитаев А.К. Взаимосвязь молекулярных характеристик и степени кристалличности для модифицированного полиэтилена // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. – 2006. – № 1. – С. 41-44.

29. Маламатов А.Х., Козлов Г.В., Антипов Е.М., Яновский Ю.Г. Моделирование текучести нанокомпозитов на основе полипропилена в рамках теории дробных производных // Физическая мезомеханика. – 2006. – Т. 9. – № 2. – С. 5-9.

30. Маламатов А.Х., Козлов Г.В., Микитаев А.К.Роль аномальной диффузии в процессе термоокислительной деструкции полиэтилена // Химическая промышленность сегодня. – 2006. – № 4. – С. 29-32.

31. Козлов Г.В., Маламатов А.Х., Антипов Е.М., Карнет Ю.Н., Яновский Ю.Г. Структура и механические свойства полимерных нанокомпозитов в рамках фрактальной концепции // Механика композиционных материалов и конструкций. – 2006. – Т. 12. – № 1. – С. 99-140.

32. Маламатов А.Х., Козлов Г.В., Буря А.И., Микитаев А.К. Кристаллизация нанокомпозитов полиэтилен-эпоксидный полимер: фрактальная модель // Новости науки Приднепровья. – 2005. – № 5. – С. 35-38.

33. Маламатов А.Х., Козлов Г.В., Лигидов М.Х., Пахомов С.И. Влияние характеристик свободного объема на газопроницаемость модифицированного полиэтилена // Известия ВУЗов: Химия и химическая технология. – 2006. – Т. 49. – № 4. – С. 59-62.

34. Маламатов А.Х., Козлов Г.В., Лигидов М.Х., Пахомов С.И. Теоретическое описание термостойкости модифицированного полиэтилена в рамках моделей аномальной диффузии // Известия ВУЗов: Химия и химическая технология. – 2006. – Т. 49. – № 4. – С. 62-65.

35. Маламатов А.Х., Козлов Г.В., Лигидов М.Х. О сверхпластичности полимеров при ударном нагружении // Пласт. массы. – 2006. – № 6. – С. 18-21.

36. Маламатов А.Х., Козлов Г.В., Лигидов М.Х., Антипов Е.М. Влияние размерности пространства формирования структуры на степень упрочнения полимерных нанокомпозитов // Пласт. массы. – 2006. – № 7. – С. 4-5.

37. Kozlov G.V., Malamatov A.Kh., Antipov E.M., Mikitaev A.K. The interrelation of Elasticity Modelus and Amorphous Chains Tightness for Nanocomposites Based on the Polypropylene. In book: Polymers, Polymer, Blends Polymer Composites and Filled Polymers. Synthesis, Properties, Application. Ed. by Mikitaev A.K., Ligidov M.Kh. and Zaikov G.E. New York, Nova Science Publishers, Inc. – 2006. – P. 41-44.

38. Malamatov A.Kh., Kozlov G.V., Antipov E.M. Structure formation of Polymer Nanocomposites Based on the Polypropylene. In book: Polymers, Polymer Blends, Polymer composites and Filled Polymers. Synthesis, Properties, Application. Ed. by Mikitaev A.K., Ligidov M.Kh. and Zaikov G.E. New York, Nova Science Publishers, Inc. – 2006. – P. 45-49.

39. Маламатов А.Х., Козлов Г.В. Синергетика формирования структуры в полиэтилене, молифицированном высокодисперсной смесью Fe/FeO // Инженерная физика. – 2006. – № 3. – С. 49-52.

40. Маламатов А.Х., Козлов Г.В., Антипов Е.М., Микитаев А.К. Анализ кривых напряжение-деформация полимерных нанокомпозитов в рамках кластерной модели // Материаловедение. – 2006. – № 8. – С. 11-16.

41. Маламатов А.Х., Козлов Г.В., Антипов Е.М., Микитаев М.А. Механизм формирования межфазных слоев в полимерных нанокомпозитах // Перспективные материалы. – 2006. – № 5. – С. 54-58.

42. Маламатов А.Х., Козлов Г.В., Микитаев А.К. К вопросу о корреляции ударной вязкости и фрактальной размерности поверхности разрушения для полимеров // Деформация и разрушение. – 2006. – № 10. – С. 42-45.

43. Маламатов А.Х., Буря А.И., Козлов Г.В., Кудина Е.Ф. Структурный анализ процесса текучести нанокомпозитов на основе полипропилена // Материалы. Технологии. Инструменты. – 2006. – Т. 11. – № 1. – С. 25-28.

44. Маламатов А.Х., Козлов Г.В., Буря А.И., Микитасв А.К. Фрактальный анализ молекулярной подвижности в полиэтилене на молекулярном и структурном уровнях // Полимерный журнал. – 2006. – Т. 28. – № 1. – С. 25-29.

45. Маламатов А.Х., Козлов Г.В., Микитаев А.К. Структурный анализ процесса текучести для аморфно-кристаллического полимерполимерного нанокомпозита // Известия КБНЦ РАН. – 2006. – Т. 15. – № 1. – С. 142-146.

46. Козлов Г.В., Алоев В.З., Маламатов А.Х., Антипов Е.М. Концентрация напряжения и прочность полимерных нанокомпозитов // Сборник научных трудов ученых и соискателей. Седьмой регион: Наука и практика. – Нальчик: Полиграфсервис и Т. – Вып. 5. – 2005. – С. 69-73.

47. Козлов Г.В., Маламатов А.Х., Буря А.И., Липатов Ю.С. Механизмы упрочнения полимерных нанокомпозитов // Доклады НАН Украины. – 2006. – № 7. – С. 148-152.

48. Маламатов А.Х. Теоретическое описание кристаллизации полиэтилена высокой плотности в рамках фрактального анализа // Современные наукоемкие технологии. – 2005. – № 11. – С. 58.

49. Маламатов А.Х., Козлов Г.В. Молекулярные аспекты формирования межфазных слоев в полимерных нанокомпозитах с эпоксидной матрицей // Фундаментальные исследования. – 2006. – № 4. – С. 64-65.

50. Маламатов А.Х., Козлов Г.В., Яновский Ю.Г. Компьютерное моделирование частиц технического углерода // Сборник статей III Всероссийской научно-практической конференции: Защитные покрытия в машиностроении и приборостроении. – Пенза: ПГУ, 2006. – С. 39-40.

51. Маламатов А.Х., Козлов Г.В., Гринева Л.Г., Яновский Ю.Г. Энергетический аспект усиления эластомерных нанокомпозитов // Сборник статей III Всероссийской научно-практической конференции: Защитные покрытия в машиностроении и приборостроении. – Пенза: ПГУ, 2006. – С. 36-38. 52. Козлов Г.В., Маламатов А.Х., Яновский Ю.Г., Никитина Е.А. Некоторые аспекты механизма усиления нанокомпозитов типа полимер/органоглина // Механика композиционных материалов и конструкций. – 2006. – Т. 12. – № 2. – С. 181-188.

53. Козлов Г.В., Маламатов А.Х., Яновский Ю.Г. Зависимость степени усиления полимерных нанокомпозитов от молекулярных характеристик матрицы // Сборник трудов IX Международного симпозиума: Упорядочения в металлах и сплавах. ОМА-9. – Ростов-на-Дону, 2006. – С. 232-234.

54. Маламатов А.Х. Влияние молекулярных характеристик матрицы на степень усиления полимерных нанокомпозитов // Сборник статей Международной научно-технической конференции: Композиционные строительные материалы. Теория и практика. – Пенза: ПГУ, 2006. – С. 143-145

55. Маламатов А.Х., Козлов Г.В. Агрегация пластин силикатов в полимерных нанокомпозитах // Сборник статей Международной научно-технической конференции: Композиционные строительные материалы. Теория и практика. – Пенза: ПГУ, 2006. – С. 140-143.

56. Malamatov A.Kh., Kozlov G.V. Fractal model of stability to Cracking of modified Polyethylene // J. of the Balkan Tribological Association. $-2006. - V. 12. - N \ge 3. - P. 328-333.$

57. Маламатов А.Х. Фрактальная модель вязкости расплава нанокомпозитов на основе полиэтилена // Сборник научных трудов молодых ученых. – Нальчик: Каб.-Балк. ун-т, 2006. – С. 302-305.

58. Malamatov A.Kh., Kozlov G.V., Theoretical description of modified polyethylene thermostability within the framework of anomalies diffusion models // J. of the Balkan Tribological Association. $-2006. - V. 12. - N_{\odot} 2. - P. 192-197.$

59. Маламатов А.Х., Козлов Г.В., Микитаев М.А. Механизмы упрочнения полимерных нанокомпозитов. – М.: РХТУ, 2006. – 240 с.

В печать 10.10.2006. Тираж 100 экз. Заказ № 4916. Типография КБГУ 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173.