УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Структура и свойства

дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитов

Г.В. Козлов

Исследован ряд специфических особенностей структуры и свойств дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитов. Описаны такие новые для этих материалов эффекты, как наноадгезия, механизмы усиления и другие. Структурный анализ выполнен с использованием фрактального анализа и кластерной модели структуры аморфного состояния полимеров. Рассмотрены перспективы применения этого класса наноматериалов в сравнении с таковыми для других видов полимерных нанокомпозитов.

Ключевые слова: полимер, нанокомпозит, дисперсные наночастицы, структура, агрегация, межфазная адгезия, наноадгезия, фрактальный анализ, пеколяция, степень усиления, текучесть, разрушение, микротвёрдость

PACS numbers: 61.43.Hv, 61.46.Df, 62.20.de, 62.23.Pq

DOI: 10.3367/UFNr.0185.201501c.0035

Содержание

- 1. Введение (35).
- Структура дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитов (35).

2.1. Эффект наноадгезии. 2.2. Теоретическое описание эффекта наноадгезии: фрактальные модели. 2.3. Практические аспекты реализации эффекта наноадгезии. 2.4. Межфазные области как армирующий элемент полимерных нанокомпозитов. 2.5. Структура нанонаполнителя в полимерной матрице. 2.6. Агрегация частиц нанонаполнителя.

3. Механические свойства (49).

3.1. Степень усиления. 3.2. Процесс текучести. 3.3. Процесс разрушения. 3.4. Микротвёрдость.

- 4. Теплофизические свойства (57).
- Перспективы применения дисперсно-наполненных нанокомпозитов (60).
- 6. Заключение (62).

Список литературы (62).

1. Введение

В настоящее время полимерные нанокомпозиты представляют собой один из наиболее перспективных типов конструкционных материалов [1]. Существуют три основных класса этих наноматериалов: дисперснонаполненные, полимер/органоглина и полимер/углеродные нанотрубки (нановолокна). Хотя базовые принципы их описания одинаковы, наблюдаются очень серьёзные различия в структуре указанных нанонаполнителей в полимерной матрице, что существенно при детальном

Г.В. Козлов. Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, ул. Чернышевского 173, 360004 Нальчик, Кабардино-Балкарская Республика, Российская Федерация Тел. (866) 242-41-44. Факс (495) 337-99-55 E-mail: i_dolbin@mail.ru

Статья поступила 21 апреля 2013 г., после доработки 16 июня 2014 г.

описании конкретного нанокомпозита, особенно в случае процессов агрегации нанонаполнителя. Это обстоятельство не позволяет дать определение различия между дисперсно-наполненными нанокомпозитами и нанокомпозитами с частицами анизометрической формы. Тем не менее между тремя указанными выше основными классами полимерных нанокомпозитов такое различие существует, и в самых общих физических терминах оно заключается в разной размерности частиц нанонаполнителя. Этот фактор требует отдельного описания каждого класса полимерных нанокомпозитов.

До сих пор основное внимание уделялось нанокомпозитам, наполненным слоевыми силикатами (органоглиной) [2-6] или нанотрубками (нановолокнами) [7-10], тогда как дисперсно-наполненные нанокомпозиты изучены в гораздо меньшем объёме. Тем не менее возможности последнего класса полимерных нанокомпозитов далеко не исчерпаны [5, 6, 11-17]. Обращает на себя внимание тот факт, что при наличии очень большого числа полученных полимерных нанокомпозитов и их применении в промышленном масштабе аналитические методы анализа разработаны недостаточно, что в первую очередь ограничивает возможность прогнозирования предельных характеристик таких материалов [1, 7-11].

Данный обзор посвящён описанию некоторых специфических особенностей структуры и свойств этого класса полимерных нанокомпозитов, которые являются важными как с теоретической, так и с практической точки зрения, но которым не уделялось достаточного внимания. Также рассмотрены перспективы применения дисперсно-наполненных нанокомпозитов в сравнении с другими классами аналогичных наноматериалов.

2. Структура дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитов

2.1. Эффект наноадгезии

В формировании свойств многофазных материалов определяющую роль играет уровень взаимодействия

между фазами [18]. Это в полной мере относится и к полимерным композитам (нанокомпозитам). Так, авторы работы [19] продемонстрировали, что увеличение содержания наполнителя в полимерных композитах в случае хорошей межфазной адгезии приводит к повышению модуля упругости, а отсутствие межфазной адгезии в структуре полимерная матрица-наполнитель к его снижению. Однако определение уровня адгезии экспериментальными методами в случае полимерных композитов наталкивается на некоторые трудности. Например, измеренная стандартными методами адгезионная прочность может существенно отличаться от таковой в композитах из-за разного рода неучтённых эффектов в реальных композитах: агрегации частиц наполнителя [20-22], изменения структуры полимерной матрицы, обусловленного введением наполнителя [23-26], и ряда других факторов. Межфазные явления влияют практически на все свойства полимерных композитов. Поэтому наиболее удобным с практической точки зрения способом определения уровня межфазной адгезии в объёмных композитах является оценка этого фактора по макроскопическим свойствам композита, для чего разработан ряд методик (см., например [27-31]). Авторы работ [32-35] по результатам теплового расширения для дисперсно-наполненных нанокомпозитов фенилон/аэросил определили уровень межфазной адгезии и влияющие на него факторы.

В качестве полимерного связующего исследуемых нанокомпозитов использован линейный гетероцепной гомополимер на основе изофталевой кислоты и фенилон С-2 (ароматический аморфный полиамид), а в качестве дисперсного нанонаполнителя — аэросил со средним диаметром частиц 25 нм и удельной поверхностью 300 м² г⁻¹. Введение нанонаполнителя в полимерную матрицу осуществляли во вращающемся электромагнитном поле с помощью неравноосных ферромагнитных частиц с отношением длины к диаметру 4-5; объём ферромагнитных частиц, загружаемых в реактор аппарата, составлял 0,04-0,05 от объёма действия электромагнитного поля. Величина электромагнитной индукции этого поля была в пределах 0,08-0,12 Тл. При указанных параметрах эксперимента обнаружено, что оптимальное время обработки нанокомпозитов в электромагнитном поле составляет 270-300 с.

Обработка порошкообразных композиций фенилон/ аэросил во вращающемся электромагнитном поле позволяет подавить (или уменьшить) агрегацию частиц нанонаполнителя. Для проверки реализации этого эффекта были изготовлены образцы нанокомпозитов фенилон/ аэросил простым механическим смешиванием. Далее образцы указанных нанокомпозитов, полученные с применением вращающегося электромагнитного поля, будут обозначены как фенилон/аэросил-МП, а полученные механическим смешиванием — как фенилон/аэросил.

Сплошные линии 1-3 на рис. 1 иллюстрируют три основных типа зависимостей коэффициента линейного теплового расширения исследуемых нанокомпозитов α_c от объёмного содержания нанонаполнителя φ_n . Прямая 1 иллюстрирует случай, когда между двумя фазами нанокомпозита отсутствует адгезия; при $\alpha_m > \alpha_n$ (α_m , α_n — коэффициенты теплового расширения полимерной матрицы и нанонаполнителя соответственно), что всегда выполняется для неорганических наполнителей (нанонаполнителей) [36], и отсутствии в межфазных слоях



Рис. 1. Зависимости линейного коэффициента теплового расширения α_c от объёмного содержания нанонаполнителя φ_n . *1* — отсутствие адгезии на межфазной границе, *2* — правило смесей, *3* — уравнение Тёрнера, *4*–6 — экспериментальные данные для фенилона (*4*) и нанокомпозитов фенилон/аэросил (*5*), фенилон/аэросил-МП (*6*) [33].

остаточной деформации сжатия полимерная матрица при нагревании будет расширяться независимо от частиц нанонаполнителя, и в этом случае $\alpha_c = \alpha_m$ [36]. Прямая 2 соответствует простому правилу смесей [36]:

$$\alpha_{\rm c}^{\rm mix} = \alpha_{\rm m}(1-\varphi_{\rm n}) + \alpha_{\rm n}\varphi_{\rm n}\,, \qquad (1)$$

где α_c^{mix} — коэффициент теплового расширения смеси.

Правило (1) справедливо только для идеального случая, когда каждая фаза расширяется независимо от другой. И, наконец, кривая 3 соответствует уравнению Тёрнера [36]:

$$\alpha_{\rm c}^{\rm T} = \frac{\alpha_{\rm m}(1-\varphi_{\rm n})\,K_{\rm m} + \alpha_{\rm n}\varphi_{\rm n}K_{\rm n}}{(1-\varphi_{\rm n})\,K_{\rm m} + \varphi_{\rm n}K_{\rm n}}\,,\tag{2}$$

где *K*_m и *K*_n — объёмные модули упругости полимерной матрицы и наполнителя соответственно.

Формула (2) получена Тёрнером при следующих допущениях: гомогенная композиция, отсутствие остаточных напряжений во всём объёме, одинаковая относительная деформация в матрице и наполнителе, отсутствие сдвиговых деформаций. Недостатком этой формулы является то, что она получена при допущении зависимости коэффициента теплового расширения только от объёмной доли наполнителя. Очевидно, что такое допущение противоречит экспериментальным наблюдениям: размер и форма частиц наполнителя оказывают существенное влияние на эффективный коэффициент теплового расширения композитов. Для изотропного наполнителя и небольшой вариации его размеров этим недостатком можно пренебречь. Что касается остальных допущений, то очевидно, что для каждого реального композита (нанокомпозита) они выполняются до определённой степени. В этом случае критерием корректности теоретической формулы является её соответствие экспериментальным данным, которое для уравнения Тёрнера достаточно хорошее [36].

Точки на рис. 1 представляют собой экспериментально определённые значения α_c , включая фенилон, для которого $\alpha_c = \alpha_m$. Отметим, что в уравнении Тёрнера вместо объёмного модуля *К* были использованы значения модуля Юнга *E*. Как известно [36], такая замена позволяет установить нижнюю границу величины α_c для полимерных композитов. Из представленных на рис. 1 данных следует, что значения α_c для обеих серий нанокомпозитов, наполненных аэросилом, располагаются существенно ниже кривой, рассчитанной по уравнению Тёрнера, т.е. они гораздо меньше нижних предельных значений α_c для полимерных композитов. При этом α_c для нанокомпозитов фенилон/аэросил-МП существенно ниже соответствующих значений для нанокомпозитов фенилон/аэросил. Иначе говоря, подавление (или ослабление) процесса агрегации частиц аэросила существенно снижает величину α_c .

Рассмотрим физические основы описанных выше изменений α_c для нанокомпозитов фенилон/аэросил. Оценить уровень взаимодействия полимерная матрица – наполнитель (уровень межфазной адгезии) можно с помощью параметра b_{α} , определяемого из уравнения [36]:

$$\alpha_{\rm c} = \alpha_{\rm c}^{\rm mix} - b_{\alpha} (\alpha_{\rm c}^{\rm mix} - \alpha_{\rm c}^{\rm T}) \,. \tag{3}$$

Чем больше величина b_{α} , тем выше уровень межфазной адгезии. Для достаточно большого числа полимерных композитов с разными матрицами и наполнителями величина b_{α} варьируется от -0.19 до 1.39 [36]. Расчёт согласно уравнению (3) для исследуемых нанокомпозитов показал, что для фенилон/аэросил-МП $b_{\alpha} \approx 12$, для фенилон/аэросил $b_{\alpha} \approx 6$, а для нанокомпозитов фенилон/ оксинитрид кремния-иттрия (фенилон/ОКИ) величина b_{α} варьируется в пределах ~ 5,40-0,35, уменьшаясь по мере увеличения φ_n (рис. 2) [32]. Таким образом, уровень взаимодействия полимерная матрица-нанонаполнитель в исследуемых нанокомпозитах существенно (на порядок) может превышать этот показатель для микрокомпозитов. Следуя работе [37], авторы публикаций [32-35] назвали этот эффект наноадгезией. Напомним, что в работе [37] был измерен уровень адгезии для двухслойных плёнок полистирола на микро- и наноуровнях. Оказалось, что в последнем случае адгезионная прочность существенно выше, чем в первом. Авторы работы [37] объяснили указанный эффект наноадгезии разной



Рис. 2. Зависимости параметра b_{α} от объёмного содержания нанонаполнителя φ_n для нанокомпозитов фенилон/аэросил-МП (*I*), фенилон/аэросил (*2*) и фенилон/ОКИ (*3*). Горизонтальная штриховая линия указывает верхнее предельное значение b_{α} для микрокомпозитов [32].

степенью завершённости формирования межфазного слоя между двумя плёнками полистирола.

В случае нанокомпозитов причиной наноадгезии является небольшая площадь контакта полимерная матрица-нанонаполнитель. Небольшая площадь контакта между отдельной частицей нанонаполнителя и полимерной матрицей означает большую площадь этого контакта на единицу объёма нанокомпозита, поскольку последний характеризуется именно многочисленными поверхностями раздела [38]. Существует большое число наблюдений, подтверждающих этот эффект. Так, совсем недавно выяснилось [17], что толщина переходного (или межфазного) слоя в нанокомпозитах полимер/углеродные нанотрубки составляет ~ 125-225 нм, т.е. на порядок больше диаметра собственно нанотрубки. Отметим, что уровень межфазной адгезии в нанокомпозитах контролируется двумя факторами: числом контактов полимерная матрица-поверхность частиц (агрегатов частиц) нанонаполнителя и уровнем физических и/или химических взаимодействий между указанными компонентами.

Первый из указанных факторов, по существу, определяется упомянутыми многочисленными поверхностями раздела в нанокомпозитах. Как будет показано далее, эффект наноадгезии наблюдается только при размере дисперсных частиц менее 80 нм, т.е. только для наночастиц. При сравнении размеров частиц аэросила и ОКИ (для ОКИ средний диаметр частиц равен 64 нм) [32] и данных рис. 2 можно сделать вывод, что на величину b_{α} влияют как минимум два фактора — размеры частиц нанонаполнителя и уровень их агрегации, т.е. в конечном счёте также размеры агрегатов наночастиц. Так, значение b_{α} для аэросила больше, чем для оксинитрида кремния-иттрия (размеры частиц 25 и 64 нм соответственно), и для нанокомпозитов фенилон/аэросил-МП параметр b_{α} существенно (в два раза) больше, чем для нанокомпозитов фенилон/аэросил, поскольку, как уже отмечалось, при обработке порошкообразной смеси фенилон/аэросил во вращающемся электромагнитном поле снижается уровень агрегации частиц аэросила. Кроме того, эффект уменьшения b_{α} с ростом φ_{n} для нанокомпозитов фенилон/ОКИ (см. рис. 2) также обусловлен повышением уровня агрегации частиц оксинитрида кремния – иттрия по мере роста его содержания.

На микрофотографиях поверхности образцов фенилон/аэросил (рис. 3a-в) и фенилон/аэросил-МП (рис. 3r-e) с содержанием аэросила 1 масс. %, полученных с использованием анализатора структуры поверхности Zygo New View 5022, видно подавление процесса агрегации для последней серии нанокомпозитов. Особенно примечателен в этом смысле рис. 3r, на котором заметно "облако" частиц аэросила, которые не смогли объединиться в агрегат из-за применения технологии предварительной обработки в электромагнитном поле. Микрофотографии на рис. 3a-в, наоборот, ясно демонстрируют существенное объединение частиц аэросила в достаточно крупные агрегаты.

Полученные данные подтверждают сделанный ранее вывод о том, что исследуемый эффект наноадгезии является чисто размерным эффектом или истинным наноэффектом [38]. Известно, что при измерениях адгезионной прочности разных пар материалов невозможно достичь полного контакта их поверхностей. Указанный контакт реализуется только по некоторым выступам, что



Рис. 3. Электронные микрофотографии поверхности нанокомпозитов фенилон/аэросил (а – в) и фенилон/аэросил-МП (г – е) [33].

снижает площадь контакта и соответственно адгезионную прочность [39]. При очень малых (нанометрового масштаба) размерах площади контакта наличие больших выступов и впадин на поверхности маловероятно, что приводит к резкому повышению уровня адгезии. Это условие можно выразить более конкретно: наноадгезия достигается при одинаковом масштабе её участников наночастиц и макромолекулярного клубка [34].



Рис. 4. Зависимость параметра b_{α} от средней площади поверхности частиц нанонаполнителя $S_{\rm p}$ для нанокомпозитов, наполненных аэросилом (*1*) и оксинитридом кремния–иттрия (*2*). Горизонтальная штриховая линия указывает уровень совершенной микроадгезии ($b_{\alpha} = 1$) [34].

Зависимость параметра b_{α} от средней площади поверхности частиц нанонаполнителя $S_{\rm p}$ (частицы моделировались как сферы) для нанокомпозитов фенилон/ аэросил, фенилон/аэросил-МП и фенилон/ОКИ приведена на рис. 4. Как можно видеть, наблюдается уменьшение b_{α} или снижение уровня межфазной адгезии по мере роста $S_{\rm p}$ (размера частиц нанонаполнителя) и при $S_{\rm p} \approx 2 \times 10^4$ нм², что соответствует диаметру частиц ~ 80 нм, эта зависимость асимптотически стремится к $b_{\alpha} \approx 1$, т.е. к уровню совершенной микроадгезии ($\alpha_{\rm c} = \alpha_{\rm c}^{\rm T}$, что следует из уравнения (3)).

Эффект наноадгезии сильно влияет на макроскопические свойства полимерных нанокомпозитов. Как следует из данных рис. 1, при введении 1 масс. % аэросила в фенилон величина α_c снижается примерно в три раза (для нанокомпозитов фенилон/аэросил-МП). В случае микрокомпозитов для достижения такого же снижения α_c требуется введение наполнителя с объёмным содержанием $\varphi_n = 0,3-0,7$ [36], т.е. практически на два порядка больше. В случае нанокомпозитов полиамид-6/Na⁺монтмориллонит уменьшение α_c в два раза достигается при введении 4,7 масс. % органоглины [40]. Ниже будет дан сравнительный анализ влияния наноадгезии на механические (раздел 3) и термические (раздел 4) свойства рассматриваемых нанокомпозитов.

Следовательно, изложенные результаты продемонстрировали наличие в полимерных дисперсно-наполненных нанокомпозитах эффекта наноадгезии, заключающегося в сильном повышении уровня взаимодействия полимерная матрица-нанонаполнитель. Этот эффект имеет чисто размерное происхождение и реализуется для частиц нанонаполнителя диаметром менее 80 нм. Эффект наноадгезии оказывает сильное влияние на макроскопические свойства тех нанокомпозитов, в которых он реализуется [32–35].

2.2. Теоретическое описание эффекта наноадгезии: фрактальные модели

Авторы работы [41] выполнили теоретическое исследование факторов, которые определяют наличие эффекта наноадгезии в дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитах и влияют на уровень его интенсивности. Известно [29], что взаимодействие полимер – наполнитель в полимерных композитах (нанокомпозитах) определяется двумя группами факторов: физическими и/или химическими и структурными. Поверхность дисперсных частиц нанонаполнителя, с которой взаимодействует полимерная матрица, является фрактальным объектом [42, 43]. Это означает, что число мест контакта N_u зависит от размерности доступной для такого контакта (неэкранированной) поверхности наночастицы d_u и определяется следующим образом [44, 45]:

$$N_{\rm u} \sim r_{\rm p}^{d_{\rm u}},\tag{4}$$

где *г*_р — радиус частицы нанонаполнителя.

В свою очередь, размерность d_u связана с фрактальной размерностью поверхности частицы нанонаполнителя d_s и определяется согласно уравнению [38]:

$$d_{\rm u} = d_{\rm s} - 1 + \frac{d - d_{\rm s}}{d_{\rm w}} \,, \tag{5}$$

где d — размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в нашем случае d = 3), d_w — размерность случайного блуждания на фрактале, которую можно оценить согласно правилу Аарони – Штауффера [44]:

$$d_{\rm w} = d_{\rm s} + 1 \,. \tag{6}$$

Размерность *d*_s рассчитывалась с помощью уравнения [46]:

$$S_{\rm u} = 410 \left(\frac{D_{\rm p}}{2}\right)^{d_{\rm s}-d},\tag{7}$$

где удельная поверхность наночастиц S_u даётся в м² г⁻¹, а их диаметр D_p — в нм.

Для величин $d_u > 1,50$ было показано [47], что эффективное значение этой размерности d_u^{eff} снижается с увеличением её номинальной величины. Наблюдаемое поведение описывается следующим уравнением [47]:

$$d_{\rm u}^{\rm eff} = 2 - d_{\rm u} \,. \tag{8}$$

Соотношение (4) с заменой d_u на d_u^{eff} получено для одной частицы нанонаполнителя, а рассчитать число таких частиц на единицу объёма нанокомпозита можно следующим образом [48]:

$$N_{\rm p} = \frac{\varphi_{\rm n}}{V_{\rm p}} \,, \tag{9}$$

где $V_{\rm p}$ — объём частицы, определяемый по её диаметру $D_{\rm p}$ в предположении сферической формы таких частиц.

Полагая $\varphi_n = \text{const}$, получим уравнение для расчёта суммарного числа мест контакта полимерная матрица – нанонаполнитель $N_u^{\text{sum}} (N_u^{\text{sum}} = N_u N_p)$ [48]:

$$V_{\rm u}^{\rm sum} = \frac{c_{\rm pc}}{r_{\rm p}^{5-d_{\rm u}}},\tag{10}$$

где константа c_{pc} введена из-за наличия знака пропорциональности в соотношении (4) и по своему смыслу является показателем уровня физических и/или химических взаимодействий полимерная матрица – нанонаполнитель [29]. Очевидно, что эта константа может быть разной для различных сочетаний полимер – наполнитель. В дальнейшем величина c_{pc} выбиралась постоянной для фиксированной пары полимерная матрица – нанонаполнитель, но таким образом, чтобы соблюдалось примерное условие [5]

$$b_{\alpha} \approx N_{\rm u}^{\rm sum} \,, \tag{11}$$

поскольку последний параметр даётся в относительных единицах в силу методики его расчёта.

Как показали расчёты по уравнению (10), при указанном способе выбора константы срс между параметрами b_{α} и $N_{\mathrm{u}}^{\mathrm{sum}}$ наблюдается примерное равенство для обеих серий рассматриваемых нанокомпозитов, но для получения общего линейного соотношения $b_{\alpha}(N_{\mathrm{u}}^{\mathrm{sum}})$ в уравнении (10) требуются разные контанты с_{рс} для нанокомпозитов фенилон/аэросил и фенилон/ОКИ, а именно 317 и 882 соответственно. Это указывает на то, что уровень физических и/или химических взаимодействий фенилон/ ОКИ в три раза выше, чем для пары фенилон/аэросил. Зависимость $b_{\alpha}(N_{\mathrm{u}}^{\mathrm{sum}})$ для рассматриваемых нанокомпозитов оказалась линейной и проходящей через начало координат (рис. 5а). Последнее условие необходимо для корректности указанной корреляции: очевидно, что при отсутствии мест контакта полимерная матрица-нанонаполнитель или $N_{u}^{\text{sum}} = 0$ межфазная адгезия как явление также не может быть реализована ($b_{\alpha} = 0$) [6].

Важно отметить, что согласно данным, представленным на рис. 5а, уровень межфазной адгезии для пары фенилон/аэросил существенно выше, чем для пары фенилон/ОКИ, несмотря на гораздо более высокое значение с_{рс} для последней. Это указывает на важность структурных факторов в определении уровня межфазной адгезии (наноадгезии) в полимерных композитах. Такое соотношение срс и структурных факторов следует из уравнения (10): если параметр b_{α} прямо пропорционален $c_{\rm pc}$, то его зависимость от $r_{\rm p}$ и $d_{\rm u}$ имеет степенну́ю, т.е. более сильную форму. К структурным параметрам следует отнести следующие: размер частиц нанонаполнителя, характеризуемый их радиусом r_p, структуру поверхности частиц нанонаполнителя, характеризуемую размерностью d_s, и степень агрегации частиц нанонаполнителя, характеризуемую радиусом агрегатов этих частиц R_{ag} . Рассмотрим влияние указанных структурных параметров.

Зависимости параметра b_{α} от радиуса частиц нанонаполнителя в интервале $r_{\rm p} = 7,5-80$ нм при трёх фиксированных размерностях $d_{\rm s}$: 2,0 (евклидова поверхность), 2,5 и 3,0, рассчитанные согласно уравнению (10) с учётом условия $b_{\alpha} \approx N_{\rm u}^{\rm sum}$, приведены на рис. 5б. Как и ожидалось [32], реализация эффекта наноадгезии возможна только в интервале $r_{\rm p} = 7,5-40$ нм, хотя для частиц с очень шероховатой поверхностью ($d_{\rm s} = 3,0$) этот интер-



Рис. 5. (а) Зависимость параметра b_{α} от числа неэкранированных мест поверхности частиц нанонаполнителя N_{u}^{sum} для нанокомпозитов фенилон/аэросил (1) и фенилон/ОКИ (2) [41]. (б) Зависимости параметра b_{α} от радиуса частиц нанонаполнителя r_{p} при размерности поверхности этих частиц $d_{s} = 2,0$ (1), 2,5 (2) и 3,0 (3). На рисунках 6-r горизонтальная штриховая линия указывает уровень совершенной микроадгезии ($b_{\alpha} = 1$) [41]. (в) Зависимости параметра b_{α} от размерности частиц нанонаполнителя d_{s} при радиусе этих частиц $r_{p} = 20$ (1) и 40 (2) нм [41]. (г) Экспериментальные (1) и рассчитанные согласно уравнениям (11) и (12) (2) зависимости параметра b_{α} от объёмного содержания нанонаполнителя ϕ_{n} для нанокомпозитов фенилон/ОКИ [41].

вал несколько расширяется, но при относительно небольших значениях b_{α} в интервале 2–3 [5].

Зависимости $b_{\alpha}(d_s)$, рассчитанные аналогичным способом при двух фиксированных значениях $r_p = 20$ и 40 нм (рис. 5в), по существу подтверждают выводы, сделанные из представленных на рис. 5б графиков: значительный рост b_{α} с увеличением d_s наблюдается для небольших частиц нанонаполнителя с радиусом $r_p = 20$ нм, а для предельного значения $r_p = 40$ нм реализация достаточно слабого эффекта наноадгезии возможна только при больших d_s ($d_s > 2,7$).

В работе [32] на примере нанокомпозитов фенилон/ ОКИ было продемонстрировано сильное влияние процесса агрегации частиц ОКИ по мере увеличения содержания нанонаполнителя φ_n на величину b_α , а именно, её существенное снижение с ростом φ_n (см. рис. 2). Для полимерных композитов полигидроксиэфир/графит было показано, что агрегация частиц наполнителя подчиняется следующей закономерности [49]:

$$R_{\rm ag} \sim \varphi_{\rm n}^{1/2} \,, \tag{12}$$

где R_{ag} и φ_n — радиус агрегатов частиц графита и его объёмное содержание соответственно.

Если предположить, что соотношение (12) корректно и для описания процесса агрегации частиц ОКИ, а также определить константу пропорциональности в этом соотношении из условия $R_{\rm ag} = 32$ нм при $\varphi_{\rm n} = 0,0009$, т.е. в предположении, что при наименьшем значении φ_n агрегации не происходит, то можно рассчитать величину $b_{\alpha} =$ $= N_{\rm u}^{\rm sum}$ согласно уравнению (10) при $c_{\rm pc} = 882$ и сравнить её с экспериментальными данными, приведёнными на рис. 2 [32]. Это сравнение показало (рис. 5г) хорошее соответствие экспериментальных данных и результатов расчёта согласно рассмотренной выше методике. Отметим сильное влияние процесса агрегации на величину b_{α} : увеличение содержания оксинитрида кремния-иттрия в 50 раз, приводящее к повышению $R_{\rm ag}$ по сравнению с $r_{\rm p}$ примерно в 7 раз, даёт снижение величины b_{α} или уровня межфазной адгезии приблизительно в 14 раз.

Таким образом, рассмотренные результаты, при получении которых использованы представления фрактального анализа, показали, что на уровень межфазной адгезии (наноадгезии) в полимерных дисперсно-наполненных нанокомпозитах влияют три фактора, а именно размеры частиц нанонаполнителя, степень их агрегации и структура их поверхности. Как и следовало ожидать, наиболее сильное влияние на реализацию эффекта наноадгезии оказывают первые два фактора, поскольку указанный эффект имеет размерное происхождение [32–35]. Кроме того, для разных пар полимер – нанонаполнитель определённое влияние на параметр b_{α} оказывает уровень их физического и/или химического взаимодействия [41].

В работах [50, 51] теоретическое исследование эффекта наноадгезии в дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитах выполнено в рамках термодинамического фрактального подхода [52]. В исследовании [52] рассмотрена термодинамическая модель сорбционных явлений на фрактальных объектах и показано, что объём ϑ , занимаемый фрактальным объектом единичной массы, определяется уравнением

$$\vartheta = \rho_0^{-1} m_0^{1-3/d_{\rm s}} \,, \tag{13}$$

где ρ_0 — плотность нанонаполнителя, m_0 — масса частицы нанонаполнителя. Для полимерных нанокомпозитов слой полимера, адсорбированный частицей нанонаполнителя, можно рассматривать как межфазный слой, объём ϑ — как объём собственно наночастицы и межфазного слоя. В таком случае отношение объёмных долей межфазного слоя φ_{int} и нанонаполнителя φ_n в первом приближении можно записать следующим образом [51]:

$$\frac{\varphi_{\rm int}}{\varphi_{\rm n}} = \frac{\vartheta}{\vartheta_0} = \frac{m^{1-3/d_{\rm s}}}{\rho m_0/\rho_0} \approx \frac{1}{m_0^{3/d_{\rm s}}} , \qquad (14)$$

где ρ — плотность полимерной матрицы.

Рассмотрим методы оценки параметров, входящих в уравнение (14). Величину m_0 для неагрегированного нанонаполнителя оценивали как массу сферы плотностью ρ_0 , которая равна [53]

$$\rho_0 = 0.188 (D_p)^{1/3} \quad [\text{Kr m}^{-3}]. \tag{15}$$

Следовательно, согласно термодинамической трактовке, соотношение между φ_{int} и φ_n можно записать в виде [50]

$$\varphi_{\rm int} = k\varphi_{\rm n} \,, \tag{16}$$

где

$$k = m_0^{-3/d_{\rm s}} \,. \tag{17}$$

Другое соотношение между φ_{int} и φ_n , полученное в рамках фрактального анализа [33], имеет следующую форму:

$$\varphi_{\rm int} = c\varphi_{\rm n}b_{\alpha}\,,\tag{18}$$

где c — коэффициент пропорциональности между φ_{int} и φ_n при условии совершенной микроадгезии, т.е. при $b_{\alpha} = 1$. Величины c равны 1,08, 0,26, 0,29 и 0,17 для нанокомпозитов на основе фенилона, наполненных неагрегированным аэросилом (фенилон/аэросил-МП), агрегированным аэросилом (фенилон/аэросил), ОКИ и β -сиалоном (твёрдый раствор Al₂O₃ и AlN в β -Si₃N₄) соответственно. Значения b_{α} для этих же нанокомпозитов составляют 15, 6, 2,7 и 2,4 [5]. Зависимости k и cb_{α} от диаметра частиц нанонаполнителя D_p для указанных выше нанокомпозитов представлены на рис. 6а. Поскольку уравнения (13) и (14) дают величину ϑ в относительных единицах из-за использования в этих уравнениях нецелой размерности d_s , то в качестве k принята величина



Рис. 6. (а) Зависимости параметров k (сплошная линия) и cb_{α} (треугольники) от диаметра частиц нанонаполнителя $D_{\rm p}$ [50]. (б) Зависимости параметра k от диаметра частиц нанонаполнителя $D_{\rm p}$, рассчитанные при предельных значениях размерности $d_{\rm s} = 2$ (1) и 3 (2) [51].

 $50/m_0^{3/d_s}$. Как следует из данных рис. 6а, получено близкое соответствие зависимостей $k(D_p)$ и $cb_{\alpha}(D_p)$, рассчитанных в рамках термодинамической и фрактальной концепций соответственно. По мере роста D_р наблюдается очень быстрый спад величин k и cb_{α} , т.е. снижение уровня межфазной адгезии. Такой тип зависимости указывает на то, что рассматриваемый эффект наноадгезии является истинным наноэффектом [38]. Для подтверждения этого постулата был выполнен расчёт зависимостей $k(D_{\rm p})$, где k определён как $50/m_0^{3/d_{\rm s}}$, для двух предельных значений *d*_s = 2 и 3. Эти зависимости (рис. 6б) настолько близки, что для практических целей могут быть аппроксимированы одной корреляцией (ср. с данными рис 5б). Следовательно, определяющим фактором для эффекта наноадгезии является диаметр частиц $D_{\rm p}$, что подтверждает сделанный ранее вывод о размерном происхождении этого эффекта [5].

Таким образом, приведённые результаты вновь подтвердили, что эффект наноадгезии имеет чисто размерное происхождение, т.е. является истинным наноэффектом. Описание этого эффекта в рамках термодинамической и фрактальной концепций показало их хорошее соответствие. Важным фактором, существенно влияющим на уровень межфазной адгезии, является агрегация частиц нанонаполнителя.

В заключение настоящего раздела рассмотрим оценку температурной зависимости уровня межфазной адгезии, характеризуемого параметром b_{α} , для дисперснонаполненных нанокомпозитов фенилон/аэросил. Авторы [54] получили следующую обобщённую корреляцию между разностью величин коэффициента теплового расширения α_c для нанокомпозитов и α_m для матричного полимера (фенилона) $\Delta \alpha_c$, содержанием нанонаполнителя W_n (в масс. %) и параметром b_{α} :

$$\frac{\Delta \alpha_{\rm c}}{W_{\rm n}} = 2.5 \times 10^{-4} b_{\alpha} \,, \tag{19}$$

которая позволяет рассчитать температурную вариацию b_{α} . На рисунке 7 приведены зависимости $b_{\alpha}(T)$ для двух



Рис. 7. Зависимости параметра b_{α} от температуры испытаний *T* для нанокомпозитов фенилон/аэросил-МП (*I*) и фенилон/аэросил (*2*). Вертикальная штриховая линия указывает температуру стеклования $T_{\rm g}$ [54].

нанокомпозитов фенилон/аэросил, позволяющие сделать следующие выводы. Во-первых, для нанокомпозитов фенилон/аэросил-МП с подавленной агрегацией частиц аэросила уровень межфазной адгезии существенно выше, чем для нанокомпозитов фенилон/аэросил, где указанная агрегация имеет место. Во-вторых, рост температуры приводит к снижению b_{α} , и для нанокомпозитов фенилон/аэросил при высоких T величина b_{α} снижается до уровня микрокомпозитов. В-третьих, резкое повышение b_{α} при температуре стеклования $T_{\rm g}$ наблюдается только в случае наноадгезии. Это означает, что резкое повышение молекулярной подвижности при $T_{\rm g}$ способно повысить уровень межфазной адгезии только при полном контакте полимер–нанонаполнитель [54].

2.3. Практические аспекты реализации эффекта наноадгезии

Рассмотрим практические аспекты реализации эффекта наноадгезии в полимерных нанокомпозитах. Для нанокомпозитов полимер/органоглина предложена концепция "эффективной частицы глины", которая включает не только собственно слоевой нанонаполнитель, но и прилегающие к нему (или находящиеся между пластинами интеркалированного силиката) слои полимерной матрицы [2]. Аналогичный подход использовали авторы [3, 55] для описания усиления полимерных нанокомпозитов в качестве общего случая. Степень усиления E_n/E_m полимерных композитов в рамках теории перколяции предложено описывать следующим уравнением [56]:

$$\frac{E_{\rm n}}{E_{\rm m}} = 1 + 11\varphi_{\rm n}^{1,7}, \qquad (20)$$

где E_n и E_m — модули упругости композита и исходного матричного полимера.

Видоизменённый применительно к нанокомпозитам вариант соотношения (20) имеет вид [5]

$$\frac{E_{\rm n}}{E_{\rm m}} = 1 + 11(\varphi_{\rm n} + \varphi_{\rm int})^{1,7} \,. \tag{21}$$

В уравнении (21) предполагается, что в концепции [55] в качестве "эффективной частицы нанонаполнителя" независимо от его природы рассматривается собственно наночастица и окружающий её межфазный слой. Тогда сумму ($\varphi_n + \varphi_{int}$) следует рассматривать как эффективную объёмную степень наполнения φ_n^{eff} [57].

Фрактальная модель формирования межфазного слоя в полимерных нанокомпозитах показала, что между параметрами φ_{int} и φ_n существует простое соотношение [58]:

$$\varphi_{\rm int} = c\varphi_{\rm n} \,, \tag{22}$$

где коэффициент с может варьироваться в достаточно широких пределах в зависимости от геометрии частицы нанонаполнителя, структуры её поверхности и молекулярных характеристик полимерной матрицы. Отметим один очень важный аспект проблемы. И концепция "эффективной частицы глины" [2], и фрактальная модель формирования межфазного слоя [58] предполагают совершенную адгезию между полимерной матрицей и нанонаполнителем. В рамках рассмотренной в разделе 1 трактовки совершенная адгезия отвечает условию $\alpha_c = \alpha_c^T$ или, исходя из уравнения (3), критерию $b_{\alpha} = 1,0$. По существу, обе указанные трактовки не учитывают влияния межфазной адгезии на свойства полимерных нанокомпозитов, что по отмеченным выше причинам [18] является их принципиальным недостатком. Как показано в работе [37], толщина межфазного слоя пропорциональна адгезионной прочности, что позволяет учесть уровень межфазной адгезии с помощью простого уравнения (18). Тогда эффективную степень наполнения φ_n^{eff} можно записать следующим образом [59]:

$$\varphi_{n}^{\text{eff}} = \varphi_{n} + \varphi_{\text{int}} = \varphi_{n} + cb_{\alpha}\varphi_{n} = \varphi_{n}(1 + cb_{\alpha}).$$
(23)

Уравнение (23) наглядно демонстрирует влияние уровня адгезии (наноадгезии) на свойства нанокомпозитов. Простой расчёт показывает, что при одинаковых *с* увеличение b_{α} от 1 до 15, т.е. реализация эффекта наноадгезии, увеличивает величину φ_{n}^{eff} примерно на порядок.

В последние 15 лет большое внимание уделяется нанокомпозитам полимер/органоглина [60], основным достоинством которых является меньшее (примерно на порядок) содержание наполнителя по сравнению с традиционными композитами, обеспечивающее тот же уровень свойств. Приведённая выше оценка демонстрирует, что нанокомпозиты с реализацией эффекта наноадгезии (при достаточно больших $b_{\alpha} > 10$) соотносятся с нанокомпозитами полимер/органоглина так же, как последние с традиционными композитами. В подтверждение этого тезиса в табл. 1 приведены основные характеристики нанокомпозитов фенилон/аэросил-МП с содержанием аэросила 0,3 масс. % и нанокомпозитов полимер/ органоглина, у которых молекулярные характеристики полимерной матрицы и фенилона достаточно близки, с содержанием органоглины в интервале 3,0-4,7 масс. %. Как следует из сравнения изменений модуля упругости $E_{\rm n}$, температуры начала термодеструкции $T_{5\%}$, коэффициента теплового расширения ас, деформации до разрушения є_f и ударной вязкости А_р для нанокомпозитов фенилон/аэросил-МП, с одной стороны, и полибутилентерефталат/монтмориллонит (ПБТ/ММТ), полиамид-6/ монтмориллонит (ПА-6/ММТ) и полипропилен/монтмориллонит (ПП/ММТ) — с другой, эти характеристики сопоставимы для указанных пар нанокомпозитов, хотя содержание аэросила для первого из них ниже содержания ММТ в нанокомпозитах полимер/органоглина на порядок и более.

Таблица 1. Сравнение изменения свойств нанокомпозитов фенилон/ аэросил-МП с содержанием аэросила 0,3 масс.% и полимер/органоглина [59]

| Свойство | Нанокомпозит | | | |
|--|------------------------------|--|--|--|
| | фенилон/аэросил-МП | полимер/органоглина | | |
| $E_{c}, MΠa$ $T_{5\%}, K$ $\alpha_{c}, \%$ $\varepsilon_{f}, \%$ $A_{p}, \%$ | 239 35 33 56 6,1 | 390 для ПБТ/ММТ-3,0 [60] 17 для ПБТ/ММТ-3,0 [60] 52 для ПА-6/ММТ-4,7 [40] 62 для ПП/ММТ-2,5 [4] 15 для ПА-6/ММТ-4,7 [40] | | |

Примечание: цифры у условных обозначений нанокомпозитов полимер/органоглина означают содержание Na⁺-монтмориллонита, выраженное в масс.%.

Следует отметить практическую важность снижения коэффициента теплового расширения. Во-первых, полимеры имеют высокие значения этого параметра, которые могут на порядок превышать соответствующий показатель для других материалов [36]. Поэтому полимерные изделия, работающие в контакте с другими материалами (металлом, бетоном и т.д.), при вариации температуры могут подвергаться деформированию и разрушению. Во-вторых, несоответствие коэффициентов теплового расширения наполнителя и полимерной матрицы в полимерных композитах вызывает деформацию межфазных слоёв, отрицательно сказывающуюся на свойствах этих материалов. Очевидно, что использование небольших количеств дисперсного нанонаполнителя при условии реализации эффекта наноадгезии может устранить (или ослабить) этот нежелательный эффект [59].

2.4. Межфазные области как армирующий элемент полимерных нанокомпозитов

В уравнении (21) предполагается, что межфазные области являются армирующим элементом структуры полимерных нанокомпозитов наряду с собственно нанонаполнителем. Такое предположение является чисто теоретическим и основано на постулате "замораживания" молекулярной подвижности полимерной матрицы у поверхности частиц нанонаполнителя [61]. Авторы [62] подтвердили этот постулат экспериментально с помощью совеременных наноскопических методик на примере бутадиен-стирольного каучука (БСК), наполненного наноразмерным фуллеренсодержащим минералом - наношунгитом [63]. Наноструктура рассматриваемого нанокомпозита БСК/наношунгит исследована на атомно-силовых микроскопах Nano-DST (Pacific Nanotechnology, США) и Easy Scan DFM (Nanosurf, Швейцария) полуконтактным методом в режиме модуляции силы. Результаты атомно-силовой микроскопии обрабатывали с помощью специализированного программного пакета SPIP (Scanning Probe Image Processor, Дания) [62, 63].

На рисунке 8 представлены результаты расчёта модулей упругости компонентов нанокомпозита БСК/ наношунгит (матрицы, частицы нанонаполнителя и межфазных слоёв), полученные в процессе интерполяции данных наноиндентирования. Обработанное с помощью SPIP изображение полимерного нанокомпозита с наночастицами шунгита позволяет определить из экспериментальных данных толщину межфазного слоя lint, который на рис. 8б представлен как ступеньки на границе эластомерная матрица – нанонаполнитель. Измерения ширины 34 таких ступенек (межфазных слоёв) на обработанных в SPIP изображениях разных сечений межфазного слоя дало среднюю экспериментальную величину $l_{int} = 8,7$ нм. Кроме того, результаты наноиндентирования (рис. 8б, цифры справа) показали, что модуль упругости межфазных слоёв всего на 23-45 % ниже модуля упругости нанонаполнителя, но выше соответствующего параметра полимерной матрицы в 6,0-8,5 раз. Эти экспериментальные данные подтверждают, что для исследуемого нанокомпозита межфазный слой является армирующим элементом в той же степени, что и собственно нанонаполнитель [5, 61].

Затем авторы [62] выполнили теоретическую оценку величины *l*_{int} двумя методами и сравнили эти результаты с полученными экспериментально. Первый метод моде-



Рис. 8. (а) Обработанное в SPIP изображение нанокомпозита бутадиен-стирольный каучук/наношунгит, полученное методом модуляции силы, и (б) механические характеристики структурных компонентов по данным наноиндентирования (деформация 150 нм) [62].

лирует межфазный слой в полимерных композитах как результат взаимодействия двух фракталов — полимерной матрицы и поверхности наполнителя [20, 24]. В этом случае существует единственный линейный масштаб l, определяющий расстояние взаимопроникновения этих фракталов [64]. Поскольку модуль упругости наполнителя значительно выше соответствующего показателя для каучука (в рассматриваемом случае — в 11 раз, рис. 86), то указанное взаимодействие сводится к внедрению поверхности нанонаполнителя в полимерную матрицу и тогда $l = l_{int}$. В этом случае можно записать [64]:

$$l_{\rm int} \approx a \left(\frac{r_{\rm p}}{a}\right)^{2(d-d_{\rm s})/d},$$
 (24)

где *а* — нижний линейный масштаб фрактального поведения, который для полимеров принимается равным длине статистического сегмента *l*_{st} [65], *r*_p — радиус частицы (а точнее, агрегата частиц) нанонаполнителя, который для наношунгита равен 167,5 нм [63].

Величина *l*_{st} определяется следующим образом [66]:

$$l_{\rm st} = l_0 C_{\infty} \,, \tag{25}$$

где l_0 — длина скелетной связи основной цепи, равная 0,154 нм для обоих блоков БСК [67], C_{∞} — характеристическое отношение, которое является показателем статистической гибкости полимерной цепи [68]. Для БСК величина $C_{\infty} = 12,5$ [62].

Фрактальная размерность поверхности наношунгита $d_{\rm s}$ определена с помощью уравнения (7), а удельная поверхность $S_{\rm u}$ этого нанонаполнителя — согласно формуле [56]:

$$S_{\rm u} = \frac{3}{\rho_{\rm n} r_{\rm p}} \,, \tag{26}$$

где ρ_n — плотность агрегата частиц наношунгита, рассчитанная согласно уравнению (15).

Расчёт согласно уравнениям (7), (15) и (26) даёт $d_{\rm s} = 2,44$. Далее, используя оценённые указанным образом параметры, из уравнения (24) получаем теоретическое значение толщины межфазного слоя $l_{\rm int}^{\rm theor} = 7,8$ нм. Эта величина достаточно близка к полученной экспериментально (их расхождение составляет ~ 10%).

Второй способ оценки величины *l*^{theor} состоит в использовании двух уравнений [69]:

$$\varphi_{\rm int} = (d_{\rm s} - 2)\,\varphi_{\rm n}\,,\tag{27}$$

$$\varphi_{\rm int} = \varphi_{\rm n} \left[\left(\frac{r_{\rm p} + l_{\rm int}^{\rm theor}}{r_{\rm p}} \right)^3 - 1 \right], \tag{28}$$

где φ_{int} и φ_n — относительные объёмные доли межфазных областей и нанонаполнителя соответственно. Сочетание указанных уравнений позволяет получить следующую формулу для расчёта l_{int}^{theor} [62]:

$$l_{\text{int}}^{\text{theor}} = r_p [(d_s - 1)^{1/3} - 1].$$
 (29)

Расчёт согласно формуле (29) даёт для рассматриваемого нанокомпозита $l_{int}^{theor} = 10,8$ нм, что также достаточно хорошо согласуется с экспериментом (в этом случае расхождение между l_{int} и l_{int}^{theor} составляет ~ 19%).

И в заключение отметим важное экспериментальное наблюдение, которое следует из обработанных по программе SPIP результатов сканирования поверхности рассматриваемого нанокомпозита (рис. 8б). Как можно видеть, у одной поверхности частицы наношунгита может наблюдаться от одной до трёх (в среднем — двух) ступенек, структурно идентифицируемых как межфазные слои. Характерно, что ширина этих ступенек (или lint) примерно равна ширине первой (ближайшей к поверхности наночастицы) ступеньки. Таким образом, указанное наблюдение предполагает, что в эластомерных нанокомпозитах формируются в среднем два межфазных слоя: первый — за счёт взаимодействия поверхности частицы нанонаполнителя с эластомерной матрицей, в результате чего молекулярная подвижность в этом слое замораживается и его состояние уже является стеклообразным, а второй — за счёт взаимодействия стеклообразного межфазного слоя с эластомерной полимерной матрицей. Наиболее важным с практической точки зрения в этом случае является вопрос, служит ли армирующим элементом нанокомпозита один межфазный слой или оба. Для решения этого вопроса были выполнены следующие количественные оценки. Степень усиления $(E_{\rm n}/E_{\rm m})$ полимерных нанокомпозитов даётся уравнением (21), в котором сумма ($\phi_n + \phi_{int}$) согласно уравнению (27) равна [62]:

$$\varphi_{\rm n} + \varphi_{\rm int} = \varphi_{\rm n}(d_{\rm s} - 1)\,,\tag{30}$$

если армирующим элементом является один межфазный слой (ближайший к поверхности наношунгита) и

$$\varphi_{\rm n} + 2\varphi_{\rm int} = \varphi_{\rm n}(2d_{\rm s} - 3)\,,\tag{31}$$

если армирующим элементом являются оба межфазных слоя.

Расчёт согласно уравнениям (30) и (31) дал следующие величины E_n/E_m : 4,60 и 6,65 соответственно. Поскольку экспериментальное значение $E_n/E_m = 6,10$ ближе к вели-

чине, рассчитанной согласно уравнению (31), то это означает, что в рассматриваемых нанокомпозитах армирующим элементом являются оба межфазных слоя. Поэтому в уравнениях для определения величины l_{int} (например, уравнении (24)) следует ввести коэффициент 2 в случае нанокомпозитов с эластомерной матрицей. Напомним, что в своём первоначальном виде уравнение (24) было получено как соотношение со знаком пропорциональности, т.е. без фиксированного коэффициента пропорциональности [64], а авторы [70] получили для дисперсного наполнителя коэффициент 1/2.

Следовательно, использованные авторами [62] наноскопические методики позволяют сделать оценку как структурных особенностей межфазного слоя в полимерных нанокомпозитах, так и его размеров и свойств. Впервые показано, что в эластомерных дисперсно-наполненных нанокомпозитах формируются два и более последовательных межфазных слоя, которые являются армирующим элементом для указанных нанокомпозитов. Предложенные теоретические методики оценки толщины межфазного слоя, разработанные в рамках фрактального анализа, дают достаточно хорошее соответствие с экспериментом.

2.5. Структура нанонаполнителя в полимерной матрице

Хорошо известно [71, 72], что в дисперсно-наполненных эластомерных нанокомпозитах (резинах) частицы нанонаполнителя формируют линейные пространственные структуры (цепочки). В то же время в полимерных композитах, наполненных дисперсными микрочастицами, (микрокомпозитах) частицы (агрегаты частиц) наполнителя образуют фрактальный каркас, который определяет структуру полимерной матрицы (аналог фрактальной решётки в компьютерном моделировании) [24]. С этим связаны разные механизмы формирования структуры полимерной матрицы в микро- и нанокомпозитах. Если в первых наличие фрактального каркаса частиц (агрегатов частиц) наполнителя приводит к "возмущению" структуры полимерной матрицы, что выражается в увеличении её фрактальной размерности $d_{\rm f}$ [24, 25], то в случае полимерных нанокомпозитов при изменении содержания нанонаполнителя величина $d_{\rm f}$ не меняется и равна фрактальной размерности структуры матричного полимера [5]. Как и следовало ожидать, изменение механизма структурообразования указанных классов композитов определяет изменение их свойств, в частности, степени усиления.

В настоящее время существует несколько методик определения структуры (распределения) наполнителя в полимерной матрице, как экспериментальных [73, 74], так и теоретических [24]. Все указанные методики характеризуют это распределение фрактальной размерностью *D*_в каркаса частиц наполнителя. Однако корректное определение фрактальной (хаусдорфовой) размерности любого объекта включает три обязательных условия. Первым из них является указанное выше определение численного значения фрактальной размерности, которая не должна быть равной топологической размерности объекта. Как известно [75], любой реальный (физический) фрактал обладает фрактальными свойствами только в определённом интервале масштабов. Поэтому вторым условием является доказательство самоподобия объекта в этом интервале масштабов [76]. И, наконец,

третьим условием является корректный выбор самого интервала масштабов измерения. Как показано в работах [77, 78], минимальный интервал должен перекрывать по крайней мере одну итерацию самоподобия.

Авторы работы [79] выполнили оценку размерности $D_{\rm B}$ как экспериментально, так и теоретически, и решили проблему выполнения двух указанных выше условий [77, 78], т.е. получили строгое доказательство фрактальности каркаса частиц (агрегатов частиц) наполнителя в дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитах на примере нанокомпозита полипропилен/карбонат кальция (ПП/СаСО₃).

На рисунке 9а приведена электронная микрофотография скола для нанокомпозита ПП/СаСО₃ с массовым содержанием CaCO₃ $W_n = 4$ масс. %. Микрофотография наглядно демонстрирует наличие в указанном нанокомпозите распределения частиц (агрегатов частиц) нанонаполнителя в интервале размеров от ~ 80 нм (отдельные частицы CaCO₃) до ~ 360 нм (агрегаты частиц CaCO₃). Это обстоятельство определяет необходимость количественной характеристики указанного распределения, что сделано в работе [73] с помощью размерности D_B .

Первый метод экспериментального определения размерности $D_{\rm B}$ использует следующее фрактальное соотношение [80, 81]:

$$D_{\rm B} = \frac{\ln N}{\ln \rho} \,, \tag{32}$$

где N — число частиц размером ρ .

На основании данных электронной микроскопии (см. рис. 9а) были установлены размеры частиц. Для исследуемого нанокомпозита измерялось не менее 200 частиц, размеры которых объединялись в 8 групп, и получали средние значения N и ρ . Затем была построена зависимость $N(\rho)$ в двойных логарифмических координатах, которая оказалась линейной, и по наклону этой зависимости (рис. 9б) рассчитывалась величина $D_{\rm B}$. Очевидно, что при использовании такого метода фрактальная размерность $D_{\rm B}$ определяется в двумерном евклидовом пространстве, тогда как реальный нанокомпозит должен рассматриваться в трёхмерном евклидовом пространстве. Для перерасчёта $D_{\rm B}$ на случай трёхмерного пространства может быть использовано следующее уравнение [82]:

$$D3 = \frac{d + D2 - \left[(d - D2)^2 - 2 \right]^{1/2}}{2},$$
(33)

где D3 и D2 — соответствующие фрактальные размерности в трёх- и двумерном евклидовом пространствах, d = 3.

Рассчитанная указанным образом размерность $D_{\rm B}$ равна 1,44, т.е. она характеризует более или менее разветвлённые построения (цепочки) частиц (агрегатов частиц) нанонаполнителя в структуре полимерного нанокомпозита. Напомним, что для дисперсно-наполненных микрокомпозитов полигидроксиэфир/графит величина $D_{\rm B}$ изменяется в пределах ~ 2,30–2,80 [24], т.е. для этих материалов каркас частиц наполнителя является объёмным, а не линейным объектом [75].

В другом способе экспериментального определения $D_{\rm B}$ используется так называемый "метод квадратов" [83]. Суть его заключается в следующем. На увеличенную микрофотографию нанокомпозита (рис. 9а) накладывается сетка квадратов с размером стороны квадрата α_i , варьирующимся от 4,5 до 24 мм с постоянным отношением $\alpha_{i+1}/\alpha_i = 1,5$, а затем подсчитывается число квадратов N_i , в которые попадают (полностью или частично) частицы нанонаполнителя. Для каждого измерения выбиралось пять произвольных положений сетки относительно микрофотографии. Если каркас частиц нанонаполнителя дракталом, то должно выполняться следующее соотношение [83]:

$$N_i \sim S_i^{-D_{\rm B}/2} \,, \tag{34}$$

где S_i — площадь квадрата, равная α_i^2 .

На рисунке 9в приведена зависимость N_i от S_i в двойных логарифмических координатах для рассматриваемого нанокомпозита ПП/СаСО₃, соответствующая соотношению (34). Как можно видеть, эта зависимость линейна, что позволяет определить величину D_B из её наклона. Определённая согласно соотношению (34) величина D_B равна 1,23, т.е. наблюдается достаточно хорошее соответствие размерностей D_B , полученных двумя описанными методами (их расхождение составляет ~ 15% после перерасчёта этих размерностей для трёхмерного пространства согласно уравнению (33)).

Как показано в работе [84], для самоподобных фрактальных объектов при использовании соотношения (34) должно выполняться условие

$$N_i - N_{i-1} \sim S_i^{-D_{\rm B}}$$
 (35)

На рисунке 9г приведена зависимость, соответствующая соотношению (35) для рассматриваемого наноком-



Рис. 9. (а) Электронная микрофотография скола нанокомпозита $\Pi\Pi/CaCO_3$ с содержанием нанонаполнителя $W_n = 4$ масс.%. (б) Зависимость числа частиц нанонаполнителя N от их размера ρ для нанокомпозита $\Pi\Pi/CaCO_3$ с $W_n = 4$ масс.%. (в) Зависимость числа покрывающих квадратов N_i от их площади S_i , соответствующая соотношению (34) для нанокомпозита $\Pi\Pi/CaCO_3$ с $W_n = 4$ масс.%. (г) Зависимость ($N_i - N_{i-1}$) от величины $S_i^{-D_B/2}$, соответствующая соотношению (35), для нанокомпозита $\Pi\Pi/CaCO_3$ с $W_n = 4$ масс.% (из работы [79]).

позита ПП/CaCO₃. Как можно видеть, эта зависимость линейна, проходит через начало координат, что, согласно соотношению (35), подтверждает самоподобие цепочек частиц (агрегатов частиц) в выбранном интервале α_i . Очевидно, что это самоподобие будет статистическим [84].

С учётом увеличения электронной микрофотографии рис. 9а данные рис. 9г предполагают интервал самоподобия ~ 427–2180 нм для цепочек CaCO₃. В свою очередь, расстояние λ между частицами нанонаполнителя можно рассчитать следующим образом [5]:

$$\lambda = \left[\left(\frac{4\pi}{3\varphi_{\rm n}} \right)^{1/3} - 2 \right] \frac{D_{\rm p}}{2} , \qquad (36)$$

где $\varphi_{\rm n}$ — объёмное содержание нанонаполнителя, $D_{\rm p}$ — диаметр его частиц.

Расчёт согласно уравнениям (15) и (36), где величина φ_n определена как [5]

$$\varphi_{\rm n} = \frac{W_{\rm n}}{\rho_0} \,, \tag{37}$$

даёт величину $\lambda = 95$ нм, т.е., как и следовало ожидать, интервал самоподобия каркаса частиц нанонаполнителя включает несколько частиц (агрегатов частиц) нанонаполнителя.

В работах [77, 78] было показано, что минимальный интервал масштабов измерения S_i должен содержать, по крайней мере, одну итерацию самоподобия. В этом случае должно выполняться условие для отношения максимальной (S_{max}) и минимальный (S_{min}) площадей покрывающих квадратов [78]:

$$\frac{S_{\max}}{S_{\min}} > 2^{2/D_{\rm B}} \,. \tag{38}$$

Следовательно, в рассматриваемом случае получим $S_{\text{max}}/S_{\text{min}} = 576/20,25 = 28,4$, что больше величины $2^{2/D_{\text{B}}} = 2,07$ для нанокомпозита ПП/СаСО₃. Это означает, что интервал масштабов измерения выбран корректно [77].

Число итераций самоподобия μ можно оценить из неравенства [78]

$$\left(\frac{S_{\max}}{S_{\min}}\right)^{D_{\rm B}/2} > 2^{\mu} \,. \tag{39}$$

Используя указанные выше значения входящих в неравенство (39) параметров, для нанокомпозита ПП/ CaCO₃ получим $\mu = 2,30$, т.е. в условиях эксперимента работы [79] число итераций самоподобия больше единицы, что снова подтверждает корректность оценки величины $D_{\rm B}$ [74].

Далее обсудим физические причины более низких значений $D_{\rm B}$ для полимерных нанокомпозитов по сравнению с аналогичными микрокомпозитами, т.е. причины образования первых разветвлённых цепочек частиц (агрегатов частиц) нанонаполнителя. Величину $D_{\rm B}$ можно определить теоретически согласно уравнению [24]:

$$\varphi_{\rm int} = \frac{D_{\rm B} + 2,55d_0 - 7,10}{4,18} \,, \tag{40}$$

где φ_{int} — относительная доля межфазных областей, d_0 — размерность поверхности исходных частиц нанонаполнителя.

Значения d_0 были оценены согласно уравнениям (26) и (7), а φ_{int} — согласно формуле (27). Теоретический расчёт величины D_B по уравнению (40) даёт ~ 1,10, что достаточно хорошо согласуется с приведёнными выше экспериментальными оценками этого параметра. Уравнение (40) однозначно указывает причины более низких значений D_B для нанокомпозитов по сравнению с микрокомпозитами: высокие значения $d_0 = 2,60$ (для микрочастиц графита $d_0 = 2,17$ [42]) и низкие величины φ_n , что определяет небольшие значения φ_{int} (см. уравнение (22)).

Таким образом, изложенные результаты показали, что разветвлённые цепочки частиц (агрегатов частиц) нанонаполнителя в полимерных нанокомпозитах являются физическим фракталом в интервале самоподобия (и, следовательно, фрактальности [81]) ~ 4,27–2180 нм. В этом интервале размерность их структуры $D_{\rm B}$ может быть оценена как экспериментально, так и теоретически согласно соотношениям (32), (34) и (40). Низкие размерности структуры каркаса частиц (агрегатов частиц) нанонаполнителя в полимерных нанокомпозитах обусловлены высокой фрактальной размерностью поверхности частиц исходного нанонаполнителя и низким его содержанием.

2.6. Агрегация частиц нанонаполнителя

В настоящее время одним из наиболее эффективных и экономически выгодных способов улучшения механических свойств полиэтиленов является введение в них различных наполнителей органического или неорганического происхождения. Одним из таких наполнителей является карбонат кальция, применяемый для этой цели продолжительное время. В основном он используется при производстве плёнок полиолефинов различного назначения для увеличения производительности оборудования, придания поверхности плёнки белизны и матовости, облегчения нанесения печати. Однако карбонат кальция с частицами микрометрового диапазона является инертным наполнителем и слабо влияет на механические свойства полученных композитов. Применение наночастиц CaCO₃ даже с использованием связующего агента далеко не всегда изменяет это положение к лучшему [85-87]. В работе [88] показано, что относительно невысокая степень усиления полимерных нанокомпозитов, наполненных наночастицами СаСО₃, обусловлена невысоким уровнем межфазной адгезии и агрегацией указанных наночастиц. Авторы [89] выполнили исследование процесса агрегации нанонаполнителя и его влияния на уровень межфазной адгезии для нанокомпозитов полиэтилен низкой плотности/карбонат кальция $(\Pi \exists H\Pi / CaCO_3).$

Авторы [90] рассмотрели три основных случая зависимости степени усиления E_c/E_m (где E_c и E_m — модули упругости композита и матричного полимера соответственно) от объёмного содержания наполнителя φ_n . Они показали, что существуют следующие основные типы зависимостей $E_c/E_m(\varphi_n)$:

1) совершенная адгезия между наполнителем и полимерной матрицей, описываемая уравнением Кернера, и этот тип зависимости $E_c/E_m(\varphi_n)$ может быть аппроксимирован следующим уравнением:

$$\frac{E_{\rm c}}{E_{\rm m}} = 1 + 11.6\varphi_{\rm n} - 44.4\varphi_{\rm n}^2 + 96.3\varphi_{\rm n}^3;$$
(41)

 нулевая адгезионная прочность при большом коэффициенте трения между наполнителем и полимерной матрицей, когда справедливо уравнение

$$\frac{E_{\rm c}}{E_{\rm m}} = 1 + \varphi_{\rm n} \,; \tag{42}$$

 полное отсутствие взаимодействия и идеальное проскальзывание между наполнителем и полимерной матрицей, когда модуль упругости композита практически определяется поперечным сечением полимера и связан со степенью наполнения уравнением

$$\frac{E_{\rm c}}{E_{\rm m}} = 1 - \varphi_{\rm n}^{2/3} \,. \tag{43}$$

На рисунке 10а приведено сравнение зависимостей E_c/E_m , рассчитанных согласно уравнениям (41)–(43), и полученной экспериментально для нанокомпозитов ПЭНП/СаСО₃. Как следует из рис. 10а, при небольших содержаниях СаСО₃ (до массового содержания $W_n = 15$ масс. % или $\varphi_n = 0,185$ включительно) экспериментальные данные соответствуют уравнению (41), а при более высоких W_n (или φ_n) начинается расхождение теории и эксперимента, которое тем больше, чем выше W_n .

Возможны две причины отмеченного расхождения теории и эксперимента: либо агрегация исходных наночастиц CaCO₃, либо снижение уровня межфазной адгезии. Рассмотрим первую из указанных причин. Оценить степень агрегации исходных частиц нанонаполнителя можно в рамках дисперсионной теории прочности [91], где предел текучести на сдвиг нанокомпозита τ_n определяется как

$$\tau_{\rm n} = \tau_{\rm m} + \frac{Gb_{\rm B}}{\lambda} \,. \tag{44}$$

Здесь $\tau_{\rm m}$ — предел текучести на сдвиг полимерной матрицы, G — модуль сдвига, $b_{\rm B}$ — вектор Бюргерса, λ — расстояние между частицами нанонаполнителя.

В случае агрегации частиц нанонаполнителя уравнение (44) принимает вид [91]

$$\tau_{\rm n} = \tau_{\rm m} + \frac{Gb_{\rm B}}{k(r)\,\lambda}\,,\tag{45}$$

где k(r) — параметр агрегации.

Входящие в уравнения (44) и (45) параметры определяются следующим образом. Общее соотношение между нормальным напряжением σ и напряжением сдвига τ имеет вид [92]

$$\tau = \frac{\sigma}{\sqrt{3}} \,. \tag{46}$$

Модули Юнга *Е* и сдвига *G* связаны между собой как [69]

$$G = \frac{E}{d_{\rm f}},\tag{47}$$

где *d*_f — фрактальная размерность структуры нанокомпозита, определяемая согласно уравнению [75]:

$$d_{\rm f} = (d-1)(1+\nu) \,. \tag{48}$$

Здесь d — размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в нашем случае d = 3), v — коэффициент Пуассона, оцениваемый по результатам механических испытаний с помощью уравнения [93]:

$$\frac{\sigma_{\rm y}}{E_{\rm n}} = \frac{1 - 2\nu}{6(1 + \nu)} \,, \tag{49}$$

где σ_{y} — предел текучести нанокомпозита.

Величина вектора Бюргерса *b*_в для полимерных материалов определяется из соотношения [94]:

$$b_{\rm B} = \left(\frac{60,5}{C_{\infty}}\right)^{1/2} \left[\mathring{\rm A}\right],\tag{50}$$

где C_{∞} — характеристическое отношение, связанное с размерностью $d_{\rm f}$ уравнением [94]:

$$C_{\infty} = \frac{2d_{\rm f}}{d(d-1)(d-d_{\rm f})} + \frac{4}{3}.$$
 (51)

На рисунке 10б приведена зависимость параметра агрегации k(r) от φ_n для нанокомпозитов ПЭНП/ CaCO₃. Как можно видеть, при $\varphi_n > 0,185$ начинается быстрый рост k(r), что предполагает резкое усиление процесса агрегации исходных частиц нанонаполнителя при его достаточно больших содержаниях. Расстояние



Рис. 10. (а) Зависимости степени усиления E_n/E_m от номинального объёмного содержания нанонаполнителя φ_n . 1-3 — теоретические зависимости, соответствующие уравнениям (41)–(43); 4 — экспериментальные данные для нанокомпозитов ПЭНП/СаСО₃. (б) Зависимость параметра агрегации k(r) от объёмного содержания нанонаполнителя φ_n для нанокомпозитов ПЭНП/СаСО₃. (в) Зависимость степени усиления E_n/E_m от реального объёмного содержания нанонаполнителя φ_n . 1 — расчёт согласно уравнению (41); 2 — экспериментальные данные для нанокомпозитов ПЭНП/СаСО₃. (г) Зависимость числа исходных частиц СаСО₃ в одном агрегате n_p от массового содержания нанонаполнителя W_n для нанокомпозитов ПЭНП/СаСО₃. (из работы [89].)

между частицами нанонаполнителя λ можно определить согласно уравнению (36), а сочетание уравнений (15), (36) и (37) позволяет получить следующее соотношение [83]:

$$k(r) \lambda = \left[\left(\frac{0.251 \pi D_{\rm ag}^{1/3}}{W_{\rm n}} \right)^{1/3} - 2 \right] \frac{D_{\rm ag}}{2} , \qquad (52)$$

которое даёт возможность найти реальный, т.е. с учётом агрегации частиц нанонаполнителя, диаметр агрегатов CaCO₃ D_{ag} . Затем из уравнения (15) можно рассчитать реальную величину ρ_0 (ρ_n), а из уравнения (37) — реальную величину φ_n . Далее, используя реальные значения φ_n , можно получить теоретическую зависимость $E_n/E_m(\varphi_n)$ согласно уравнению (41). Такая зависимость и соответствующие экспериментальные данные для нанокомпозитов ПЭНП/СаСО₃ приведены на рис. 10в. Видно, что при таком методе расчёта получено хорошее соответствие теории и эксперимента во всём рассматриваемом интервале W_n . Это соответствие предполагает совершенную (по Кернеру) адгезию между ПЭНП и СаСО₃ независимо от степени агрегации наночастиц.

Оценить уровень агрегации частиц нанонаполнителя можно также по среднему числу исходных наночастиц CaCO₃ в одном агрегате n_p , которое можно рассчитать с помощью уравнения [56]:

$$R_{\rm ag} = \left(\frac{n_{\rm p}S_{\rm p}}{\pi\eta}\right)^{1/2},\tag{53}$$

где R_{ag} — радиус агрегата частиц нанонаполнителя, определяемый с помощью уравнения (52), S_p — площадь поперечного сечения исходной наночастицы, η — плотность упаковки, для монодисперсных кругов равная 0,74 [56].

На рисунке 10г приведена зависимость n_p от массового содержания W_n CaCO₃ для нанокомпозитов ПЭНП/ CaCO₃. Как и следовало ожидать, при $W_n = 15$ масс.% начинается резкий рост величины n_p и при $W_n = 50$ масс. % среднее число наночастиц в одном агрегате уже превышает 40.

Далее проанализируем изменение уровня межфазной адгезии для рассматриваемых нанокомпозитов. Для количественной оценки этого уровня авторы [89] использовали параметр $b_{\rm f}$, который определяется с помощью уравнения [95]

$$\sigma_{\rm f}^{\rm n} = \sigma_{\rm f}^{\rm m} K_{\rm v} - b_{\rm f} \varphi_{\rm n} \,, \tag{54}$$

где $\sigma_f^n \, u \, \sigma_f^m$ — напряжение разрушения нанокомпозита и полимерной матрицы соответственно, K_v — коэффициент концентрации напряжения. Очевидно, что, поскольку увеличение b_f приводит к уменьшению σ_f^n , то, в отличие от параметра b_{α} в уравнении (3), это означает снижение уровня межфазной адгезии [96].

Величина $\sigma_{\rm f}^{\rm m}$ принята равной прочности матричного полимера (для ПЭНП $\sigma_{\rm f}^{\rm m} = 12$ МПа), а величина $K_{\rm v}$ определена с помощью уравнения [96]:

$$\sigma_{\rm f}^{\rm n} = \sigma_{\rm f}^{\rm m} (1 - \varphi_{\rm n}^{2/3}) K_{\rm v} \,. \tag{55}$$

На рисунке 11а приведена зависимость $b_f(W_n)$ для нанокомпозитов ПЭНП/СаСО₃, откуда следует даже небольшое снижение b_f (повышение уровня межфазной адгезии) при $W_n = 1-3$ масс.%, а затем величина b_f остаётся примерно постоянной и равной ~ 39. Отметим,

Рис. 11. (а) Зависимость параметра b_{α} от массового содержания нанонаполнителя W_n для нанокомпозитов ПЭНП/СаСО₃. (б) Зависимости степени усиления E_n/E_m от массового содержания нанонаполнителя W_n для нанокомпозитов ПП/ММТ (*l*) и ПЭНП/СаСО₃ (*2*). 3 — расчёт согласно уравнению (41). (Из работы [89].)

что это достаточно высокий уровень межфазной адгезии. Так, для нанокомпозитов полипропилен/органоглина с использованием связующих агентов величина bf варьируется в пределах 36-132 [3]. Аналогичный расчёт для нанокомпозитов ПЭНП/СаСО3 с использованием стеариновой кислоты в качестве связующего агента [85] дал величину $b_{\rm f} = 136$. Следовательно, сделанное авторами [88] предположение об относительно низком уровне межфазной адгезии как причине невысокой степени усиления для нанокомпозитов, наполненных СаСО₃, получило ещё одно подтверждение. Кроме того, сравнение данных рис. 10а, б, г и 11а демонстрирует, что единственной причиной снижения экспериментального значения степени усиления относительно достижимого теоретически является агрегация исходных частиц нанонаполнителя, которая с практической точки зрения эквивалентна снижению φ_n (для $W_n = 50$ масс.% — в два раза) [89].

Далее рассмотрим практический аспект использования дисперсных частиц в качестве нанонаполнителя. На рисунке 11б приведены зависимости степени усиления $E_{\rm n}/E_{\rm m}$ от массового содержания нанонаполнителя $W_{\rm n}$ для нанокомпозитов полипропилен/Na⁺-монтмориллонит (ПП/ММТ) [4] и ПЭНП/СаСО3. Как следует из сравнения этих зависимостей, при малых W_n (< 25 масс.%) нанокомпозиты ПП/ММТ имеют более высокие значения отношения E_n/E_m при одинаковых W_n , но по мере повышения W_n ситуация меняется на противоположную. К тому же следует учесть, что дисперсно-наполненные нанокомпозиты более технологичны и имеют меньшую стоимость. Эксфолиация органоглины при её содержании более 10 масс.% очень затруднительна, поэтому зависимость $E_{\rm n}/E_{\rm m}(\varphi_{\rm n})$ для нанокомпозитов полимер/ органоглина очень быстро выходит на асимптотическую ветвь, как показано на рис. 116. Отметим, что ещё больший эффект может дать подавление агрегации дисперсных частиц нанонаполнителя (рис. 116, кривая 3), тем более что для этого в настоящее время существует ряд способов [5, 26, 97]. Следует указать, что приведённое на рис. 116 соотношение зависимостей $E_{\rm n}/E_{\rm m}(\varphi_{\rm n})$ для дисперсно-наполненных нанокомпозитов и нанокомпозитов полимер/органоглина было теоретически предсказано в работе [98].

Таким образом, представленные результаты показали, что снижение степени усиления нанокомпозитов ПЭНП/CaCO₃ по сравнению с достижимой теоретически обусловлено только агрегацией частиц исходного нанонаполнителя. При этом уровень межфазной адгезии остаётся примерно постоянным и достаточно высоким. С практической точки зрения полимерные дисперснонаполненные нанокомпозиты могут быть конкурентоспособными по сравнению с нанокомпозитами полимер/ органоглина, особенно при разработке достаточно простых и эффективных методов подавления агрегации частиц исходного нанонаполнителя.

3. Механические свойства

3.1. Степень усиления

В настоящее время для описания степени усиления (повышения модуля упругости нанокомпозита по сравнению с матричным полимером) полимерных нанокомпозитов используются разные модели: микромеханические [57, 96], перколяционные [56] и фрактальные [5, 24]. Принципиальным различием между ними является то, что первые включают в расчёт степени усиления модуль упругости нанонаполнителя, тогда как две последние его не учитывают. Авторы [99] применили одну из многих микромеханических моделей для описания зависимости степени усиления от содержания нанонаполнителя для нанокомпозитов полипропилен/углеродные нанотрубки (ПП/УНТ).

Для описания степени усиления $E_{\rm n}/E_{\rm m}$ была использована модель Коунто [100]:

$$\frac{E_{\rm n}}{E_{\rm m}} = (1 - \varphi_{\rm n}^{1/2}) + \frac{E_{\rm m}}{\left[(1 - \varphi_{\rm n}^{1/2})/\varphi_{\rm n}^{1/2}\right]E_{\rm m} + E_{\rm f}}, \qquad (56)$$

где *E*_f — модуль упругости нанонаполнителя.

Уравнение (56) предполагает совершенную (по Кернеру) адгезию между нанонаполнителем и полимерной матрицей и демонстрирует, что увеличение модуля упругости нанонаполнителя Ef приводит к снижению его роли в определении величины $E_{\rm n}/E_{\rm m}$ нанокомпозита. Это в первую очередь относится к УНТ, которые имеют очень высокий модуль упругости, порядка 1000 ГПа [9], но справедливо и для других (в частности, дисперсных) неорганических нанонаполнителей. Так, оценки согласно уравнению (56) показали, что при $E_n = 1,40$ ГПа, $E_{\rm m}=0.95$ ГПа и $\varphi_{\rm n}=0.060$ использование только первого слагаемого в правой части уравнения (56) даёт погрешность всего 0,1 %. Иначе говоря, параметр $E_{\rm f}$ практически не влияет на степень усиления нанокомпозитов ПП/УНТ. При уменьшении $E_{\rm f}$ эта погрешность возрастает. Однако даже при $E_{\rm f} = 10 \ \Gamma \Pi a$ (что типично для дисперсных нанонаполнителей) и прочих указанных выше значениях параметров погрешность составляет $\sim 10\%$ [99].

На рисунке 12а приведено сравнение экспериментальной (точки) и рассчитанной согласно уравнению (56) зависимостей $E_n/E_m(\varphi_n)$. Как можно видеть, при малых содержаниях УНТ ($\varphi_n \leq 0,020$) экспериментальные значения E_n/E_m превышают теоретические, а при $\varphi_n \ge 0,040$ — наоборот. Рассмотрим причины этого расхождения. В рамках теории перколяции величина E_n/E_m даётся уравнением [5]

$$\frac{E_{\rm n}}{E_{\rm m}} = 1 + 11(2,86\varphi_{\rm n}b_{\alpha})^{1,7}, \qquad (57)$$

Рис. 12. (а) Зависимости степени усиления E_n/E_m от объёмной степени наполнения φ_n для нанокомпозитов ПП/УНТ. I — расчёт по уравнению (56), 2 — экспериментальные данные [99]. (б) Зависимости модуля упругости E_c от содержания наполнителя φ_n для композитов ПЭНП/СВМПЭ. I-3 — расчёт согласно уравнениям (58), (60) и (20) соответственно, 4 — экспериментальные данные [102].

где b_{α} — параметр, характеризующий уровень межфазной адгезии (см. уравнение (3)).

Расчёт согласно уравнению (57) показал снижение b_{α} от 5,09 до 0,21 в интервале $\varphi_n = 0,003-0,060$ для нанокомпозитов ПП/УНТ. Таким образом, при $\varphi_n \leq 0,020$ реализуется эффект наноадгезии, что приводит к высоким значениям E_n/E_m (см. уравнение (57)). При $\varphi_n \approx 0,030$ (принятом в литературе как оптимальное содержание УНТ) [9] достигается совершенная адгезия, и тогда теория и эксперимент дают равные значения E_n/E_m . При $\varphi_n \geq 0,040$ уровень межфазной адгезии b_{α} снижается до значений ниже 1,0 и теоретические значения E_n/E_m , рассчитанные в предположении совершенной адгезии, превышают экспериментальные.

Следовательно, роль модуля упругости нанонаполнителя невелика даже в случае использования микромеханических моделей, а предположение совершенной межфазной адгезии, обычное для таких моделей, может дать существенную погрешность при расчёте степени усиления [99].

Полимер/полимерные композиты (нанокомпозиты) представляют собой специфический вид этого класса полимерных материалов, свойства которых исследованы ещё явно недостаточно [3, 5, 6]. Авторы [101] рассмотрели механизм усиления полимер/полимерного композита полиэтилен низкой плотности/сверхвысокомолекулярный полиэтилен (ПЭНП/СВМПЭ).

Наиболее просто величину модуля упругости композитов можно оценить в рамках параллельной и последовательной моделей, которые представляют соответственно верхнюю и нижнюю границы модуля упругости E_c . Параллельная модель предполагает однородную деформацию в двух фазах композита, и согласно этой модели величина E_c определяется следующим образом [96]:

$$E_{\rm c} = E_{\rm f} \varphi_{\rm n} + E_{\rm m} (1 - \varphi_{\rm n}) \,, \tag{58}$$

где $E_{\rm f}$ — модуль упругости наполнителя (в рассматриваемом случае — СВМПЭ), $\varphi_{\rm n}$ — объёмное содержание наполнителя.

Поскольку для полиэтиленов плотность близка к 1000 кг м⁻³ [102], то для них можно принять равенство объёмного и массового содержания наполнителя. На рисунке 126 приведено сравнение полученной экспериментально и рассчитанной согласно уравнению (58) зависимостей $E_{\rm c}(\varphi_{\rm n})$ для композитов ПЭНП/СВМПЭ. Как можно видеть, эти зависимости хорошо согласуются, что предполагает достижение верхних предельных значений Ес для указанных композитов и, следовательно, однородную деформацию в ПЭНП и СВМПЭ. Отметим, что для полимерных композитов, наполненных высокомодульным ($E_{\rm f} \gg E_{\rm m}$) неорганическим наполнителем, верхняя предельная граница Ес, описываемая уравнением (58), практически никогда не достигается и величина Е_с в несколько раз ниже предсказанной уравнением (58). Так, для рассмотренных нанокомпозитов ПП/УНТ экспериментальная величина E_n примерно в 44 раза меньше предсказанной уравнением (58). Нижняя граница Ес согласно последовательной модели определяется как [96]

$$E_{\rm c} = \frac{E_{\rm f} E_{\rm m}}{E_{\rm f} (1 - \varphi_{\rm n}) + E_{\rm m} \varphi_{\rm n}} \,. \tag{59}$$

Согласно уравнению (59), величина $E_c = 1,23$ ГПа для нанокомпозитов ПП/УНТ, что отличается от экспериментальных значений $E_c = 1,40$ ГПа всего на 12,5 %. Следовательно, высокий модуль упругости наполнителя (нанонаполнителя) не является положительным фактором для реализации высокой степени усиления композитов (нанокомпозитов). Причина такого эффекта достаточно очевидна: при указанном различии E_f и E_m реализовать однородную деформацию в обеих фазах композита (нанокомпозита) невозможно. Однако такой вариант возможен для рассматриваемых композитов, особенно если учитывать деформацию в расстеклованной аморфной фазе ПЭНП и СВМПЭ.

Ещё один вариант является чисто композитным и расчёт E_c основан на принципах фрактального анализа. Указанный расчёт можно выполнить согласно уравнению [24]:

$$E_{\rm c} = (8, 1D_{\rm f} - 10, 8) \,\sigma_{\rm y} \,, \tag{60}$$

где $D_{\rm f}$ — размерность областей локализации избыточной энергии, $\sigma_{\rm y}$ — предел текучести.

Модель [24] предполагает, что изменение E_c обусловлено изменением структуры полимерной матрицы и размерности D_f и d_f связаны между собой соотношением [75]

$$D_{\rm f} = 1 + \frac{1}{3 - d_{\rm f}} \,, \tag{61}$$

где величину $d_{\rm f}$ можно определить согласно уравнению (48).

На рисунке 12б приведено сравнение полученной экспериментально и рассчитанной согласно уравнению (60) зависимостей $E_{\rm c}(\varphi_{\rm n})$, которое показало их хорошее соответствие, предполагающее, что рост $E_{\rm c}$ по мере увеличения $\varphi_{\rm n}$ обусловлен изменением структуры композитов ПЭНП/СВМПЭ.

В заключение отметим один принципиально важный аспект. Согласно уравнениям (20) и (21), величина E_n/E_m не может быть больше 12, независимо от модуля упругости наполнителя. Экспериментально такой результат получен авторами [103] на примере гибридных композитов, наполненных органоглиной и короткими волокнами.

Принципиальным различием микромеханических, с одной стороны, и перколяционных и фрактальных моделей, с другой, описывающих степень усиления полимер-

ных нанокомпозитов, является то, что первые учитывают модуль упругости наполнителя (нанонаполнителя), а две последние — нет. Перколяционная [56] и фрактальная [5] модели усиления предполагают, что роль наполнителя (нанонаполнителя) сводится к видоизменению и фиксации структуры матричного полимера. Такой подход достаточно очевиден, если учесть различие модулей упругости наполнителя (нанонаполнителя) и матричного полимера. Так, для рассмотренных выше нанокомпозитов ПЭНП/СаСО3 модуль упругости матричного полимера составляет 85 МПа [104], а нанонаполнителя порядка десятков ГПа [96], т.е. различие составляет более двух порядков. Очевидно, что при таких условиях деформация карбоната кальция практически равна нулю, а поведение нанокомпозита в механических испытаниях определяется поведением полимерной матрицы [99].

В последнее время было предложено рассматривать структуру аморфного состояния полимеров как естественный нанокомпозит [105, 106]. В рамках кластерной модели структуры аморфного состояния полимеров предполагается, что указанная структура состоит из областей локального порядка (кластеров), погружённых в рыхлоупакованную матрицу, в которой сконцентрирован весь свободный объём полимера [65, 94]. В свою очередь, кластеры состоят из нескольких коллинеарных плотноупакованных статистических сегментов разных макромолекул, т.е. являются аморфным аналогом кристаллитов с вытянутыми цепями. Было показано [5, 6], что кластеры являются объектами наномира (истинными наночастицами — нанокластерами) и в случае представления полимеров как естественных нанокомпозитов они играют роль нанонаполнителя, а рыхлоупакованная матрица — роль матрицы нанокомпозита. Характерно, что размерный эффект нанокластеров идентичен указанному эффекту дисперсного нанонаполнителя в полимерных нанокомпозитах: уменьшение размеров и нанокластеров [105], и дисперсных наночастиц [97] приводит к резкому повышению степени усиления (модуля упругости) нанокомпозита. В связи с указанными наблюдениями возникают вопросы: как введение дисперсного нанонаполнителя влияет на размер нанокластеров и как вариация последнего влияет на величину модуля упругости нанокомпозита? Авторы [107] выполнили решение этих двух задач на примере нанокомпозита ПЭНП/СаСО₃ [104].

Для ответа на первый вопрос оценим количество статистических сегментов в одном нанокластере n_{cl} и его вариацию по мере изменения содержания CaCO₃. Последовательность расчёта n_{cl} включает следующие стадии. Сначала рассчитывается фрактальная размерность структуры нанокомпозита d_{f} согласно уравнению (48), а затем определяется относительная доля нанокластеров φ_{cl} с помощью соотношения [94]

$$d_{\rm f} = 3 - 6 \left(\frac{\varphi_{\rm cl}}{C_{\infty}S}\right)^{1/2},\tag{62}$$

где характеристическое отношение C_{∞} оценено согласно уравнению (51), а площадь поперечного сечения *S* для ПЭНП принята равной 14,9 Å² [108]. Плотность кластерной сетки макромолекулярных зацеплений v_{cl} можно рассчитать следующим образом [94]:

$$v_{\rm cl} = \frac{\varphi_{\rm cl}}{C_{\infty} l_0 S} \,, \tag{63}$$

где l_0 — длина скелетной связи основной цепи, равная для полиэтиленов 1,54 Å [67].

Далее была определена молекулярная масса участка цепи между нанокластерами M_{cl} согласно уравнению [94]:

$$M_{\rm cl} = \frac{\rho_{\rm pol} N_{\rm A}}{v_{\rm cl}} , \qquad (64)$$

где $\rho_{\rm pol}$ — плотность полимера, равная для рассматриваемого ПЭНП 930 кг м⁻³ [102], $N_{\rm A}$ — число Авогадро.

И, наконец, величина *n*_{cl} определяется из формулы [94]

$$n_{\rm cl} = \frac{2M_{\rm e}}{M_{\rm cl}} \,, \tag{65}$$

где M_e — молекулярная масса участка цепи между традиционными узлами зацеплений (макромолекулярными "захлёстами"), равная для ПЭНП 1390 г моль⁻¹ [66].

На рисунке 13 приведена зависимость модуля упругости нанокомпозитов ПЭНП/СаСО₃ E_n от величины n_{cl} , из которой следует повышение E_n по мере уменьшения n_{cl} . Такое поведение нанокомпозитов ПЭНП/СаСО₃ полностью идентично поведению естественных нанокомпозитов [105, 106, 109, 110].

В работе [111] была получена теоретическая зависимость *E*_n от параметров кластерной модели для естественных нанокомпозитов,

$$E_{\rm n} = c \, \frac{\varphi_{\rm cl} v_{\rm cl}}{n_{\rm cl}} \,, \tag{66}$$

где c — константа, принимаемая для нанокомпозита ПЭНП равной $1,15 \times 10^{-26}$ м³.

На рисунке 13 приведена также теоретическая зависимость $E_n(n_{cl})$, рассчитанная согласно уравнению (66) для рассматриваемых нанокомпозитов, которая показала достаточно хорошее соответствие с экспериментом (среднее расхождение теории и эксперимента составляет ~ 15%, что сравнимо с экспериментальной погрешностью механических испытаний). Таким образом, по мере увеличения массового содержания CaCO₃ W_n в интервале 0–50 масс.% величина n_{cl} снижается от 36,0 до 5,2, что сопровождается ростом модуля упругости E_n нанокомпозитов ПЭНП/СаCO₃ от 85 до 340 МПа.

Рис. 13. Зависимости модуля упругости E_n от числа статистических сегментов n_{cl} в одном нанокластере для нанокомпозитов ПЭНП/ CaCO₃. *1*— расчёт согласно уравнению (66), *2*— экспериментальные данные [107].

Рассмотрим физические основания для снижения параметра n_{cl} по мере роста содержания нанонаполнителя в нанокомпозитах ПЭНП/СаСО₃. Как известно [112], максимальная доля плотноупакованных областей полимера φ_{pack} даётся следующим перколяционным соотношением в рамках модели термического кластера:

$$\varphi_{\text{pack}} = \left(\frac{T_{\text{m}} - T}{T_{\text{m}}}\right)^{\beta_{\text{T}}},\tag{67}$$

где $T_{\rm m}$ и T — температуры плавления и испытаний соответственно (для ПЭНП $T_{\rm m} = 398$ К [102], T = 293 К), $\beta_{\rm T}$ — параметр порядка термического кластера, равный для полимеров 0,55 [113].

Совершенно очевидно, что заполнение пространства матричного полимера нанонаполнителем, особенно при больших содержаниях последнего (до 50 масс.%), уменьшает долю полимерной матрицы в структуре нанокомпозита. Поэтому следует использовать приведённую величину $\varphi_{\text{pack}}(\varphi_{\text{pack}}^{\text{red}})$, определяемую как [5]

$$\varphi_{\text{pack}}^{\text{red}} = \frac{\varphi_{\text{pack}}}{1 - \varphi_{\text{n}}} \,. \tag{68}$$

В качестве плотноупакованных областей структуры для рассматриваемых нанокомпозитов следует принять сумму [5]

$$\varphi_{\text{pack}} = (1 - K) \,\varphi_{\text{cl}} + \varphi_{\text{int}} \,, \tag{69}$$

где K — степень кристалличности, φ_{cl} и φ_{int} — относительные доли нанокластеров и межфазных областей соответственно.

Величину φ_{int} можно оценить с помощью перколяционного соотношения (21). На рисунке 14а приведены зависимости $\varphi_{pack}^{red}(W_n)$ для нанокомпозитов ПЭНП/ CaCO₃. Как можно видеть, определённые согласно уравнениям (67)–(69) величины φ_{pack}^{red} хорошо согласуются. Уравнение (68) показывает причину снижения n_{cl} по мере роста W_n (или φ_n) — уменьшение доли полимерной матрицы, сопровождаемое снижением φ_{cl} , приводит к уменьшению v_{cl} согласно уравнению (63), увеличению M_{cl} согласно (64) и снижению n_{cl} согласно (65).

Отметим, что константа *c* в уравнении (66) является функцией характеристик матричного полимера, что и следовало ожидать. На рисунке 146 приведена зависимость константы *c* от модуля упругости матричного

Рис. 14. (а) Расчётные зависимости приведённой относительной доли плотноупакованных областей $\varphi_{\text{pack}}^{\text{red}}$ от массового содержания нанонаполнителя W_n для нанокомпозитов ПЭНП/СаСО₃, полученные с использованием уравнений (67), (68) (1) и (69) (2). (б) Зависимость константы *с* в уравнении (66) от модуля упругости матричного полимера E_m для ПЭНП (1), ПП (2) и ПК (3). (Из работы [107].)

52

полимера $E_{\rm m}$ для двух марок ПЭНП: полипропилена (ПП) и поликарбоната (ПК). Как можно видеть, величина c растёт по мере увеличения $E_{\rm m}$ и описывается следующим эмпирическим уравнением [107]:

$$c = 9,71 \times 10^{-26} E_{\rm m} \,, \tag{70}$$

где $E_{\rm m}$ даётся в ГПа.

Таким образом, изложенные результаты продемонстрировали общий механизм усиления естественных и искусственных (наполненных неорганическим нанонаполнителем) полимерных нанокомпозитов. Этим механизмом является снижение числа статистических сегментов в одном нанокластере по мере роста содержания нанонаполнителя. Физической основой указанного эффекта является снижение доли полимерной матрицы в структуре нанокомпозита по мере увеличения содержания нанонаполнителя.

3.2. Процесс текучести

Процесс текучести, основной характеристикой которого служит предел текучести σ_v , является предметом большого внимания со стороны исследователей, занимающихся проблемами физики полимерных материалов [114]. Такое внимание обусловлено тем обстоятельством, что для пластичных полимерных материалов напряжение σ_v является верхней границей интервала их эксплуатации. Это объясняется значительным различием в поведении материала до и после предела текучести. Если в первом случае материал теряет форму при растущем напряжении, т.е. оказывает сопротивление деформированию, то во втором — при постоянном и даже более низком, чем предел текучести (при наличии "зуба текучести"), напряжении, вследствие чего этот участок кривой напряжение-деформация часто называют холодным течением. Если для хрупких материалов верхней границей интервала их эксплуатации является напряжение разрушения, то для пластичных полимеров напряжение разрушения может быть в несколько раз больше предела текучести и этот критерий становится неприменимым. Поэтому предел текучести используется в качестве верхней (хотя и достаточно условной) границы интервала эксплуатации пластичных полимерных материалов. Как хорошо известно, в инженерной практике всегда используется определённый "коэффициент надёжности", снижающий указанную верхнюю границу.

Как известно [115], существует точка зрения, предполагающая пропорциональность σ_v модулю упругости Е. Однако, как было показано в более поздних работах [5, 24], пропорциональная зависимость наблюдается не всегда. В дисперсно-наполненных нанокомпозитах с аморфной стеклообразной матрицей, в которых структура указанной матрицы неизменна и идентична структуре матричного полимера, такая пропорциональность $\sigma_{\rm v}$ и *E* действительно выполняется [5]. Однако в случае дисперсно-наполненных полимерных микрокомпозитов, в которых структура полимерной матрицы изменяется при вариации содержания наполнителя, указанная пропорциональность отсутствует [24, 25]. Это наблюдение объясняется известным фундаментальным положением: в силу термодинамической неравновесности структуры полимеров вообще и полимерной матрицы композитов, в частности, для физически корректного описания любого их свойства требуются, как минимум, два параметра порядка [94]. Для полимерных нанокомпозитов, наполненных карбонатом кальция, в общем случае пропорциональность σ_y и *E* не наблюдается: так, для нанокомпозитов ПП/CaCO₃ увеличение содержания нанонаполнителя от 0 до 40 масс.% приводит к росту модуля упругости в 1,5 раза, тогда как величина σ_y повышается всего на 10% [87]. Авторы работы [116] исследовали структурные основы изменения предела текучести на примере нанокомпозитов ПЭНП/CaCO₃.

Для рассматриваемых нанокомпозитов ПЭНП/ СаСО₃ наблюдается ещё более сильное различие изменения модуля упругости E_n и предела текучести σ_y : если при увеличении содержания СаСО₃ от 0 до 50 масс. % величина E_n увеличивается примерно в 4 раза, то предел текучести повышается всего на 23 %. Для объяснения указанного различия авторы [116] использовали фрактальную концепцию процесса текучести [117], которая предполагает, что указанный процесс реализуется не во всём объёме материала, а только в его части. В этом случае величину коэффициента Пуассона в точке текучести v_y , т.е. при достижении σ_y , можно оценить следующим образом [117]:

$$v_{\rm y} = v\chi + 0.5(1 - \chi),$$
 (71)

где v — коэффициент Пуассона в области упругих деформаций, χ — относительная доля упруго деформируемого материала.

Принимая $v_y = \text{const} = 0,43$ [118], получим изменение χ от 0,184 до 0,70 при увеличении массового содержания CaCO₃ W_n от 1 до 50 масс.%. Количественная оценка предела текучести σ_y может быть выполнена согласно уравнению [94]:

$$\sigma_{\rm y} = \frac{\sqrt{3}E_{\rm n}b_{\rm B}(\rho_{\rm d})^{1/2}}{4\pi(1+\nu)}\,,\tag{72}$$

где $b_{\rm B}$ — вектор Бюргерса, $\rho_{\rm d}$ — плотность линейных дефектов структуры (аналог дислокаций), v — коэффициент Пуассона.

Величина $b_{\rm B}$ рассчитана согласно уравнению (50), v — согласно формуле (49). И, наконец, величина $\rho_{\rm d}$ может быть определена следующим образом [94]:

$$\rho_{\rm d} = \frac{1-\chi}{S} \,, \tag{73}$$

где *S* — площадь поперечного сечения макромолекулы, равная для полиэтиленов 14,9 Å² [102].

На рисунке 15а приведено сравнение экспериментальной и рассчитанной согласно уравнению (72) корреляций $\sigma_y(E_n)$ для нанокомпозитов ПЭНП/СаСО₃. Как можно видеть, получено достаточно хорошее соответствие теории и эксперимента (среднее расхождение между ними составляет ~ 11,6 %, что сравнимо с погрешностью механических испытаний).

Рассмотрим физическую основу столь небольшого повышения σ_y для исследуемых нанокомпозитов. Из уравнения (72) следует, что существенный рост E_n компенсируется соответствующим снижением b_B и ρ_d (или (1 – χ)). Следует ожидать, что снижение (1 – χ) (или повышение χ) обусловлено изменением структуры нанокомпозита из-за введения нанонаполнителя. Оценить степень указанного изменения можно с помощью коэффициента концентрации напряжения K_v [119], который определяется согласно уравнению (55).

Рис. 15. (а) Сравнение рассчитанной согласно уравнению (72) (*I*) и экспериментальной (2) корреляции между пределом текучести σ_y и модулем упругости E_n для нанокомпозитов ПЭНП/CaCO₃. (б) Зависимость упруго деформируемой доли структуры χ от коэффициента концентрации напряжения K_v для нанокомпозитов ПЭНП/CaCO₃. (в) Соотношение между упруго деформируемой долей структуры χ и суммарной относительной долей нанонаполнителя и межфазных областей ($\varphi_n + \varphi_{int}$) для нанокомпозитов ПЭНП/CaCO₃. Прямая линия соответствует соотношению 1:1. (Из работы [116].)

На рисунке 15б представлена зависимость упруго деформируемой доли структуры χ от K_v для нанокомпозитов ПЭНП/СаСО₃. Как и следовало ожидать, наблюдается рост χ или снижение (1 – χ) по мере увеличения K_v или повышения степени изменения структуры нанокомпозита по сравнению с матричным полимером.

На рисунке 15в приведено соотношение χ и суммы $(\varphi_n + \varphi_{int})$, рассчитанной согласно уравнению (21), для рассматриваемых нанокомпозитов. Как можно видеть, наблюдается приблизительное равенство структурных характеристик χ и $(\varphi_n + \varphi_{int})$, которое демонстрирует, что пластическая деформация может быть реализована только в полимерной матрице [116].

Ещё одно наглядное представление о причинах очень слабого повышения σ_y в случае дисперсно-наполненных нанокомпозитов с аморфно-кристаллической матрицей даёт дисперсионная теория прочности [91]. Из уравнений (44), (45) и (47) следует, что для рассматриваемых нанокомпозитов увеличение E_n компенсируется повышением d_f и снижением b_B , но основной вклад в этот эффект вносит рост k(r). Так, в случае отсутствия агрегации частиц исходного нанонаполнителя величина λ по мере роста W_n в интервале 1–50 масс.% снижается от 201 до 9,7 нм, а агрегация указанных частиц, которая имеет место в нанокомпозитах ПЭНП/СаСО₃ [89] (см. также раздел 6), приводит к гораздо более слабому снижению $k(r) \lambda$ в указанном интервале W_n : от 438 до 226 нм.

Далее можно рассчитать теоретически достижимую величину σ_y для рассматриваемых нанокомпозитов при отсутствии агрегации частиц исходного нанонаполнителя: согласно уравнению (72) σ_y будет равно 46,3 МПа, а согласно уравнению (44)–81,9 МПа. При любом методе оценки рассчитанные значения σ_y гораздо выше полученного экспериментально ($\sigma_y = 14,8$ МПа).

Следовательно, введение дисперсного нанонаполнителя в полимерную аморфно-кристаллическую матрицу приводит к существенному изменению её структуры по сравнению с матричным полимером. Это изменение заключается в снижении доли структуры нанокомпозита, в которой реализуется пластическая деформация. В конечном итоге это приводит к слабому и не пропорциональному модулю упругости повышению предела текучести по мере роста содержания нанонаполнителя. Основным фактором, определяющим этот эффект, является агрегация частиц исходного нанонаполнителя. Оценки показали возможность существенного увеличения предела текучести в случае подавления процесса агрегации.

3.3. Процесс разрушения

Как хорошо известно [120], охрупчивание является одним из основных недостатков полимерных композитов. Как правило, повышение содержания наполнителя приводит к снижению пластичности композита, что выражается в уменьшении его предельной деформации до разрушения или ударной вязкости. Однако в случае нанокомпозитов эта общая тенденция нарушается. Так, для дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитов [86, 121] и нанокомпозитов, наполненных углеродными нанотрубками [122, 123] был отмечен существенный рост пластичности по мере увеличения содержания нанонаполнителя. Поэтому авторы [124] разработали фрактальную модель для количественного описания увеличения пластичности (деформации до разрушения) дисперсно-наполненных нанокомпозитов поливинилхлорид/карбонат кальция (ПВХ/СаСО₃), полученных полимеризацией in situ [86].

Испытания на растяжение рассматриваемых образцов нанокомпозитов ПВХ/СаСО₃ обнаружили экстремальное увеличение их пластичности, характеризуемой деформацией до разрушения $\varepsilon_{\rm f}$, по мере роста $\varphi_{\rm n}$ (рис. 16а). В рамках фрактального анализа предельная степень вытяжки $\lambda_{\rm f}$ ($\lambda_{\rm f} = 1 + \varepsilon_{\rm f}$) полимерных материалов оценивается согласно уравнению [125]

$$\lambda_{\rm f} = C_{\infty}^{D_{\rm ch}-1} \,, \tag{74}$$

где C_{∞} — характеристическое отношение, $D_{\rm ch}$ — фрактальная размерность участка цепи между точками её фиксации.

Величина C_{∞} оценивалась согласно уравнению (51), а размерность D_{ch} определена следующим образом [94]:

$$D_{\rm ch} = \frac{\ln n_{\rm st}}{\ln (4 - d_{\rm f}) - \ln (3 - d_{\rm f})},$$
(75)

где *n*_{st} — число статистических сегментов на участок цепи между кластерами, рассчитанное согласно формуле [94]:

$$n_{\rm st} = \frac{1}{\varphi_{\rm cl}} \,. \tag{76}$$

Рис. 16. (а) Зависимости рассчитанной согласно уравнению (74) (*1*) и определённой экспериментально (2) предельной деформации до разрушения $\varepsilon_{\rm f}$ от содержания нанонаполнителя $\varphi_{\rm n}$ для нанокомпозитов ПВХ/СаСО₃. (б) Зависимость предельной деформации до разрушения $\varepsilon_{\rm f}$ от фрактальной размерности структуры $d_{\rm f}$ для нанокомпозитов ПВХ/СаСО₃. (Из работы [124].)

На рисунке 16а приведено сравнение экспериментальных и рассчитанных согласно уравнению (74) значений деформации до разрушения є как функции содержания $CaCO_3 \varphi_n$ для нанокомпозитов ПВХ/CaCO₃. Как можно видеть, получено превосходное качественное и достаточно хорошее количественное (среднее расхождение экспериментальных и рассчитанных величин є составляет ~ 16 %) соответствие теории и эксперимента. Таким образом, уравнения (48), (49), (51) и (74)-(76) позволяют получить ясную физическую картину увеличения пластичности нанокомпозитов ПВХ/СаСО3. Основой этого эффекта является увеличение модуля упругости нанокомпозитов E_n по мере роста φ_n в интервале 0-0,050 и последующее его снижение при $\varphi_n = 0.075$ вследствие агрегации наночастиц CaCO₃, что и приводит к экстремальной зависимости $d_{\rm f}(\varphi_{\rm n})$ согласно уравнениям (48) и (49). Поскольку размерность $d_{\rm f}$ является основной структурной характеристикой нанокомпозита, определяющей основные структурные параметры (см. уравнения (51), (62) и (75)), то в конечном итоге указанное поведение $d_{\rm f}$ определяет и изменение свойств нанокомпозита, в том числе и ε_f [124].

На рисунке 16б приведена зависимость $\varepsilon_f(d_f)$, из которой следует, что при $d_f \approx 2,66$ величина $\varepsilon_f = 0$, т.е. происходит идеально хрупкое разрушение нанокомпозитов ПВХ/СаСО₃. Это означает, что для указанных нанокомпозитов в интервале $d_f \leq 2,66$ разрушение обусловлено в основном трещинообразованием на всех стадиях этого процесса [75]. Экстраполяция линейной зависимости $\varepsilon_f(d_f)$ к максимальному для реальных твёрдых тел значению $d_f = 2,95$ [75] даёт для рассматриваемых нанокомпозитов максимальную предельную деформацию $\varepsilon_f^{max} = 1,28$.

Таким образом, изложенные результаты показывают, что изменение пластичности нанокомпозитов ПВХ/CaCO₃ (экстремальное увеличение по мере роста φ_n) обусловлено таким же изменением модуля упругости при примерно постоянном пределе текучести. Этот эффект может быть количественно описан в рамках фрактального анализа. Снижение модуля упругости вследствие агрегации частиц нанонаполнителя при повышении его содержания определяет снижение пластичности нанокомпозитов.

Авторы работ [121, 126] обнаружили, что введение дисперсного нанонаполнителя CaCO₃ в ПЭВП приводит к увеличению ударной вязкости *A*_p нанокомпозита

Рис. 17. Схематические диаграммы нагрузка – время (P-t) в инструментированных ударных испытаниях. Разрушение нестабильной (а) и стабильной (б) трещинами [129].

ПЭВП/СаСО₃ по сравнению с исходным полимером примерно на 20 %. Авторы [121, 126] выполнили подробный фрактографический анализ этого эффекта и объяснили наблюдаемое увеличение A_p изменением механизма пластической деформации нанокомпозитов ПЭВП/СаСО₃ по сравнению с исходным ПЭВП. Не вдаваясь в подробности указанного анализа, следует отметить некоторые основания для сомнений в его корректности.

На рисунке 17 представлены схематические диаграммы нагрузка – время (*P*-*t*) для двух случаев разрушения образцов полимерных материалов в ударных испытаниях: нестабильной (а) и стабильной (б) трещинами. Как известно [127], величина A_p характеризуется площадью под диаграммой *P*-*t*, которая даёт механическую энергию, затраченную на разрушение образцов. Процесс макроскопического разрушения полимерных материалов, определяемый распространением магистральной трещины, начинается при максимальной нагрузке *P*. Из схематических диаграмм P-t следует, что собственно процесс разрушения практически не влияет на величину Ар в случае нестабильного распространения трещины и влияет только частично в случае стабильной трещины. Хотя авторы [121, 126] выполнили ударные испытания на инструментированном приборе, позволяющем получить диаграммы P-t, в указанных работах эти диаграммы приведены не были.

Кроме того, структурный аспект процесса разрушения в работах [121, 126] рассматривается с использованием вторичных структур (зон сдвига, крейзов и т.п.). Их взаимосвязь со структурой исходного недеформированного материала является чисто умозрительной. Очевидно, что получить количественные соотношения структура – свойства (что является основной задачей физики полимеров) [128] при таком методе анализа не представляется возможным. Поэтому авторы [129, 130] выполнили количественный структурный анализ результатов ударных испытаний ПЭВП и нанокомпозитов ПЭВП/ СаСО₃ в рамках фрактальных моделей.

Как известно [131], фрактальная размерность d_f даёт наиболее общую информацию о структуре объекта (в нашем случае — полимерного материала) и является истинной структурной характеристикой, описывающей распределение элементов структуры в пространстве. Величину d_f можно определить согласно уравнению (62), в котором параметр φ_{cl} оценивается из следующего

Рис. 18. (а) Зависимости ударной вязкости A_p от фрактальной размерности d_f структуры для ПЭВП (1) и нанокомпозита ПЭВП/ СаСО₃ (2) [129]. (б) Зависимость ударной вязкости A_p от фрактальной размерности D_{ch} участка цепи между кластерами для ПЭВП (1) и нанокомпозита ПЭВП/СаСО₃ (2) [130].

перколяционного соотношения [113]:

$$\varphi_{\rm cl} = 0.03(1-K)(T_{\rm m}-T)^{0.55},$$
(77)

где K — степень кристалличности, равная 0,48 и 0,55 для исходного ПЭВП и нанокомпозита ПЭВП/СаСО₃ с содержанием нанонаполнителя 5 масс.% соответственно [126], $T_{\rm m}$ — температура плавления, равная ~ 406 К для указанных материалов [126], T — температура испытаний.

Отметим, что расчёт d_f по уравнению (62) даёт значения, согласующиеся с другими методами оценки этого параметра. Так, величину d_f можно альтернативно рассчитать по уравнению (48). Оценки с помощью уравнений (62) и (48) дали следующие значения d_f при T = 293 К: для ПЭВП 2,73 и 2,68, для нанокомпозита ПЭВП/СаСО₃ — 2,75 и 2,73 соответственно. Как можно видеть, получено достаточно хорошее соответствие: расхождение по дробной части d_f , которая несёт основную информационную нагрузку о структуре, не превышает 7 %.

На рисунке 18а приведена зависимость $A_p(d_f)$ для рассматриваемых полимерных материалов, которая оказалась линейной, общей для исходного ПЭВП и нанокомпозита ПЭВП/СаСО₃. Эта зависимость описывается следующей эмпирической корреляцией [129]:

$$A_{\rm p} = 13,5(d_{\rm f} - 2,5) \, [кДж \, {\rm m}^{-2}].$$
 (78)

Из уравнения (78) следует, что при $d_f = 2,5$ величина $A_p = 0$. Указанная фрактальная размерность соответствует условию идеально хрупкого разрушения [75], что и определяет условие $A_p = 0$. Для реальных твёрдых тел максимальная фрактальная размерность их структуры равна 2,95 [75], что позволяет определить максимальное значение A_p согласно уравнению (78), равное $\sim 6,1$ кДж м⁻².

Как показал Кауш [132], диссипация энергии при ударе растёт по мере увеличения уровня молекулярной подвижности полимерного материала. В рамках фрактального анализа этот уровень можно охарактеризовать с помощью фрактальной размерности D_{ch} участка полимерной цепи между точками её фиксации [94]. Такой метод анализа успешно использован для описания величины A_p в случае дисперсно-наполненных нанокомпозитов фенилон/ β -сиалон [133]. Определить величину D_{ch} можно согласно уравнению (75). На рисунке 18б приведена зависимость ударной вязкости A_p от фрактальной размерности D_{ch} для рассматриваемых материалов. Как и следовало ожидать, наблюдается рост A_p по мере увеличения D_{ch} , аналитически описываемый соотношением [130]

$$A_{\rm p} = 6,75(D_{\rm ch} - 1) \, [\kappa \square \varkappa \, {\rm m}^{-2}] \,. \tag{79}$$

Уравнение (79) позволяет определить максимальную величину A_p для рассматриваемых материалов при условии $D_{ch} = 2,0$: эта величина равна 6,75 кДж м⁻², что близко к приведённой выше оценке согласно уравнению (78) — среднее расхождение составляет менее 10 %.

Рассмотрим условие достижения нулевой ударной вязкости при $d_f = 2,5$, а не при $d_f = 2,0$ ($2,0 \le d_f < 3,0$) [75]. Как известно [134], по мере роста φ_{cl} , независимо от его причин, структура любого полимера, и в частности ПЭВП, достигает своего квазиравновесного состояния, когда рост φ_{cl} сбалансирован энтропийным натяжением полимерных цепей и прекращается. Как показано в работе [134], для ПЭВП размерность квазиравновесного состояния структуры равна $\sim 2,50$. Расчёт согласно уравнению (75) показал, что в этом случае $D_{ch} \approx 1,0$ и, следовательно, полимерный материал становится идеально хрупким.

Использование уравнений (78) и (79) позволяет оценить теоретические значения ударной вязкости A_p^{theor} и сравнить их с экспериментальными величинами A_p . Такое сравнение представлено на рис. 19, из которого видно хорошее соответствие теории и эксперимента (для расчёта по уравнению (78) среднее расхождение A_p^{theor} и A_p составляет 3,5%, по уравнению (79) — 3,9%, что существенно ниже обычной погрешности экспериментального определения ударной вязкости, которая составляет ~ 10%).

Рассмотрим физические основы эффекта увеличения ударной вязкости для нанокомпозитов ПЭВП/СаСО₃ по сравнению с матричным полимером ПЭВП. Увеличение A_p , как следует из графиков рис. 18а, б, определяется повышением размерностей d_f и D_{ch} соответственно. В свою очередь, как следует из уравнений (62) и (75), повышение указанных размерностей определяется снижением φ_{cl} , поскольку молекулярные характеристики C_{∞} и S приня-

Рис. 19. Сравнение экспериментальных (1, 2) и рассчитанных согласно уравнениям (78) (3, 4) и (79) (5, 6) температурных зависимостей ударной вязкости A_p для ПЭВП (1, 3, 5) и нанокомпозита ПЭВП/ CaCO₃ (2, 4, 6) [130].

Г.В. КОЗЛОВ

ты постоянными. Уменьшение φ_{cl} , как следует из уравнения (77), зависит только от повышения степени кристалличности *K*, поскольку величина T_m для ПЭВП и нанокомпозита ПЭВП/СаСО₃ практически одинакова. Это означает, что эффект увеличения A_p для нанокомпозита ПЭВП/СаСО₃ по сравнению с матричным полимером обусловлен действием нанонаполнителя CaCO₃ в качестве нуклеатора, способствующего повышению *K* [121, 126].

В результате выполненного анализа можно заключить, что количественная модель ударной вязкости полиэтилена высокой плотности и дисперсно-наполненного нанокомпозита на его основе, учитывающая структурные характеристики этих материалов, получена в рамках фрактального анализа. Увеличение ударной вязкости обусловлено действием нанонаполнителя в качестве нуклеатора кристаллизации и соответствующим изменением структуры аморфной фазы. Теоретический расчёт показал хорошее соответствие с экспериментальными данными.

3.4. Микротвёрдость

В настоящее время известно [135-137], что микротвёрдость *H*_B является свойством, чувствительным к морфологическим и структурным изменениям в полимерных материалах. Для композитных материалов дополнительным сильнодействующим фактором является наличие наполнителя, микротвёрдость которого намного превышает соответствующий параметр полимерной матрицы [138]. При введении в полимер заострённых инденторов в форме конуса или пирамиды напряжённое состояние локализуется в достаточно малом микрообъёме. Предполагается, что в испытаниях такого рода "нащупывается" реальная структура полимерных материалов [139]. В связи с тем, что структура полимерных нанокомпозитов является достаточно сложной [5], возникает вопрос, какой компонент структуры реагирует на вдавливание индентора и насколько эта реакция видоизменяется с введением дисперсного нанонаполнителя.

Другим аспектом проблемы является взаимосвязь микротвёрдости, определяемой по результатам испытаний в сильно локализованном микрообъёме, с такими макроскопическими свойствами полимерных материалов, как модуль упругости E и предел текучести σ_y . В настоящее время существует достаточно большое число выведенных теоретически и полученных эмпирически соотношений между H_B , E и σ_y [140, 141]. Авторы работы [142] дали описание микротвёрдости в рамках фрактального анализа и выяснили её взаимосвязь со структурой на примере нанокомпозитов ПЭВП/СаСО₃ [143, 144].

Рассмотрим взаимосвязь микротвёрдости $H_{\rm B}$ и других механических характеристик, в частности, предела текучести $\sigma_{\rm y}$ для нанокомпозитов ПЭВП/СаСО₃ [143, 144]. Табор [145] обнаружил для металлов, которые рассматриваются как жёсткие, совершенно пластические твёрдые тела, следующее соотношение между $H_{\rm B}$ и $\sigma_{\rm y}$

$$\frac{H_{\rm B}}{\sigma_{\rm v}} \approx c \,, \tag{80}$$

где *с* — константа, приблизительно равная 3.

Соотношение (80) подразумевает, что прилагаемое в испытаниях на микротвёрдость давление под индентором выше напряжения текучести в квазистатических

испытаниях из-за стеснения, налагаемого недеформированным полимером, окружающим индентор. Однако ряд авторов [137, 140, 141, 143, 146] показали, что величина с может существенно отличаться от 3 и варьироваться в достаточно широких пределах: ~ 1,5-30. В работе [143] было обнаружено, что для композитов ПЭВП/СаСО3 в зависимости от скорости деформации ѝ и типа квазистатических испытаний, в которых определялась величина $\sigma_{\rm v}$ (растяжение или сжатие), величина *с* варьируется в пределах 1,80–5,83. К значению c = 3 отношение $H_{\rm B}/\sigma_{\rm v}$ приближается только при минимальном $\dot{\varepsilon}$ и при использовании величин σ_v , полученных в испытаниях на сжатие. Поэтому в работе [143] был сделан вывод, что величина c = 3 может быть получена только при сравнимых скоростях деформации в испытаниях на микротвёрдость и квазистатических испытаниях и при отсутствии разрушения межфазных границ полимер-наполнитель.

Для распространения анализа на более широкий круг твёрдых тел было предложено рассматривать роль упругости в процессе индентации. Для твёрдого тела с модулем упругости *E* и коэффициентом Пуассона *v* было получено следующее уравнение [140]:

$$H_{\rm B} = \frac{2}{3} \left[1 + \ln \frac{E}{3(1-\nu) \,\sigma_{\rm y}} \right] \sigma_{\rm y} \,, \tag{81}$$

а эмпирическое уравнение Марша имеет вид [140]

$$H_{\rm B} = \left(0.07 + 0.6 \,\ln\frac{E}{\sigma_{\rm y}}\right)\sigma_{\rm y}\,. \tag{82}$$

Уравнения (81) и (82) позволяют сделать оценку отношения $H_{\rm B}/\sigma_{\rm y}$ для нанокомпозитов ПЭВП/СаСО₃ [144] при условии известных *E* и $\sigma_{\rm y}$, а величина *v* может быть рассчитана с помощью соотношения (49).

На рисунке 20а приведены зависимости отношения $H_{\rm B}/\sigma_{\rm y}$ от скорости деформации \dot{e} , рассчитанные согласно уравнениям (81) и (82), для ПЭВП и нанокомпозитов ПЭВП/СаСО₃ с размером частиц СаСО₃ 70 нм [144]. Отметим, что в этом случае величины $\sigma_{\rm y}$ получены в испытаниях на растяжение. Как можно видеть, оба используемых уравнения, (81) и (82), дают величины $H_{\rm B}/\sigma_{\rm y}$, близкие к 3, как для исходного ПЭВП, так и для нанокомпозита ПЭВП/СаСО₃ с содержанием СаСО₃ $\varphi_{\rm n} = 0,10$ (отклонение рассчитанных отношений $H_{\rm B}/\sigma_{\rm y}$ от c = 3 составляет менее 10 %, что полностью согласуется с приближённым характером уравнения (80)).

Рис. 20. (а) Зависимости отношения H_B/σ_y , рассчитанные согласно уравнениям (81) (1, 3) и (82) (2, 4), от скорости деформации $\dot{\epsilon}$ в логарифмических координатах для ПЭВП (1, 2) и нанокомпозитов ПЭВП/СаСО₃ (3, 4). (б) Зависимость отношения H_B/σ_y от фрактальной размерности структуры d_f , рассчитанная согласно уравнению (83). Горизонтальная штриховая линия указывает критерий Табора $H_B/\sigma_y = c \approx 3$. (Из работы [142].)

Рассмотрим физическую природу отклонения отношения $H_{\rm B}/\sigma_{\rm y}$ от константы $c \approx 3$ в уравнении (80). Для этой цели используем соотношение Марша (82), как наиболее простое. Как известно [75], фрактальная размерность $d_{\rm f}$ структуры нанокомпозитов может быть рассчитана согласно уравнению (48). Сочетание формул (48), (49) и (82) позволяет получить следующее соотношение[142]:

$$\frac{H_{\rm B}}{\sigma_{\rm y}} = 0.07 + 0.6 \ln \frac{3d_{\rm f}}{3 - d_{\rm f}} \,. \tag{83}$$

Из уравнения (83) следует, что отношение $H_{\rm B}/\sigma_{\rm y}$ определяется только структурным состоянием нанокомпозита, которое характеризуется фрактальной размерностью d_f. На рисунке 20б приведена зависимость отношения $H_{\rm B}/\sigma_{\rm y}$ от $d_{\rm f}$, из которой следует, что величина $H_{\rm B}/\sigma_{\rm v}=c\approx 3$ достигается при $d_{\rm f}\approx 2,93$. Отметим, что для реальных твёрдых тел величина d_f не может превышать 2,95 [75]. Иначе говоря, равенство $c \approx 3$ в уравнении (80) выполняется только для евклидовых (или близких к ним) тел с размерностью, приближающейся к 2,95. Расчёт согласно уравнениям (48) и (49) показал, что для нанокомпозитов ПЭВП/СаСО₃ величина d_f варьируется в пределах 2,878-2,920, что и определяет близость отношения $H_{\rm B}/\sigma_{\rm v}$ к 3 для этих материалов (рис. 20a). Для нанокомпозитов фенилон/оксинитрид кремния-иттрия величина $d_{\rm f} = 2,42$ [147], что, согласно уравнению (83), даёт $H_{\rm B}/\sigma_{\rm v} \approx 1,60$. Эта величина хорошо согласуется с отношением $H_{\rm B}/\sigma_{\rm v}\approx 2$ для указанных нанокомпозитов, полученным на основе экспериментальных данных [146]. Из этих соображений также становится понятным, почему Табор получил значение $c \approx 3$ именно для металлов, которые, по существу, являются евклидовыми объектами [75].

Следовательно, изложенные результаты продемонстрировали, что отношение микротвёрдость/предел текучести для полимерных материалов определяется только их структурным состоянием, характеризуемым фрактальной размерностью структуры. Константа в уравнении Табора равна трём только для твёрдых тел, у которых структура достаточно близка к евклидовой.

4. Теплофизические свойства

Авторы [148] рассмотрели синергический эффект удельной теплопроводности гибридных нанокомпозитов на основе аморфного полиамида (фенилона С-2), наполненных короткими углеродными волокнами и дисперсным нанонаполнителем. Гибридными обычно называют композиты, наполненные двумя и более типами наполнителей [149]. Так, авторы [149] предложили вводить в хрупкую эпоксидную матрицу два типа наполнителей: каучуковые и стеклянные дисперсные частицы. Отметим, что введение указанных частиц имеет разное функциональное предназначение: каучуковые частицы повышают пластичность хрупкого эпоксиполимера, а стеклянные увеличивают его жёсткость. Новый вид гибридного усиления предложили авторы работы [103]. В этом случае использовано усиление полиамида-6 короткими волокнами и органоглиной (Na⁺-монтмориллонитом), т.е. микро- и нанонаполнителем. Введение таких наполнителей привело к существенному повышению жёсткости и теплостойкости исследуемых гибридных компози-TOB

Таблица 2. Сравнение экспериментальных $\lambda_{\rm T}$ и рассчитанных согласно уравнениям (84) и (85) $\lambda_{\rm T}^{\rm theor}$ величин удельной теплопроводности композитов на основе фенилона [148]

| Композит | $\lambda_{\rm T}, {\rm Bt} \ {\rm m}^{-1} \ {\rm K}^{-1}$ | $\lambda_{\rm T}^{\rm theor},{ m Bt}{ m m}^{-1}{ m K}^{-1}$ | |
|-----------------------|---|---|--|
| Фенилон | 0,29 | _ | |
| Фенилон/ОКИ | 0,30 | — | |
| Фенилон/УХ | 0,33 | 0,34 | |
| Фенилон/УАГ | 0,35 | 0,34 | |
| Фенилон/УХ-ОКИ | 0,46 | 0,50 | |
| Φ енилон/УАГ-ОКИ | 0,52 | 0,50 | |

В работе [148] для армирования полимерной матрицы использованы углеродные волокна углен-9 с поверхностью, модифицированной хлором (УХ) и аминогруппами (УАГ). Содержание волокон составляло 17 масс.%. В качестве дисперсного нанонаполнителя использован тугоплавкий ультрадисперсный порошок оксинитрида кремния–иттрия Si₃N₄–Y₂O₃ (ОКИ) с размером частиц 80-120 нм, удельной поверхностью 42,5 м² г⁻¹ и содержанием ОКИ 1 масс.%.

В таблице 2 приведены экспериментальные значения удельной теплопроводности $\lambda_{\rm T}$ для матричного фенилона С-2, микрокомпозитов фенилон/УХ и фенилон/ УАГ, нанокомпозита фенилон/ОКИ и гибридных нанокомпозитов фенилон/УХ – ОКИ и фенилон/УАГ – ОКИ при указанных выше содержаниях УХ, УАГ и ОКИ. Как можно видеть, раздельное введение коротких волокон и дисперсного нанонаполнителя приводит к незначительному (менее 20%) повышению $\lambda_{\rm T}$, тогда как введение гибридного наполнителя УАГ – ОКИ увеличивает $\lambda_{\rm T}$ фенилона на 80%. Рассмотрим этот синергический эффект более подробно.

В рамках фрактального анализа для описания системы частиц (агрегатов частиц) наполнителя используется фрактальная размерность каркаса частиц наполнителя $D_{\rm B}$, которая характеризует плотность заполнения пространства полимерной матрицы частицами или волокнами наполнителя [24, 26]. Далее фрактальная модель рассматривает случайную смесь компонентов A и B, в которой имеются хорошо и плохо проводящие участки [150]. Эта модель полностью соответствует полимерным композитам, у которых теплопроводность наполнителя и полимерной матрицы может различаться на три порядка [151]. Особого внимания заслуживают два предельных случая этой задачи [150]:

1) случайная сетка резисторов (ССР). Предполагается, что участки, занятые плохим проводником *B*, имеют нулевую проводимость;

2) случайная сверхпроводящая сетка (ССС). Предполагается, что проводимость хорошего проводника *А* бесконечна.

Авторы работ [152, 153] в рамках рассмотренной общей модели продемонстрировали, что для полимерных композитов, наполненных короткими волокнами, наблюдаются два основных случая. Для $D_{\rm B} < 2,62$ (предел ССС) зависимость $\lambda_{\rm T}(D_{\rm B})$ аппроксимируется следующим уравнением:

$$\lambda_{\rm T} = 0.90(D_{\rm B} - 2) \,\left[{\rm BT} \,\,{\rm m}^{-1} \,\,{\rm K}^{-1} \right],\tag{84}$$

а для $D_{\rm B} \ge 2,62$ (предел ССР) аппроксимация зависимости $\lambda_{\rm T}(D_{\rm B})$ имеет вид

$$\lambda_{\rm T} = 0.51 (D_{\rm B} - 2) \ [{\rm Br} \ {\rm m}^{-1} \ {\rm K}^{-1}] \,. \tag{85}$$

Рис. 21. Диаграммы напряжение – деформация ($\sigma - \varepsilon$) при одноосном сжатии для фенилона (I), гибридных нанокомпозитов фенилон-УХ-ОКИ (2) и фенилон-УАГ-ОКИ (3) [148].

Обратим внимание на то, что увеличение коэффициента в уравнении (84) по сравнению с коэффициентом в (85) также составляет примерно 80 %. Такое соответствие с повышением λ_T для гибридных нанокомпозитов по сравнению с композитами, наполненными только короткими волокнами, требует количественной проверки.

Величина $D_{\rm B}$ связана с размерностью поверхности исходных частиц (волокон) наполнителя d_0 уравнением (40), в котором относительную долю межфазных областей $\varphi_{\rm int}$ можно определить следующим образом. Сначала рассчитывается фактор ориентации волокон η с помощью формулы [154]

$$\sigma_{\rm f}^{\rm c} = \eta \tau_{\rm y} \frac{l}{\bar{d}} \, \varphi_{\rm n} + \sigma_{\rm f}^{\rm m} (1 - \varphi_{\rm n}) \,, \tag{86}$$

где $\sigma_{\rm f}^{\rm c}$ и $\sigma_{\rm f}^{\rm m}$ — напряжение разрушения композита и полимерной матрицы соответственно, $\tau_{\rm y}$ — предел текучести полимерной матрицы на сдвиг, \bar{l}/\bar{d} — отношение средних значений длины и диаметра волокон, $\varphi_{\rm n}$ — объёмное содержание наполнителя.

Величины $\sigma_{\rm f}^{\rm c}$ и $\sigma_{\rm f}^{\rm m}$ ($\sigma_{\rm f}^{\rm m}$ принята равной прочности матричного фенилона) можно определить по результатам механических испытаний (см. в качестве примера рис. 21), отношение \bar{l}/\bar{d} для углена при его содержании 17 масс.% равно ~ 11 [155], а величина $\tau_{\rm y}$ определяется согласно формуле (46).

Как показали оценки с использованием уравнения (86), величина η для четырёх рассматриваемых композитов, наполненных короткими волокнами с ОКИ или без него, примерно одинакова и равна 0,145. Далее можно определить величину φ_{int} согласно уравнению [26]

$$\varphi_{\rm int} = 1,09\eta \,. \tag{87}$$

Затем необходимо оценить величину d_0 , которая для относительно гладких волокон углен-9 принимается равной 2 [26]. Что касается величины d_0 для ОКИ, то её можно рассчитать с помощью уравнения (7), согласно которому получим $d_0 = 2,48-2,52$ при среднем значении $d_0 = 2,50$. Далее, приняв $d_0 = 2$ для композитов, наполненных только волокном углен-9 (УХ или УАГ), величину d_0 для гибридных нанокомпозитов можно оценить

согласно правилу смесей, что даёт для гибридного наполнителя УХ–ОКИ и УАГ–ОКИ $d_0 = 2,04$. Затем расчёт с помощью уравнения (40) продемонстрировал, что для композитов фенилон/УХ и фенилон/УАГ $D_{\rm B} = 2,66$, тогда как для гибридных нанокомпозитов $D_{\rm B} = 2,56$. Нетрудно видеть, что, согласно приведённой классификации, для микрокомпозитов фенилон/УХ и фенилон/УАГ $D_{\rm B} > 2,62$ и они соответствуют пределу ССР (уравнение (85)), а для гибридных нанокомпозитов $D_{\rm B} < 2,62$ и они соответствуют пределу ССС (уравнение (84)). Результаты теоретического расчёта удельной теплопроводности $\lambda_{\rm T}$ ($\lambda_{\rm T}^{\rm theor}$) согласно упомянутым уравнениям представлены в табл. 2, откуда следует их хорошее соответствие с экспериментальными данными (среднее расхождение $\lambda_{\rm T}$ и $\lambda_{\rm T}^{\rm theor}$ менее 5 %).

Отметим, что столь значительное увеличение $\lambda_{\rm T}$ при введении всего 1 масс.% ОКИ обусловлено близостью величины $D_{\rm B}$ для композитов фенилон/УХ и фенилон/ УАГ к граничному значению $D_{\rm B} = 2,62$. Тем не менее изменить величину $D_{\rm B}$ в более широком диапазоне можно за счёт либо увеличения содержания дисперсного нанонаполнителя, либо применения другого нанонаполнителя с более высоким значением d_0 .

В заключение необходимо отметить практическую важность улучшения теплофизических свойств полимерных композитов, в том числе и удельной теплопроводности. Увеличение последнего параметра резко улучшает условия отвода тепла от его локальных источников, что существенно расширяет область применения полимерных композитов. Иначе говоря, введение гибридного наполнителя значительно повышает традиционно низкую теплопроводность полимеров, которая почти на два порядка ниже, чем у металлов [151]. Характерно, что этот эффект реализуется за счёт основного свойства наноматериалов — увеличения поверхности раздела полимерная матрица – наполнитель при введении ОКИ [38].

Таким образом, изложенные результаты продемонстрировали, что введение в полимеры гибридных наполнителей приводит к созданию полимерных композитов с улучшенными эксплуатационными характеристиками, в частности, существенно повышенной удельной теплопроводностью. Введение 1 масс.% дисперсного нанонаполнителя в этом смысле даёт такой же эффект, как и введение ~ 20 масс.% коротких волокон. Теоретическое объяснение этого эффекта можно получить в рамках фрактальной концепции проводимости случайных смесей.

Использование неорганических нанонаполнителей различных типов для получения полимерных нанокомпозитов получило широкое распространение [5]. Однако свойства расплавов указанных наноматериалов не исследованы достаточно полно. Как правило, когда рассматривается применение нанонаполнителей, достигается компромисс между улучшением механических свойств в твердофазном состоянии, повышением вязкости расплава при переработке, проблемой диспергирования нанонаполнителей и экономическими показателями процесса. Исходя из этого важным аспектом исследования полимерных нанокомпозитов является соотношение между концентрацией и геометрией нанонаполнителя и свойствами расплава нанокомпозитов. Поэтому авторы [156, 157] выполнили исследование и теоретическое описание зависимости вязкости расплава нанокомпозита ПЭВП/СаСО₃ [104] от концентрации нанонаполнителя.

Рис. 22. (а) Зависимости отношений модулей сдвига G_n/G_m (1) и вязкостей расплава η_n/η_m (2) нанокомпозита G_n , η_n и матричного полимера G_m , η_m от массового содержания нанонаполнителя W_n для нанокомпозитов ПЭВП/СаСО₃. (б) Зависимость отношения вязкости расплава нанокомпозита и матричного полимера η_n/η_m от объёмного содержания нанонаполнителя $(1 + \varphi_n)$ (1) для нанокомпозитов ПЭВП/СаСО₃. Прямая 2 иллюстрирует соотношение 1:1. (Из работы [157].)

Для полимерных микрокомпозитов, т.е. композитов с наполнителем микрометровых размеров, были получены два простых соотношения между вязкостью расплава η , модулем сдвига *G* в твердофазном состоянии и объёмной степенью наполнения φ_n [158]. Соотношение между η и *G* имеет вид

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{G}{G_0} , \qquad (88)$$

где η_0 и G_0 — вязкость расплава и модуль сдвига матричного полимера соответственно.

Кроме того, увеличение вязкости расплава микрокомпозита можно оценить следующим образом (для $\varphi_n < 0.40$) [158]:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + \varphi_n \,. \tag{89}$$

На рисунке 22а представлены зависимости отношений G_n/G_m и η_n/η_m (G_n и η_n — модуль сдвига и вязкость расплава нанокомпозита, G_m и η_m — эти же показатели для исходного матричного полимера) от массового содержания CaCO₃ W_n для нанокомпозитов ПЭВП/ CaCO₃, где в качестве меры вязкости расплава η принята обратная величина показателя текучести расплава (ПТР). Данные рис. 22а наглядно демонстрируют, что в случае рассматриваемых нанокомпозитов соотношение (88) не выполняется как качественно, так и количественно: спаду отношения η_n/η_m по мере роста W_n соответствует повышение G_n/G_m , и абсолютные величины η_n/η_m гораздо выше соответствующих значений G_n/G_m .

На рисунке 22б приведено сравнение параметров η_n/η_m и $(1 + \varphi_n)$ для нанокомпозитов ПЭВП/СаСО₃. Вновь получено несоответствие экспериментальных данных и соотношения (89): наблюдается расхождение абсолютных величин η_n/η_m и $(1 + \varphi_n)$, и повышению $(1 + \varphi_n)$ соответствует снижение относительной вязкости расплава. При построении графика рис. 226 была использована номинальная величина φ_n , не учитывающая агрегации частиц нанонаполнителя и оцениваемая согласно уравнениям (15) и (37).

Таким обзом, данные рис. 22а, б показали, что выполняемые в случае полимерных микрокомпозитов соотношения (88) и (89) некорректны для нанокомпозитов. Рассмотрим этот вопрос подробнее. В случае корректности соотношения (88) и применения уравнения Кернера для расчёта G можно получить нижнюю границу вязкости η_n согласно уравнению [158]:

$$\frac{\eta_{\rm n}}{\eta_{\rm m}} = 1 + \frac{2.5\varphi_{\rm n}}{1 - \varphi_{\rm n}} \,. \tag{90}$$

Поскольку величина η обратно пропорциональна ПТР, то в такой трактовке уравнение (90) можно переписать следующим образом [157]:

$$\frac{\Pi T P_{\rm m}}{\Pi T P_{\rm n}} = 1 + \frac{2.5\varphi_{\rm n}}{1 - \varphi_{\rm n}} , \qquad (91)$$

где ПТР_m и ПТР_n — значения ПТР для матричного полимера и нанокомпозита соответственно.

Для оценки величины φ_n в уравнениях (90) и (91) могут быть использованы три метода. Первый из них описан выше, и он даёт номинальную величину φ_n . Второй способ обычно применяется для микрокомпозитов, когда в качестве ρ_0 используется плотность блочного наполнителя, т.е. $\rho_0 = \text{const} = 2000 \text{ кг} \text{ м}^{-3}$ в случае СаСО3. И, наконец, третий способ также использует уравнения (15) и (37), но он учитывает агрегацию частиц нанонаполнителя, и в этом случае в уравнении (15) диаметр частиц исходного нанонаполнителя D_p заменяется на диаметр агрегата таких частиц D_{ag}. Оценить степень агрегации наночастиц СаСО3 и, следовательно, величину D_{ag} можно в рамках дисперсионной теории прочности [91] (см. уравнение (52)). Расчёт согласно (52) показал увеличение (соответствующее росту k(r)) D_{ag} от 320 до 580 нм в интервале $W_{\rm n} = 1 - 10$ масс.%. Далее, согласно уравнению (15), можно рассчитать реальную величину ρ_0 для агрегированного нанонаполнителя, а согласно уравнению (37) — реальную степень наполнения $\varphi_{\rm n}$.

На рисунке 23 приведено сравнение зависимостей ПТР_n(W_n) — экспериментальной и рассчитанных согласно уравнению (91) с использованием значений φ_n , оценённых с помощью трёх указанных выше методик. Как можно видеть, теоретические результаты не соответствуют экспериментальным данным ни качественно, ни количественно.

Указанное несоответствие требует применения принципиально отличающегося подхода при описании вязко-

Рис. 23. Зависимости показателя текучести расплава ПТР_n от массового содержания нанонаполнителя W_n для нанокомпозитов ПЭВП/ CaCO₃. *1* — экспериментальные данные, *2*–*4* — расчёт согласно уравнению (91) без учёта (2) и с учётом (3) агрегации частиц нанонаполнителя и при условии $\rho_0 = \text{const}(4)$, *5* — расчёт согласно уравнению (92) [157].

сти расплава полимерных нанокомпозитов. Таким подходом может быть фрактальный анализ, в рамках которого авторы [159] предложили следующее соотношение для оценки вязкости фрактальной жидкости η :

$$\eta(l) \sim \eta_0 l^{2-d_{\rm f}},\tag{92}$$

где l — характерный линейный масштаб течения, η_0 — константа, d_f — фрактальная размерность.

В рассматриваемом случае в качестве l следует принять радиус агрегата наночастиц CaCO₃ $D_{ag}/2$. Поскольку с полимером контактирует поверхность указанного агрегата, то в качестве D_f была выбрана её фрактальная размерность d_s , которую можно рассчитать согласно уравнениям (26) и (7). Как и ранее, величина η рассматривается как обратная величина ПТР_n, а константа η_0 принята равной (ПТР_m)⁻¹. При этих условиях и замене знака пропорциональности в соотношении (92) на знак равенства можно рассчитать теоретические значения ПТР_n, если величина D_{ag} выражена в микрометрах. На рисунке 23 приведено сравнение полученных указанным образом величин ПТР_n с экспериментальной зависимостью ПТР_n(W_n), из которого следует хорошее соответствие теории и эксперимента.

Соотношение (92) позволяет сделать ряд выводов. Так, при сохранении упомянутых выше условий увеличение D_{ag} , т.е. усиление агрегации исходных наночастиц, приводит к снижению вязкости расплава нанокомпозитов, тогда как повышение d_s , увеличение степени шероховатости поверхности наночастиц, повышает вязкость расплава. При $d_s = 2,0$, т.е. гладкой поверхности частиц нанонаполнителя, вязкости расплавов матричного полимера и нанокомпозита будут одинаковы. Интересно, что экстраполяция зависимости ПТР_n, полученного экспериментально, от рассчитанных согласно уравнению (7) величин d_s даёт величину ПТР_n = 0,602 г/10 мин при $d_{\rm s} = 2,0,$ что практически равно экспериментальному значению $\Pi TP_m = 0,622 \ r/10$ мин. Указанные факторы, критические для нанонаполнителей, не учтены в континуальной трактовке вязкости расплава для полимерных композитов (уравнение (90)).

Итак, изложенные результаты показали, что разработанные для описания реологии микрокомпозитов модели не дают адекватной трактовки вязкости расплава для дисперсно-наполненных нанокомпозитов. Корректное описание реологических свойств указанных нанокомпозитов можно получить в рамках фрактальной модели течения вязкой жидкости. Характерно, что такой подход принципиально отличается от подходов, используемых при описании микрокомпозитов. Так, агрегация частиц нанонаполнителя снижает и вязкость расплава, и модуль упругости нанокомпозитов в твердофазном состоянии. Для микрокомпозитов повышение вязкости расплава сопровождается увеличением модуля упругости.

5. Перспективы применения дисперсно-наполненных нанокомпозитов

В настоящее время можно выделить три основных типа нанонаполнителей для полимеров: дисперсные частицы, органоглина и углеродные нанотрубки. Получено достаточно большое число нанокомпозитов на основе самых разных полимеров с использованием указанных нанонаполнителей [5, 6]. Но существует ещё больше оптимистических ожиданий относительно возможностей получения высокомодульных полимерных нанокомпозитов, особенно в случае применения углеродных нанотрубок. Эти надежды основаны на очень высоком модуле упругости УНТ (до 1000 ГПа [9]) и теоретической трактовке свойств нанокомпозитов в рамках многочисленных микромеханических моделей [96]. Указанные модели включают в расчёт модуля упругости композитов соответствующий параметр для наполнителя и предполагают взаимосвязь двух указанных характеристик. Однако, как было показано в разделе 3, в последнее время появились модели, которые не учитывают модуль упругости наполнителя: перколяционная [56] и фрактальная [24]. Кроме того, микромеханические модели не учитывают таких важных (и зачастую критических) для полимерных композитов параметров, как уровень межфазной адгезии и степень агрегации частиц исходного наполнителя. Авторы работ [160, 161] выполнили теоретический анализ перспектив применения рассмотренных в настоящем обзоре нанонаполнителей для создания конструкционных полимерных нанокомпозитов, в которых основным показателем эффективности является степень усиления, т.е. увеличение модуля упругости нанокомпозита относительно матричного полимера.

В рамках модифицированной перколяционной модели степень усиления полимерных нанокомпозитов $E_{\rm n}/E_{\rm m}$ можно описать уравнением (21). Отметим, что корректность трактовки межфазных областей в качестве армирующего элемента для нанокомпозитов была подтверждена экспериментально с помощью наноскопических методик на примере дисперсно-наполненных нанокомпозитов бутадиен-стирольный каучук/наношунгит: для них модуль упругости межфазных областей всего на 20 % ниже соответствующего параметра для наношунгита, но в шесть раз выше модуля упругости полимерной матрицы [162] (подробнее см. раздел 2.4). В такой трактовке особую роль приобретает структура поверхности частиц (агрегатов частиц) нанонаполнителя, характеризуемая её фрактальной размерностью d_s, которая по существу определяет как относительную долю межфазных областей φ_{int} (см. уравнение (27)), так и степень усиления $E_{\rm n}/E_{\rm m}$ [5]:

$$\frac{E_{\rm n}}{E_{\rm m}} = 18 \left[1 - \left(d - d_{\rm s} \right)^{1/1,7} \right],\tag{93}$$

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

Нетрудно видеть, что уравнения (27) и (93) предсказывают повышение степени усиления по мере роста размерности d_s , теоретическую величину d_s^{theor} которой можно определить из уравнения (7). Расчёт d_s^{theor} для органоглины (Na⁺-монтмориллонита) согласно уравнению (7) даёт величину 2,77, тогда как экспериментально определённая величина d_s для указанного нанонаполнителя равна 2,78 [163], что подтверждает корректность предложенной методики.

Однако существует один важный аспект формирования межфазных слоёв (или адсорбции полимера) на фрактальных поверхностях. В рассматриваемом случае эффективная величина d_s (d_s^{eff}) определяется не собственно шероховатостью поверхности нанонаполнителя, а способностью макромолекул матричного полимера их копировать ("воспроизводить"). Поскольку неровности фрактальной поверхности имеют молекулярный (атомный) масштаб, то моделируемая последовательностью жёстких статистических сегментов длиной ~ 1 нм макромолекула "воспринимает" эту поверхность как гораздо более гладкую [5], что выражается следующим уравнением [47]:

$$d_{\rm s}^{\rm eff} = 5 - d_{\rm s}^{\rm theor} \,. \tag{94}$$

По существу, указанная закономерность отражает известную зависимость удельной поверхности $S_{\rm sp}$ от площади поперечного сечения адсорбируемых молекул σ [36]

$$S_{\rm sp} \sim \sigma^{(2-d_{\rm s}^{\rm eff})/2} \,. \tag{95}$$

Рассчитанные согласно уравнению (7) величины d_s^{theor} а также значения d_s^{eff} , полученные из (27) и (93), приведены в табл. 3, из которой следует, что взаимосвязь этих размерностей хорошо описывается уравнением (94).

Как известно [24, 26, 164], частицы наполнителя микрометровых размеров в полимерных композитах формируют объёмный каркас с размерностью $D_{\rm B}$ ($2 \le D_{\rm B} \le 3$), являющийся аналогом фрактальной решётки, на которой формируется структура полимерной матрицы. Этот эффект приводит к изменению структуры указанной матрицы, характеризуемой её фрактальной размерностью $d_{\rm f}$, по сравнению со структурой матричного полимера. Параметры $\varphi_{\rm int}$ и $D_{\rm B}$ связаны между собой уравнением (40).

Соотношение между φ_{int} и φ_n для разных типов нанонаполнителя можно получить следующим образом. Сначала рассчитывается толщина межфазного слоя l_{int} согласно уравнению (24), а затем указанное соотношение даёт уравнение (28), которое приводится к более простому виду — формуле (22), в которой коэффициент *с* равен 0,260 для дисперсных частиц с $D_p = 80$ нм, 1,910 и 0,955 — для эксфолиированной и интеркалированной органоглины соответственно и 1,86 — для УНТ [5].

Как известно [165], размерность любого реального фрактала не может превышать размерность объемлющего евклидова пространства. Следовательно, заменив в уравнении (40) величину φ_{int} на $c\varphi_n$ и полагая $D_B = d = 3$, можно оценить максимальную объёмную степень наполнителя φ_n^{max} для рассматриваемых типов нанонаполнителей. Эти значения φ_n^{max} также приведены в табл. 3. Для дисперсно-наполненных нанокомпозитов физически нереальная величина $\varphi_n^{max} = 2,33$ ($\varphi_n < 1$) означает, что условие $D_B = 3$ для них недостижимо. Поскольку φ_n^{max}

Таблица 3. Характеристики основных типов полимерных нанокомпозитов [160]

| Нанонаполнитель | $d_{\rm s}^{\rm theor}$ | <i>d</i> _s ^{eff} , урав- нение (27) | $d_{\rm s}^{\rm eff}$, урав- нение (93) | φ_n^{\max} | $(E_{\rm n}/E_{\rm m})^{\rm max}$ |
|---|-------------------------|--|---|--------------------|-----------------------------------|
| Дисперсные | 2,60 | 2,20 | 2,33 | 2,33 | 12,0 |
| Органоглина (эксфолиирован- | 2,78 | 2,30 | 2,13 | 0,246 | 7,23 |
| ная) Органоглина (интеркалирован- | 2,78 | 2,15 | 2,34 | 0,374 | 7,21 |
| ная) Углеродные нанотрубки | 2,73 | 2,27 | 2,23 | 0,239 | 6,76 |

определяется условием [5],

$$\varphi_{\rm n}^{\rm max} = 1 - \varphi_{\rm int} = 1 - 0.26 \varphi_{\rm n}^{\rm max},$$
(96)

то это даёт $\varphi_n^{\max} = 0,794$. Подстановка этого значения φ_n^{\max} в уравнение (40) позволяет получить предельное значение $D_B = 1,33$. Иначе говоря, дисперсные наночастицы в полимерной матрице не могут образовать объёмный ($D_B \ge 2$) каркас, а формируют более или менее разветвлённые цепочки — эффект, хорошо известный для дисперсно-наполненных нанокомпозитов на основе эластомеров (резин) [72] (см. также раздел 2.5). Образование цепочек приводит к тому, что нанонаполнитель (любого типа) не изменяет структуру матричного полимера и фрактальная размерность d_f структуры нанокомпозита равна этому параметру для исходного матричного полимера [5].

И, наконец, сочетание уравнений (21) и (22) позволяет оценить предельную степень усиления $(E_n/E_m)^{max}$ при $\varphi_{\rm n}=\varphi_{\rm n}^{\rm max}$ для рассматриваемых типов нанонаполнителей. Значения $(E_n/E_m)^{max}$, приведённые в табл. 3, демонстрируют, что максимально возможное для композитов значение $(E_n/E_m)^{max} = 12$ может быть достигнуто только для дисперсно-наполненных нанокомпозитов, а для других типов полимерных нанокомпозитов величина $(E_{\rm n}/E_{\rm m})^{\rm max}$ существенно меньше 12. Эффекты, реализуемые при условии $\varphi_{\rm n} > \varphi_{\rm n}^{\rm max}$, легко проследить на примере органоглины, используя сочетание уравнений (40) и (22). Коэффициенты c = 1,910 и 0,955 для эксфолиированной и интеркалированной органоглины соответственно получены из следующих соображений [5]. Если образуется "пачка" (тактоид) из двух пластин органоглины, то это означает, что вместо четырёх межфазных слоёв (по два на каждой пластине, или по одному на каждой её стороне) формируются только два слоя и коэффициент c = 1,910 в первом случае уменьшается вдвое, при формировании тактоида из трёх пластин — в три раза и так далее. Поскольку правая часть уравнения (40) остаётся постоянной (при $D_{\rm B}=3$), то увеличение $\varphi_{\rm n}$ в его левой части означает снижение с или, как следует из приведённого выше обсуждения, агрегацию пластин органоглины [5].

Далее рассмотрим влияние уровня анизотропии частиц нанонаполнителя на величину $D_{\rm B}$. Указанный уровень можно определить как отношение $L_{\rm p}/D_{\rm p}$, где $L_{\rm p}$ — длина, $D_{\rm p}$ — диаметр (толщина в случае органоглины) частиц нанонаполнителя. На рисунке 24 приведена

зависимость $D_{\rm B}(L_{\rm p}/D_{\rm p})$, из которой следует линейное увеличение $D_{\rm B}$ по мере роста уровня анизотропии частиц нанонаполнителя.

В заключение отметим, что применение различных методов диспергирования наночастиц (использование связующих агентов [166], смешивания компонентов в электромагнитном поле [5], ультразвука [167] и т.п.) не изменят приведённых оценок, поскольку в любом случае $D_{\rm B} \leq d$. Как только $D_{\rm B}$ становится больше d, начинается увеличение плотности нанонаполнителя (его агрегация, см. уравнение (15)), поскольку он не "помещается" в трёхмерном пространстве [168]. Этот эффект хорошо известен и подобен свёртыванию крови [169] и формированию глобул в сшитых эпоксиполимерах [170].

6. Заключение

Таким образом, фрактальная размерность поверхности наночастиц, оказывающая сильное влияние на формирование межфазного слоя в полимерных нанокомпозитах, определяется способностью полимерных макромолекул "воспроизводить" рельеф этой поверхности. Образование объёмного каркаса наночастиц возможно только для анизотропных нанонаполнителей (органоглины и углеродных нанотрубок). Дисперсные нанонаполнители формируют цепочки частиц, не изменяющие структуру полимерной матрицы по сравнению с матричным полимером.

Принципиальным отличием перколяционных и фрактальных моделей усиления полимерных нанокомпозитов от микромеханических является то, что первые не учитывают модуль упругости нанонаполнителя. В рамках этих моделей предполагается, что межфазные области являются таким же армирующим элементом структуры, как и собственно нанонаполнитель. Для каждого типа нанонаполнителя существует предельная степень наполнения, в конечном итоге определяющая предельную степень усиления нанокомпозита. Наиболее эффективным для создания конструкционных полимерных нанокомпозитов является дисперсный нанонаполнитель.

Очень важным фактором определения конечных свойств нанокомпозитов является сильно выраженная агрегация исходных частиц нанонаполнителя, обусловленная их малыми размерами и, как следствие, высокой удельной поверхностью. Так, указанный эффект приводит к снижению предела текучести нанокомпозита в 3– 5 раз по сравнению с теоретически достижимой величиной.

Хорошо известное уравнение Табора, которое даёт отношение микротвёрдости и предела текучести, равное 3, справедливо только для евклидовых твёрдых тел. Фрактальность структуры полимерной матрицы нанокомпозитов приводит к снижению этого отношения.

Введение дисперсного нанонаполнителя в полимерную матрицу может существенно улучшить теплофизические свойства формируемого нанокомпозита. Эффект наноадгезии определяет резкое (в несколько раз) снижение коэффициента теплового расширения, а создание определённой структуры наполнителя в полимерной матрице позволяет повысить теплопроводность нанокомпозитов. Важным технологическим фактором для нанокомпозитов по сравнению с микрокомпозитами является постоянство и даже снижение вязкости расплава по мере увеличения содержания нанонаполнителя. Этот эффект может быть количественно описан только в рамках фрактальных моделей.

Список литературы

- Poole C P (Jr.), Owens F J Introduction to Nanotechnology (Hoboken, NJ: J. Wiley, 2003); Пул Ч, Оуэнс Ф Нанотехнологии (М.: Техносфера, 2004)
- 2. Sheng N et al. Polymer 45 487 (2004)
- 3. Маламатов А Х, Козлов Г В, Микитаев М А Механизмы упрочнения полимерных нанокомпозитов (М.: РХТУ, 2006)
- Микитаев А К, Козлов Г В, Заиков Г Е Полимерные нанокомпозиты: многообразие структурных форм и приложений (М.: Наука, 2009); Mikitaev A, Kozlov G, Zaikov G Polymer Nanocomposites: Variety of Structural Forms and Applications (New York: Nova Sci. Publ., 2008)
- Козлов Г В, Яновский Ю Г, Карнет Ю Н Физико-механические свойства наноструктурированных полимерных композитов в рамках фрактального и мультифрактального описаний (М.: OneBook, 2013)
- Kozlov G V, Mikitaev A K Structure and Properties of Nanocomposites Polymer/Organoclay (Saarbrücken: LAP Lambert Acad. Publ., 2013)
- 7. Thostenson E T, Li C, Chou T-W Composit. Sci. Technol. 65 491 (2005)
- 8. Moniruzzaman M, Winey K I Macromolecules 39 5194 (2006)
- Елецкий А В УФН 177 233 (2007); Eletskii A V Phys. Usp. 50 225 (2007)
- 10. Paul D R, Robenson L M Polymer 49 3187 (2008)
- Охлопкова А А, Виноградова А В, Пинчук Л С Пластики, наполненные ультрадисперсными неорганическими соединениями (Гомель: Изд-во ИММС НАНБ, 1999)
- 12. Agag T, Koga T, Takeichi T Polymer 42 3399 (2001)
- 13. Park J H, Jana S C Polymer 44 2091 (2003)
- Kotsilkova R (Ed.) Thermoset Nanocomposites for Engineering Applications (Ed. R Kotsilkova) (Shropshire: Smithers Rapra Technology Limited, 2007)
- Mancini L H, Esposito C L (Eds) Nanocomposites: Preparation, Properties and Performance (New York: Nova Science Publ., 2008)
- Šupová M, Martynková G S, Barabaszová K Sci. Adv. Mater. 3 1 (2011)
- 17. Mittal V (Ed.) Modeling and Prediction of Polymer Nanocomposite Properties (Weinheim: Wiley-VCH, 2013)
- Липатов Ю С Межфазные явления в полимерах (Киев: Наукова думка, 1980)
- Кнунянц Н Н и др. Механика композитных материалов 22 231 (1986)
- Козлов Г В, Яновский Ю Г, Липатов Ю С Механика композиционных материалов и конструкций 8 111 (2002); Kozlov G V, Yanovsky Yu G, Lipatov Yu S Composite Mech. Design 8 111 (2001)
- Козлов Г В, Яновский Ю Г, Липатов Ю С Механика композиционных материалов и конструкций 9 398 (2003); Kozlov G V, Yanovsky Yu G, Lipatov Yu S Composite Mech. Design 9 3981 (2003)
- Афашагова З Х и др., в сб. Материалы Второго междунар. междисциплинарного симпозиума "Физика низкоразмерных систем и поверхностей" (Ростов-на-Дону: СКНЦ ВШ ЮФУ АПСН, 2010) с. 122
- Козлов Г В, Липатов Ю С Механика композитных материалов 40 827 (2004)
- Козлов Г В, Яновский Ю Г, Карнет Ю Н Структура и свойства дисперсно-наполненных полимерных композитов: фрактальный анализ (М.: Альянстрансатом, 2008)
- Kozlov G V, Yanovskii Yu G, Zaikov G E Structure and Properties of Particulate-Filled Polymer Composites: the Fractal Analysis (New York: Nova Science Publ., 2010)
- Kozlov G V, Yanovsky Yu G, Zaikov G E Synergetics and Fractal Analysis of Polymer Composites Filled with Short Fibers (New York: Nova Science Publ., 2011)
- 27. Kubat J, Rigdahl M, Welander M J. Appl. Polymer Sci. 39 1527 (1990)
- 28. Козлов Г В, Липатов Ю С Вопросы химии и химической технологии (3) 65 (2002)
- 29. Kozlov G V, Lipatov Yu S Composite Interfaces 9 509 (2002)

- Буря А И, Козлов Г В Синергетика и фрактальный анализ полимерных композитов, наполненных короткими волокнами (Днепропетровск: Пороги, 2008)
- Маламатов А Х, Козлов Г В, Микитаев А К, в сб. Поликонденсационные реакции и полимеры (Нальчик: КБГУ, 2007) с. 134
- Козлов Г В, Буря А И, Липатов Ю С Композитные материалы (1) 3 (2007)
- Козлов Г В н др. Механика композиционных материалов и конструкций 13 479 (2007)
- Kozlov G V et al., in *Handbook of High- and Low-Molecular* Compounds (Eds R Pethrick, G Zaikov) (New York: Nova Science Publ., 2008) p. 236
- Буря А И в др. Материалы. Технологии. Инструменты 14 35 (2009)
- Holliday L, Robinson J D, in *Polymer Engineering Composites* (Ed. M O W Richardson) (London: Applied Science Publ., 1977) p. 263; Холлидей Л, Робинсон Дж, в кн. *Промышленные полимерные композиционные материалы* (Под ред. М Ричардсона) (М.: Химия, 1980) с. 241
- Tanaka K, Nagamura T, in Mater. Intern.Conf. on Polymer and Advanced Materials, POLYMEX-2006 Sec. 1 (Mexico: Huatulko, 2006) p. 51
- 38. Андриевский Р А Росс. хим. журн. 46 (5) 50 (2002)
- Wu S Polymer Interface and Adhesion (New York: M. Dekker, 1982)
 Ломакин С М, Занков Г Е Высокомолек. соед. Б 47 104 (2005);
- Lomakin S M, Zaikov G E *Polymer Sci. В* 47 9 (2005) 41. Козлов Г В. Афашагова З Х. Буря А И *Нано- и микросистем*
- Козлов Г В, Афашагова З Х, Буря А И Нано- и микросистемная техника (3) 45 (2008)
- 42. Avnir D, Farin D, Pfeifer P Nature 308 261 (1984)
- 43. Farin D et al. *Langmuir* **1** 399 (1985)
- 44. Stanley H E et al. Phys. Rev. Lett. 53 1706 (1984)
- 45. Meakin P et al. *Phys. Rev. A* **32** 2364 (1985)
- 46. Pfeifer P, Avnir D J. Chem. Phys. **79** 3558 (1983)
- 47. Van Damme H et al. J. Chem Phys. 85 616 (1986)
- 48. Козлов Г В и др. Вопросы хим. и хим. технол. (3) 118 (2005)
- Козлов Г В, Новиков В У, Липатов Ю С Материаловедение (8) 21 (2000)
- Козлов Г В, Афашагова З Х, Заиков Г Е Хим. физика и мезоскопия 10 181 (2008)
- 51. Козлов Г В, Афашагова З Х, Заиков Г Е *Вестник МИТХТ* **4** (3) 89 (2009)
- 52. Якубов Т С ДАН СССР 303 425 (1988)
- Козлов Г В н др., в сб. Материалы 8-го Междунар. симпозиум "Порядок, беспорядок и свойства оксидов", Сочи, 2005, с. 208
- Козлов Г В, Буря А И, Липатов Ю С, в сб. ІІ Междунар. научн.техн. конф. "Аналитические и численные методы моделирования естественнонаучных и социальных проблем" (Пенза: ПГУ, 2007) с. 79
- Козлов Г В н др. Механика композиционных материалов и конструкций 12 99 (2006)
- Бобрышев А Н и др. Синергетика композитных материалов (Липецк: НПО ОРИУС, 1994)
- Dickie R A, in *Polymer Blends* Vol. 1 (Eds D R Paul, S Newman) (New York: Academic Press, 1978) р. 353; Дики Р, в кн. *Полимерные смеси* Т. 1 (Под ред. Д Пола С Ньюмена) (М.: Мир, 1981) с. 397
- 58. Козлов Г В и др. Доповіді НАН України (7) 148 (2006)
- 59. Козлов Г В и др. *Нанотехника* (1) 81 (2008)
- 60. Микитаев А К и др. Пластические массы (12) 45 (2004)
- 61. Лазоренко M B и др. Каучук и резина (11) 17 (1988)
- Kozlov G V, Yanovskii Yu G, Zaikov G E, in *Polymer Yearbook-*2011. Polymers, Composites and Nanocomposites (Eds G Zaikov, C Sirghie, R Kozlowski) (New York: Nova Science Publ., 2011) p. 218
- 63. Корнеев Ю В и др. *Каучук и резина* (6) 18 (2008)
- 64. Hentschel H G E, Deutch J M Phys. Rev. A 29 1609(R) (1984)
- Козлов Г В, Новиков В У УФН 171 717 (2001); Kozlov G V, Novikov V U Phys. Usp. 44 681 (2001)
- 66. Wu S J. Polymer Sci. B 27 723 (1989)
- 67. Aharoni S M Macromolecules 16 1722 (1983)
- Будтов В П Физическая химия растворов полимеров (СПб.: Химия, 1992)
- Козлов Г В, Яновский Ю Г, Карнет Ю Н Механика композиционных материалов и конструкций 11 446 (2005)
- Новиков В У, Козлов Г В, Бурьян О Ю Механика композитных материалов 36 3 (2000)

- Липатов Ю С Физическая химия наполненных полимеров (М.: Химия, 1977); Lipatov Yu S Physical Chemistry of Filled Polymers (Shrewsbury: Rubber and Plastics Res. Associat. of Great Britain, 1979)
- Бартенев Г М, Зеленев Ю В Физика и механика полимеров (М.: Высшая школа, 1983)
- Козлов Г В, Микитаев А К Механика композиционных материалов и конструкций 2 144 (1996)
- Козлов Г В, Яновский Ю Г, Микитаев А К Механика композитных материалов 34 539 (1998)
- Баланкин А С Синергетика деформируемого тела (М.: Изд-во Министерства обороны СССР, 1991)
- 76. Hornbogen E Int. Mater. Rev. 34 277 (1989)
- 77. Pfeifer P Appl. Surf. Sci. 18 146 (1984)
- 78. Avnir D, Farin D, Pfeifer P J. Colloid Interface Sci. 103 112 (1985)
- Козлов Г В, Микитаев А К Нанотехнологии. Наука и производство (4) 57 (2011)
- 80. Ishikawa K J. Mater. Sci. Lett. 9 400 (1990)
- Иванова В С и др. Синергетика и фракталы в материаловедении (М.: Наука, 1994)
- Встовский Г В, Колмаков Л Г, Терентьев В Ф Металлы (4) 164 (1993)
- 83. Hansen J P, Skjeitorp A T Phys. Rev. B 38 2635 (1988)
- 84. Pfeifer P, Avnir D, Farin D J. Stat. Phys. 36 699 (1984)
- 85. Osman A M, Atallah A, Suter U W Polymer 45 1177 (2004)
- 86. Xie X-L et al. Polymer 45 6665 (2004)
- 87. Yang K et al. Mater. Lett. 60 805 (2006)
- Козлов Г В и др. Механика композиционных материалов и конструкций 15 137 (2009)
- 89. Козлов Г В и др. Наукоемкие технологии 12 (3) 17 (2011)
- 90. Тугов И И, Шаулов А Ю Высокомолек. соед. Б 32 527 (1990)
- 91. Sumita M et al. J. Mater. Sci. 18 1758 (1983)
- Honeycombe R W K The Plastic Deformation of Metals (London: Edward Arnold, 1968); Хоникомб Р Пластическая деформация металлов (М.: Мир, 1972)
- Козлов Г В, Сандитов Д С Ангармонические эффекты и физикомеханические свойства полимеров (Новосибирск: Наука, 1994)
- Козлов Г В, Овчаренко Е Н, Микитаев А К Структура аморфного состояния полимеров (М.: Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2009)
- 95. Piggott M R, Leidner J J. Appl. Polymer. Sci. 18 1619 (1974)
- 96. Ahmed S, Jones F R J. Mater. Sci. 25 4933 (1990)
- 97. Edwards D C J. Mater. Sci. 25 4175 (1990)
- 98. Афашагова З Х и др. Материаловедение (9) 10 (2007)
- 99. Козлов Г В, Гринева Л Г, в сб. *IX Междунар. научн.-техн.* конф. "Материалы и технологии XXI века" (Пенза: ПГУ, 2011) с. 12
- 100. Counto U J Mag. Concr. Res. 16 129 (1964)
- 101. Козлов Г В, Шоранова Л О, Микитаев А К, в сб. VI Междунар. научн.-техн. конф. "Проблемы исследования и проектирования машин" (Пенза: ПГУ, 2010) с. 96
- Калинчев Э Л, Саковцева М Б Свойства и переработка термопластов (Л.: Химия, 1983)
- 103. Wu S-H et al. Mater. Lett. 49 327 (2001)
- Султонов Н Ж, Микитаев А К, в Матер. VI Междунар. научн.практ. конф. "Новые полимерные композиционные материалы" (Нальчик: КБГУ, 2010) с. 392
- 105. Башоров М Т, Козлов Г В, Микитаев А К Наноструктуры и свойства аморфных стеклообразных полимеров (М.: Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2010)
- Kozlov G V, Mikitaev A K Polymers as Natural Nanocomposites: Unrealized Potential (Saarbrücken: Lambert Acad. Publ., 2011)
- Козлов Г В и др. Изв. Кабардино-Балкарского гос. ун-та (4) 443 (2011)
- 108. Aharoni S M Macromolecules 18 2624 (1985)
- 109. Магомедов Г М, Козлов Г В Синтез, структура и свойства сетчатых полимеров и нанокомпозитов на их основе (М.: Академия Естествознания, 2010)
- Magomedov G M, Kozlov G V, Zaikov G E Structure and Properties of Cross-Linked Polymers (Shawbury: Smithers Group Co., 2011)
- Bashorov M T et al., in *Handbook of Codensed Phase Chemistry* (Eds G Zaikov, V Kablov) (New York: Nova Science Publ., 2010) p. 33
- 112. Family F J. Stat. Phys. 36 881 (1984)

 Козлов Г В и др. Письма в ЖТФ 22 (16) 31 (1996); Kozlov G V et al. Tech Phys. Lett. 22 657 (1996)

- 114. Нарисава И Прочность полимерных материалов (М.: Химия, 1987)
- 115. Brown N Mater. Sci. Eng. 8 69 (1971)
- 116. Козлов Г В и др. Наукоемкие технологии (12) 32 (2011)
- 117. Баланкин А С, Бугримов А Л Высокомолек. соед. А 34 135 (1992)
- 118. Баланкин A C и др. *ДАН РАН* **326** 463 (1992)
- 119. Leidner J, Woodhams R T J. Appl. Polymer Sci. 18 1639 (1974)
- 120. Phillips D, Harris B, in *Polymer Engineering Composites* (Ed. M O W Richardson) (London: Applied Science Publ., 1977) p. 45; Филипс Д, Харрис Б, в кн. *Промышленные полимерные композиционные материалы* (Ред. М О В Ричардсон) (М.: Химия, 1980) с. 50
- 121. Tanniru M, Misra R D K Mater. Sci. Eng. A 405 178 (2005)
- 122. Козлов Г В и др. *Нанотехника* (2) 33 (2008)
- 123. Zaikov G E et al. J. Appl. Polymer Sci. 111 2621 (2009)
- 124. Афашагова З Х, Козлов Г В, Маламатов А Х Междунар. журн. приклад. и фундамент. исслед. (3) 38 (2009)
- Козлов Г В, Сердюк В Д, Долбин И В Материаловедение (12) 2 (2000)
- 126. Deshmane C, Yuan Q, Misra R D K Mater. Sci. Eng. A 452-453 592 (2007)
- 127. Bucknall C B *Toughened Plastics* (London: Applied Science Publ., 1977); Бакнелл К Б Ударопрочные пластики (Л.: Химия, 1981)
- Бартенев Г М, Френкель С Я Физика полимеров (Л.: Химия, 1990)
- 129. Козлов Г B, Misra R D K, Афашагова З X *Нанотехника* (2) 71 (2009)
- 130. Kozlov G V et al. Chem. Chem. Technol. 5 289 (2011)
- Кузеев И Р и др. Сложные системы в природе и технике (Уфа: Изд-во УГНТУ, 1997)
- Kausch H H Polymer Fracture (Berlin: Springer-Verlag, 1978); Kaym Γ Paspywenue полимеров (М.: Мир, 1981)
- 133. Афашагова 3 Х и др., в сб. *Матер. Харьковской нанотехноло*гической ассамблеи (Харьков: ХГУ, 2007) с. 204
- Kozlov G V, Zaikov G E, in Fractals and Local Order in Polymeric Materials (Eds G Kozlov, G Zaikov) (New York: Nova Science Publ., 2001) p. 55
- 135. Balta-Calleja F J, Kilian H G Colloid Polymer Sci. 266 29 (1988)
- 136. Balta-Calleja F J et al. Colloid Polymer Sci. 268 440 (1990)
- 137. Алоев В З, Козлов Г В Физика ориентационных явлений в полимерных материалах (Нальчик: Полиграфсервис и Т, 2002)
- 138. Perry A J, Rowcliffe L J J. Mater. Sci. Lett. 8 904 (1973)
- Сандитов Д С, Бартенев Г М Физические свойства неупорядоченных структур (Новосибирск: Наука, 1982)
- 140. Kohlstedt D L J. Mater. Sci. 8 777 (1973)
- 141. Козлов Г В н др. Физико-химическая механика материалов 36 98 (2000)
- 142. Афашагова З Х и др. Композитные материалы (3) 22 (2009)
- 143. Suwanprateeb J Composites A 31 353 (2000)
- 144. Zebarjiad S M, Sajjadi S A Mater. Sci. Eng. A 475 365 (2008)

- Tabor D The Hardness of Metals (New York: Oxford Univ. Press, 1951)
- 146. Афашагова З X и др. *Теорет. основы хим. технол.* **41** 699 (2007); Afashagova Z Kh et al. *Theor. Found. Chem. Eng.* **41** 896 (2007)
- 147. Aphashagova Z Kh et al. J. Balkan Tribologic Assoc. 13 367 (2007)
- 148. Козлов Г В и др. Перспективные материалы (3) 65 (2009)
- 149. Maxwell D, Young R J, Kinloch A J J. Mater. Sci. Lett. 3 9 (1984)
- Stanley H, in *Fractals in Physics* (Amsterdam: North-Holland, 1986); Стенли Х, в кн. *Фракталы в физике* (Ред. Л Пьетронеро, Д Тозатти) (М.: Мир, 1988) с. 463
- 151. Zeebland H, in *Polymer Engineering Composites* (Ed. MOW Richardson) (London: Applied Science Publ., 1977); Зиблэнд Х, в кн. Промышленные полимерные композиционные материалы (Ред. М О В Ричардсон) (М.: Химия, 1980) с. 284
- Kolzov G V, Burya A I, Dolbin I V J. Eng. Thermophys. 13 129 (2005)
- 153. Kolzov G V et al. J. Appl. Polymer Sci. 100 3828 (2006)
- 154. Товмасян Ю М, Тополкараев В А, Берлин Ал Ал *Высокомолек. соед. А* **28** 1162 (1986)
- 155. Буря А И, Чигвинцева О П, Сучилина-Соколенко С П Полиакрилаты. Синтез, свойства, композиционные материалы (Днепропетровск: Наука и просвещение, 2001)
- 156. Kolzov G V, Tlenkopachev M A, Zaikov G E, in Abstracts of 11th Internat. Conf. on Frontiers of Polymers and Advanced Materials (Pretoria, South Africa, 2011) p. 161
- 157. Kolzov G V et al., in Unique Properties of Polymers and Composites: Pure and Applied Science (Eds Yu Bubnov et al.) (New York: Nova Science Publ., 2011) p. 268
- 158. Mills N J J. Appl. Polymer Sci. 15 2791 (1971)
- 159. Гольдштейн Р В, Мосолов А Б Докл. РАН 324 576 (1992)
- Козлов Г В, Жирикова З М, Алоев В З Нанотехнологии. Наука и производство (4) 87 (2011)
- 161. Kolzov G V, Zaikov G E J. Characteriz. Develop. Novel Mater. **2** 13 (2010)
- Kolzov G V, Yanovskii Yu G, Zaikov G E Chem. Chem. Technol. 5 289 (2011)
- 163. Pernyeszi T, Dekany I Colloid Polymer Sci. 281 73 (2003)
- 164. Микитаев А К, Козлов Г В Фрактальная механика полимерных материалов (Нальчик: Изд-во КБГУ, 2008)
- 165. Feder J Fractals (New York: Plenum Press, 1988); Федер Е Фракталы (М.: Мир, 1991)
- 166. Khaboshesku V N, Barrera E V, Lobo R F M Current Res. Nanotechnol. 1 165 (2007)
- Ryabenko A G, in Proc. of Intern. Conf. "Deformation and Fractaure of Materials and Nanomaterials", Moscow, 2007, p. 411
- Баланкин А С и др. Письма в ЖТФ 17 (14) 27 (1991); Balankin A S et al. Sov. Tech Phys. Lett. 17 504 (1991)
- 169. Гросберг А Ю, Хохлов А Р Физика в мире полимеров (М.: Наука, 1989)
- Козлов Г В и др. Вопросы химии и химической технологии (6) 77 (2002)

G.V. Kozlov

Structure and properties of particulate-filled polymer nanocomposites

Kabardino-Balkarian State University, ul. Chernyshevskogo 173, 360004 Nal'chik, Kabardino-Balkarian Republic, Russian Federation Tel. + 7 (866) 242 41 44. Fax + 7 (495) 337 99 55 E-mail: i dolbin@mail.ru

Some properties of particulate-filled polymer nanocomposites including structural features are reviewed. Novel effects found in these materials, such as nanoadhesion, reinforcement mechanisms, etc., are discussed. A structural analysis is performed using a fractal analysis procedure and the cluster model of the structure of a polymer in an amorphous state. The application prospects of these materials are examined in comparison with other polymer nanocomposites.

Keywords: polymer, nanocomposite, disperse nanoparticles, structure, aggregation, interfacial adhesion, nanoadhesion, fractal analysis, percolation, reinforcement degree, yielding, failure, microhardness

PACS numbers: 61.43.Hv, 61.46.Df, 62.20.de, 62.23.Pq

Bibliography - 170 references

Uspekhi Fizicheskikh Nauk 185 (1) 35-64 (2015)

DOI: 10.3367/UFNr.0185.201501c.0035 Received 21 April 2013, revised 16 June 2014 Physics – Uspekhi **58** (1) (2015)