Х.Ш. Яхьяева,
Г.М. Магомедов, Г.В. Козлов

# СТРУКТУРА И АДГЕЗИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ

МОСКВА 2016

**Х.Ш. Яхьяева, Г.М. Магомедов, Г.В. Козлов**

# СТРУКТУРА И АДГЕЗИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ

**Москва 2016**

**Рецензенты:**
доктор физико-математических наук,
Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, профессор
**С.Л. Баженов,**
доктор физико-математических наук**,**
Институт элементоорганических соединений им. А.М. Несмеянова РАН,
ведущий научный сотрудник
**Л.Н. Никитин**

Яхьяева Х.Ш., Магомедов Г.М., Козлов Г.В.

**СТРУКТУРА И АДГЕЗИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ**
**В ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ.** - М. Издательство Перо, 2016. - 254 с.

© Х.Ш. Яхьяева, Г.М. Магомедов, Г.В. Козлов, 2016

# ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ …….. 4

ГЛАВА 1. КОНТИНУАЛЬНЫЕ КОНЦЕПЦИИ АДГЕЗИИ ПОЛИМЕРОВ ... 6

1.1. Аутогезия полимеров ……. 6

1.2. Адгезия между полимерной матрицей и короткими волокнами 15

ГЛАВА 2. ЭФФЕКТ НАНОАДГЕЗИИ……... 27

2.1. Основные положения фрактального анализа и синергетики….. 27

2.2. Структурный анализ эффекта наноадгезии ……. 46

ГЛАВА 3. ФРАКТАЛЬНЫЕ МОДЕЛИ АУТОГЕЗИИ АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ……. 78

3.1. Структурный анализ процесса аутогезии…….. 78

3.2. Зависимость прочности аутогезионного контакта от условий его формирования…… 98

3.3. Аутогезия в полимер-полимерных композитах …… 128

3.4. Прикладные аспекты фрактальной модели аутогезии……. 131

ГЛАВА 4. ФРАКТАЛЬНЫЕ МОДЕЛИ МЕЖФАЗНОЙ АДГЕЗИИ В ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТАХ…… 143

4.1. Структурный анализ межфазной адгезии в системе полимерная матрица-волокно…….. 143

4.2. Роль межфазных областей в формировании свойств полимерных композитов …….. 171

ГЛАВА 5. ФРАКТАЛЬНЫЕ МОДЕЛИ МЕЖФАЗНОЙ АДГЕЗИИ (НАНОАДГЕЗИИ) В ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТАХ …..…….. 191

5.1. Общие постулаты межфазных явлений в полимерных нанокомпозитах……... 191

5.2 Межфазные явления в дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитах ……. 209

5.3. Межфазные явления в нанокомпозитах полимер/ углеродные нанотрубки …….. 227

# ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время большое внимание уделяется разработке полимерных композитов (нанокомпозитов) как с неорганическими наполнителями (нанонаполнителями), так и с полимерными. К первым относятся дисперсные наполнители, неорганические волокна и пластинчатые наполнители, а наиболее распространёнными типами нанонаполнителей являются мелкодисперсные нанонаполнители, органоглина и углеродные нанотрубки (нановолокна). Особый класс представляют собой полимер-полимерные композиты, а также композиты, наполненные органическими (полимерными) волокнами. Общим свойством всех указанных композитных материалов является определяющее влияние уровня межфазной адгезии между компонентами на их конечные характеристики. Так, отсутствие межфазной адгезии приводит к ухудшению свойств композитных материалов по сравнению с матричным полимером, слабая адгезия – к умеренному повышению указанных свойств, а сильная межфазная адгезия существенно улучшает свойства полимерных композитов (нанокомпозитов).

Важность явления адгезии вообще и применительно к полимерным композитам в частности привела к появлению ряда концепций этого явления (адсорбционная, электрическая, электронная и т.п.), а также большого числа работ, описывающих это явление. Все указанные концепции используют представление об ответственности за адгезию межфазных молекулярных сил. Однако, во всех случаях не учитывается физическая структура контактирующих объектов, что приобретает особую важность в случае контакта поверхности наполнителя (нанонаполнителя) с полимерной матрицей. Это обстоятельство усиливается двумя открытиями, сделанными в последнее время. Во-первых, обнаружен эффект наноадгезии, который показал гораздо большую прочность межфазной адгезии для нанообъектов по сравнению с аналогичными микрообъектами. Во-вторых, в настоящее время экспериментально определена фрактальная природа поверхностей большинства наполнителей и всех нанонаполнителей, что позволяет сделать чёткую количественную идентификацию структуры указанных поверхностей. Эти обстоятельства делают необходимым исследование структурных аспектов аутогезии и адгезии с целью повышения уровня межфазной адгезии в полимерных ком-

позитах (нанокомпозитах) и, следовательно, улучшения их свойств.

Поэтому в настоящей монографии будут рассмотрены структурные количественные модели трех основных типов адгезионных явлений в полимерных системах: аутогезии полимер-полимер, межфазной адгезии наполнитель-полимерная матрица для микрокомпозитов и нанонаполнитель-полимерная матрица для нанокомпозитов.

# ГЛАВА 1. КОНТИНУАЛЬНЫЕ КОНЦЕПЦИИ АДГЕЗИИ ПОЛИМЕРОВ

## 1.1. Аутогезия полимеров

Важность явления адгезии привела к появлению большого числа работ, посвященных этой тематике и суммированных в монографиях [1 - 10]. Адгезионная прочность характеризует способность адгезионного соединения сохранять свою целостность. Количественную характеристику этого свойства выражают сопротивлением разрушению адгезионного соединения по межфазной границе под действием внешних усилий [5] (напряжений отрыва, отслаивания, расслаивания, сдвига, вырыва, кручения и т.п.). При измерении адгезионной прочности обычно пользуются удельными значениями величин, относя сопротивление разрушению к единице площади контакта (при отрыве, сдвиге, кручении, вырыве) или к единице ширины образца (при отслаивании и расслаивании).

Вследствие того, что разрушение адгезионных соединений часто происходит не точно по межфазной поверхности, а сопровождается преимущественно разрушением одного из компонентов, возникло убеждение, что межфазные молекулярные силы не оказывают влияния на прочность и долговечность адгезионного соединения. По мнению Басина [5], это является недопустимым упрощением, которое может привести к серьезным заблуждениям. Пренебрежение ролью адгезии и ее влиянием на прочностные свойства адгезионных соединений противоречит многолетнему практическому опыту активного воздействия на адгезионную прочность [4]. Однако, вопрос заключается в том, до какой степени изменение интенсивности взаимодействия полимера с подложкой влияет на адгезионную прочность при постоянстве всех прочих факторов, влияющих на эту характеристику, до настоящего времени не решен из-за методических сложностей. Проблема заключается в том, что трудно осуществить «чистый» эксперимент, при котором компоненты отличались бы только химической природой поверхности при постоянстве всех прочих параметров. Поскольку разрушение адгезионного соединения всегда сопровождается затратой работы на деформацию компонентов, то становится очевидным, что изменение деформационно-прочностных свойств компонентов в объеме или даже в тонком приповерхностном слое может повлечь за собой изменение вклада «деформационной со-

ставляющей» в общий баланс работы разрушения. Это обстоятельство и является основным препятствием установления однозначной связи между характером межфазных связей и адгезионной прочностью [5].

Изучая проблему склеивания металлов, дерева, кожи, стекла, исследователи постепенно приходили к выводу, что большинство известных еще с древности адгезивов – клеев белковой природы, углеводов, смол – обладает клеящими свойствами благодаря особенностям их химического строения. Становилось ясно, что высокая клеящая способность и наличие в молекулах клея полярных групп – далеко не случайное совпадение. Появилось представление о специфическом взаимодействии адгезива и субстрата. Были развиты представления об адгезионных силах и прочности самого слоя адгезива (когезии). Эти взгляды нашли отражение в химической и коллоиднохимической гипотезах склеивания. К этому же периоду относятся работы, в которых подчеркивалась роль поверхностной энергии и указывались способы воздействия на адгезионную прочность путем модификации поверхности «молекулярным припоем» [11].

На базе представлений о специфическом характере клеящих свойств, а также с привлечением представлений о характере сил взаимодействия между адгезивом и подложкой в 40-х годах прошлого столетия возникла адсорбционная теория адгезии. Эта теория рассматривает адгезию как результат проявления сил молекулярного взаимодействия между контактирующими фазами. При этом могут иметь место все разновидности ван-дер-ваальсовых сил (ориентационные, индукционные, дисперсионные). Согласно этой концепции, важно, чтобы адгезив и подложка имели функциональные группы, способные к взаимодействию. В этот период было сформулировано известное правило полярности: «Высокая адгезия не может быть достигнута между полярным субстратом и неполярным адгезивом или между неполярным субстратом и полярным адгезивом».

Молекулярному взаимодействию, согласно адсорбционной теории адгезии, предшествует образование контакта между молекулами адгезива и подложки. Повышение температуры, введение пластификатора, повышение давления, применение растворителей – все эти факторы облегчают протекание первой стадии процесса,

и способствует достижению более плотного контакта. Отметим, что в этом перечне отсутствует структура поверхности субстрата, хотя очевидно, что она неизбежно будет влиять на формирование контакта между подложкой и адгезивом, особенно если последний является полимерным веществом [12]. Смачивание и растекание адгезива по поверхности подложки сопровождается поверхностной диффузией, миграцией молекул адгезива по поверхности. Все эти процессы в той или иной степени являются подготовительными, но играют очень важную роль. Учитывая сказанное, вполне естественным было бы ожидать наличия взаимосвязи между числом функциональных групп и адгезионной прочностью. Такая взаимосвязь была выявлена при изучении адгезии полимеров винилового ряда к целлофану. Оказалось, что между адгезионной прочностью, измеренной методом отслаивания ($A_o$), и содержанием функциональных групп, например, карбоксильных, существует непосредственная связь, которая в координатах $lg\ (A_o)$ – [COOH] описывается прямой.

В адрес адсорбционной теории неоднократно высказывались критические замечания, чем обосновывалась необходимость развития новых теорий. Так, в работе [13] утверждалось, что адсобционная теория не в состоянии объяснить известный экспериментальный факт – зависимость сопротивления расслаиванию от скорости расслаивания, поскольку работа по преодолению молекулярных сил не может зависеть от скорости приложения нагрузки. Действительно, работа разрыва межмолекулярных или химических связей не должна иметь скоростной зависимости. Но если разрушение адгезионного соединения сопровождается деформацией адгезива или субстрата, то это утверждение перестает быть справедливым. Практически при любых методах измерения адгезионной прочности имеют место деформационных процессы. Релаксационная природа механических свойств полимеров определяет зависимость прочности адгезионных соединений на основе полимеров от скорости разрушения. Именно с этих позиций и следует анализировать зависимость адгезионной прочности от скорости нагружения, а также от температурных испытаний, содержания пластификатора и других факторов, влияющих на деформационные свойства полимера [4, 14, 15]. Таким образом, в настоящее время нет никаких оснований повторять ставшее совершенно не-

состоятельным утверждение о том, что работа разрушения адгезионного соединения, обусловленного действием молекулярных сил, не должна иметь скоростной зависимости. Следовательно, упомянутое возражение в адрес адсорбционной теории в действительности не выдерживает критики, как было показано в [4].

В следующем возражении в адрес адсобционной теории утверждалось [13], что работа отслаивания пленок значительно превосходит энергию межмолекулярного взаимодействия. Однако, и это утверждение основано на недоразумении [4,5]. Дело обстоит совсем иначе: теоретическая прочность адгезионной связи, рассчитанная по величине межмолекулярных сил, оказывается значительно выше экспериментальных значений. Теоретически молекулярных сил на границе раздела достаточно для получения прочного адгезионного соединения и если в действительности прочность невелика, то потенциальные возможности системы полностью не использованы или имеются причины, приводящие к ослаблению связи. Отметим, что в число таких причин могут входить и структурные факторы [16].

Когда адсорбционная теория столкнулась с казавшимися в то время неразрешимыми противоречиями, были выдвинуты новые концепции. В рамках этих концепций получили объяснения упомянутые противоречия. Кроме того, эти концепции, углубив и развив некоторые новые аспекты проблемы адгезии, приобрели самостоятельное значение. Так, Дерягиным и Кротовой была развита электрическая теория, основанная на представлении о решающем влиянии двойного электрического слоя, возникающего на границе адгезив-субстрат, на прочность адгезионных соединений [13]. В соответствии с этой теорией, разделение поверхностей связано с доведением до разрушения (разряда) двойного электрического слоя (микроконденсатора), причем разность потенциалов обкладок микроконденсатора в момент разряда может быть очень значительной. Поэтому, согласно [13], электростатическая составляющая сил адгезии может быть весьма высокой.

По представлениям авторов электрической теории аномально «высокие» значения работы отрыва, зависимость работы отрыва от скорости, электрический разряд, происходящий от скорости, электрический разряд, происходящий в промежутке между разделенными поверхностями, остаточный заряд на поверхностях после

разрушения, эмиссия электронов, наблюдаемая при отрыве в вакууме, корреляция между интенсивностью упомянутых электрических явлений и адгезионной прочностью однозначно свидетельствуют в пользу корректности электрической теории адгезии.

Дальнейшее развитие электрической теории привело к уточнению вопросов, связанных с процессами образования двойного электрического слоя. Механизм формирования двойного электрического слоя был рассмотрен с позиций квантово-мехнической зонной теории твердых тел. Этот подход был развит как для систем металл – полимер, так и для систем полупроводник – металл и др. [2]. Вслед за электрической возникла так называемая электронная теория [2], в рамках которой рассматривался механизм образования двойного механического слоя за счет перехода электронов через границу раздела фаз. Это явление имеет место, например, при донорно-акцепторном взаимодействии в зоне контакта.

Электронная теория дополняет адсорбционную, поскольку рассматривает в качестве первопричины адгезии молекулярное взаимодействие контактируемых материалов. Поэтому противопоставление электронной теории адгезии «химическим» теориям (т.е. теориям, рассматривающим адгезию как молекулярное взаимодействие, обусловленное особенностями химической природы) совершенно неправомерно, как справедливо подчеркивается в [2]. Адгезия всегда обусловлена молекулярными силами (ван-дер-ваальсовыми, донорно-акцепторными, водородными и др.). Возникновение электростатической составляющей адгезионных сил – явление вторичное. Однако, благодаря этому вторичному явлению достигаются, по мнению авторов электрической и электронной теорий, аномально высокие значения работы отрыва. Кроме того, электростатические силы в отличие от ван-дер-ваальсовых и химических очень медленно уменьшаются с расстоянием. При расстояниях между компонентами порядка микрона, когда другие силы практически не действуют, электростатические силы имеют существенное значение. Поэтому малые полости, которые возникают в адгезионном соединении, сохраняют возможность легко «захлопываться» [5]. Таким образом, электростатические связи легко «обезвреживают» дефекты как присутствующие в адгезион-

ном соединении, так и появляющиеся в соединении под действием нагрузки.

Рассматривая электрическую и электронную теории адгезии, необходимо отметить ряд свойственных им противоречий. Выше отмечались электрические явления, сопровождающие разрушение адгезионной связи. Часть электрической энергии двойного слоя в результате развития пробойных разрядов трансформируется в энергию излучения в видимой и ультрафиолетовой областях. Однако, эти явления не могут служить однозначным доказательством справедливости этих теорий, поскольку они наблюдаются и при разрушении монолитных тел, а также сопровождают их деформацию. Регистрируемые в виде газоразрядных и электронно-эмиссионных процессов подобные процессы связаны со сложными процессами аккумуляции и трансформации механической энергии и широко распространены. Например, эмиссия электронов при отрыве пленок от подложки может быть вызвана не только разряжением микроконденсатора при разъединении его обкладок, но и поляризацией молекулярных связей под действием внешнего силового поля [14].

Второе обстоятельство, которое следует здесь отметить, заключается в том, что электрическую (электронную) теорию нельзя применить, как отмечено в [4], для случаев, когда разрушение адгезионного соединения, что также вызывает сомнение в существенной роли электростатической составляющей адгезионной прочности. В настоящее время нет необходимости привлекать представления о двойном электрическом слое для объяснения «высоких» значений адгезионной прочности, а также ее зависимости от скорости разрушения. Эти эффекты находят достаточно убедительное объяснение с других позиций, о чем было сказано выше [4]. Критические замечания в адрес электрической (электронной) теории высказывались также и в других работах [4, 24, 18]. Вполне обоснованный вывод о том, что явления, изучаемые в рамках электрической и электронной теорией адгезии – следствие разрушения адгезионных соединений [14]. В частности, электризация поверхности контакта и связанные с ней явления, например, перераспределение электронов на границе контакта, возникают при отрыве и зависят от скорости отрыва [14]. Тем не менее, и эти вопросы представляют несомненный интерес для понимания

адгезионной прочности. Необходимо напомнить, что именно электрическая теория привлекла внимание к газоразрядным и эмиссионным явлениям, что стимулировало развитие исследований в этой области и позволило получить ряд новых интересных результатов.

По мнению Москвитина, разработавшего электрорелаксационную теорию, высокие значения адгезионной прочности нельзя рассматривать исключительно как результат затраты усилия на разъединение обкладок микроконденсатора [14]. В общем виде адгезионная прочность – это результирующая двух слагаемых:

$$A = A_{\text{эл}} + A_{\text{деф}}, \qquad (1.1)$$

из которых первое ($A_{\text{эл}}$) отражает затраты усилия на преодоления действия любых сил (химических, ван-дер-ваальсовых, а также и электростатических), а $A_{\text{деф}}$ – деформационное слагаемое, отражающее затраты усилия на деформацию компонентов адгезионного соединения, предшествующую разрушению системы; согласно [14], $A_{\text{деф}}$ зависит от когезионной прочности материала, а также от скорости деформации и определяется релаксационными явлениями. В ряде случаев, по данным Москвитина, $A_{\text{деф}}$ составляет $65 \div 85\%$ от $A$. Скоростная зависимость усилия отслаивания, известная давно, объясняется в рамках электрорелаксационной теории релаксацией напряжений в адгезионном соединении. Большим скоростям приложения разрушающей нагрузки соответствует повышенные значения $A$, поскольку вклад $A_{\text{деф}}$ в величину $A$ возрастает.

Следует учитывать не только релаксационный характер деформационно-прочностных свойств полимеров в нагруженных адгезионных соединениях. По мнению Москвитина [14], потери энергии на возбуждение электронов в зоне разрыва также имеют релаксационный механизм. Именно этим можно объяснить увеличивающуюся электризацию и перезарядку поверхностей при ускоренном разрыве. В соответствии с электрорелаксационной теорией адгезионная прочность определяется природой сил взаимодействия между адгезивом и подложкой, числом точек контакта (иначе говоря, структурой поверхности контакта), расстоянием между контактирующими точками и диэлектрической проницае-

мостью среды между контактирующими точками и диэлектрической проницаемостью среды между контактирующими точками.

Одним из характерных свойств полимеров вообще и полимерных адгезивов в частности является цепное строение макромолекул. Именно это обстоятельство, а также гибкость полимерных макромолекул и их способность совершать микроброуновское движение были учтены в диффузионной теории адгезии, развитой Воюцким [18]. В основу диффузионной теории были положены представления о роли зацеплений цепей полимеров в самослипании – аутогезии. Согласно диффузионной теории, адгезия между полимерами, также как и аутогезия, сводится к взаимной или односторонней диффузии цепных макромолекул или их участков, исчезновению границы между адгезивом и субстратом и к образованию так называемой «спайки», представляющей собой постепенный переход от одного полимера к другому [18]. Ряд экспериментальных фактов может быть легко объяснен с позиций диффузионной теории, хотя и не является ее прямыми подтверждениями [18].

Следует признать, что диффузия – один из весьма эффективных способов достижения молекулярного контакта между полимерами. Если макромолекулы адгезива при образовании адгезионной связи продиффундируют в подложку на значительную глубину, то суммарное значение сил межмолекулярного взаимодействия может превысить силы, необходимые для разрыва химических связей. Этот факт связан с цепным строением макромолекул. В последующих работах была предпринята попытка количественного учета вклада диффузии в величину усилия расслаивания. Было показано, что если в зоне контакта двух полимеров происходит взаимная диффузия на глубину $5 \div 10$Å, то площадь молекулярного контакта увеличивается в $3 \div 5$ раз. Значение адгезионной прочности может быть различным в зависимости от глубины диффузии. Если это значение превышает определенный предел, то при разрушении адгезионного соединения происходит разрыв макромолекул. Если глубина диффузии недостаточна, то при разрушении адгезионной связи происходит проскальзывание цепей. Согласно [18], адгезионная прочность пропорциональна числу концевых сегментов макромолекул, продиффундировавших из одного образца в другой, и глубине из проникновения. При малой глуби-

не диффузии адгезионная прочность определяется затратой усилия на преодоление межмолекулярных сил, а при большой глубине – затратой усилия на упругие деформации и разрыв макромолекул. Были получены количественные выражения для адгезионной прочности в случае «малой» и «большой» глубин проникновения.

Естественно, что роль диффузионных явлений становится существенной только в случае совместимых полимеров. Кроме того, для диффузии необходима определенная молекулярная подвижность. Таким образом, применимость диффузионной теории определяется двумя критериями – термодинамическим и кинетическим [5].

Для объяснения прочной адгезионной связи между несовместимыми полимерами была предложена гипотеза [19] о локальной диффузии, основанная на представлении о микронеоднородности большинства полярных и слабо полярных полимеров. Предполагается, что в полимерном материале, содержащем полярные и неполярные группы, соединенные в гибкие цепи, всегда будет происходить микрорасслаивание с образованием множества более или менее отдаленных друг от друга областей. Именно такая неоднородность и обеспечивает возможность локальной диффузии при контакте с неполярными полимерами.

Современные концепции аутогезии имеют в основе теорию Воюцкого [18, 19]. Сегменты макромолекулы могут пересекать межфазную границу полимер-полимер и формировать макромолекулярные зацепления на противоположной стороне [20 - 24]. В результате такого взаимопроникновения оптически наблюдается исчезновение трещин во время их залечивания [25] и развитие прочных связей между двумя поверхностями после их «сварки» [26]. Прочность формирующейся межфазной границы зависит от химической структуры применяемых полимеров, их молекулярных масс и полидисперсности, геометрии соединения и метода испытаний; она является функцией температуры, длительности и давления формирования контакта [22].

Симметричные аморфные межфазные границы для двух одинаковых полимеров при условии одинакового потока с противоположных сторон формируют прочные связи между поверхностями указанных полимеров [24]. Хорошо известным примером явля-

ется межфазная граница полистирол-полистирол [23]. И наоборот, прочность межфазной границы для несовместимых полимерных пар довольно низка, составляя примерно $5 \div 10\%$ от объемной прочности полимеров [22]. В этом случае адгезионную прочность можно повысить добавкой соответствующих блок-сополимеров.

Увеличение температуры и длительности формирования контакта совместимых полимеров приводит к росту адгезионной прочности. Особенно сильно этот эффект проявляется при температурах выше температуры стеклования $T_c$ контактирующих полимеров, где молекулярная подвижность достаточно высока. Верхний температурный предел для формирования адгезионного контакта определяется необходимостью сохранения постоянной геометрии образца и термостабильностью полимера [22].

Межфазная граница полимер-полимер может исчезнуть при временах, превышающих так называемое время рептации $t_p$ в рамках рептационной модели динамики полимерных расплавов [27]. Величина $t_p$ определяет время, которое требуется, чтобы полимерная цепь покинула свою исходную трубку криволинейным червеобразным движением. В рамках этой концепции было показано, что прочность является функцией времени формирования контакта в степени одна четвертая. Позже этот постулат был подтвержден экспериментально [25].

## 1.2. Адгезия между полимерной матрицей и короткими волокнами

Эксплуатационные свойства изделий из композитных материалов во многом определяются взаимодействием компонентов на границе раздела, характеристикой которого является величина адгезионной прочности [28]. В свою очередь, этот постулат тесно связан с понятием пограничных (межфазных) слоев в адгезионных соединениях [29]. Это понятие предполагает, что свойства полимера (адгезива) в составе адгезионного соединения могут отличаться от свойств полимера в свободном состоянии или, как принято говорить, в блоке [10]. Эта гипотеза повлекла за собой гипотезы конструктивного плана, т.е. позволяющие перейти к некоторым целенаправленным и, порой, различным исследованиям. Таких гипотез две [10]. Поскольку полимер в адгезионном соединении находится в виде тонкого слоя, то предполагается, что свой-

ства полимера, измеренные на образцах в виде тонких пленок, будут адекватны свойствам этого же полимера в составе адгезионного соединения. Таким образом, эта гипотеза все возможные отличия свойств полимера в адгезионном состоянии сводит к измеряемому различию свойств образцов объемных (т.е. имеющих три сопоставимых пространственных размера) от свойств образцов, например пленочных, один из размеров которых мал по сравнению с остальными. Здесь возникают два вопроса: какой минимальной и максимальной толщины должны быть исследуемые пленочные образцы и каким способом они должны быть получены: например, отверждением полимерной пленки, разлитой по поверхности ртути, отверждением между двумя поверхностями (например, стекла), покрытыми антиадгезивами, срезанием с блока [10].

Во второй гипотезе причина предполагаемого отличия свойств полимера в составе адгезионного соединения кроется в химическом и/или физическом взаимодействии полимера с подложкой.

Первая гипотеза в некоторых случаях позволяет перейти к прямым исследованиям по сопоставлению свойств пленочных и объемных образцов. Вторая гипотеза потребовала более детального рассмотрения и формулирования новых рабочих гипотез о возможном взаимодействии адгезива и субстрата. Было введено понятие пограничного слоя, обозначающее прилегающий к поверхности субстрата слой адгезива, свойства которого могут отличаться от свойств адгезива (полимера) в остальной его толщине или в блоке. Физико-химические исследования пограничного (межфазного) слоя опираются на две гипотезы химическую и физико-химическую, каждая из которых предполагает свой механизм взаимодействия макромолекул с поверхностью твердого тела.

Химическая гипотеза основана на представлении о таком взаимодействии макромолекул с твердой поверхностью, в результате которого могут возникнуть связи разной силы. Образованию этих связей предшествует адсорбция макромолекул на поверхности, при которой следует учитывать конкурентную (селективную) адсорбцию компонентов полимерных композиций на активных центрах поверхности. Протекание этих процессов связано с энергией активации взаимодействия систем полимер-твердая поверх-

ность и ограничено во времени потерей подвижности сегментов полимера при его отверждении, что определяет особенности состава и свойств граничного полимерного слоя.

Согласно физико-химической гипотезе, изменение структуры полимера вблизи твердой поверхности может происходить вследствие стерических эффектов, ограничивающих подвижность макромолекул и их сегментов из-за ориентирующего влияния твердой поверхности и других факторов. Все это приводит к ограниченному набору конформаций макромолекул и, как следствие, к изменению структуры и свойств полимера вблизи границы по сравнению с полимерными слоями, удаленными от поверхности [31].

Есть еще гипотеза о дефектности пограничного слоя [1], определяемой начальной загрязненностью твердой поверхности и наличием примесей, «выжимаемых» отверждающимся полимером из объема на границу раздела. Первая часть этой гипотезы совершенно прозрачна, а в случае второй требуется уточнить механизм (в частности, такое направленное «выжимание» примесей, например, пластификатора, может происходить в силу соответствующего градиента давления). Вопрос состоит в причинах и механизме возникновения такого градиента.

В дополнение к этим гипотезам позднее были предложены еще две – теплофизическая и деформационная [10]. Сущность теплофизической гипотезы сводится к разнице в тепловом режиме полимеризации (отверждения) в тонких слоях и в блоке. Поскольку процесс полимеризации обычно экзотермичен, то в блоке тепловой режим близок к адиабатическому, а в тонких полимерных слоях могут различаться. Эффективность и развитие этой гипотезы тесно связаны с развитием исследований и представлений о действии температуры на процесс формирования структуры и свойств при отверждении, а эти исследования, как известно, еще далеки от завершения.

Деформационная гипотеза основана на представлении о деформации граничного полимерного слоя в ходе и вследствие процессов отверждения и охлаждения. Она некоторым образом отражает и влияние технологии приготовления композитов, склеек и покрытий, влияние формы образцов и т.п. Так, на плоской поверхности граничный слой обычно растянут, поскольку формирование слоя и возникновение адгезионного взаимодействия проис-

ходит тогда, когда полимер находится в сравнительно подвижном состоянии. Затем в процессе отверждения полимера адгезионное взаимодействие препятствует реализации возможных изменений объема и граничный слой оказывается в зависимости от знака усадки растянутым или сжатым. Если твердая подложка, например, замкнутая (сфера), то из-за химической или физической усадки, которой препятствует подложка, граничный слой может быть как более плотным, так и более рыхлым по сравнению с полимером, удаленным от поверхности подложки. И это зависит не только от знака усадки, но и от того, снаружи или изнутри замкнутой поверхности находится полимер (например, на сфере или внутри сферы), от толщины всего слоя, от технологии приготовления. Технология проявляется, например, в способе отверждения всего слоя полимера на подложке – однородном, послойном или фронтальном, давлении в процессе отверждения, гидродинамическими эффектами.

Если деформационная гипотеза находит частичное подтверждение в прямых экспериментальных исследованиях, то технологически опирается пока лишь на некоторые теоретические расчетные данные, а гидродинамическая модель может опираться на кинетическую модель формирования микрогетерогенной структуры полимерного тела, имеющую своей основой представления Аврами о термофлуктуационном многоцентровом механизме отверждения (кристаллизации). Дополнение этих представлений новыми данными о взаимодействии растущих в вязкой среде (и за счет нее) твердых тел и со стенкой питает гидродинамическую гипотезу.

Изменение структуры и свойств полимера (возможно, и субстрата) в граничном слое может происходить, естественно, как вследствие совокупного действия перечисленных механизмов, так и в результате доминирования одного из них [10].

В настоящее время практически нет сомнения в том, что в адгезионных соединениях существуют пограничные (межфазные) слои. В пользу этого свидетельствуют многочисленные прямые наблюдения методами оптической и электронной микроскопии, пенетрации, элипсометрии и ряд механических методов. Однако, для разработки метода расчета напряженно-деформированного состояния адгезионных соединений с привлечением представле-

ний о пограничном слое и включения его в схему расчета существенным оказывается механизм формирования этого слоя [10].

Так, с позиций химической, физико-химической и теплофизической гипотез при учете шероховатости подложки (т.е. ее структуры) или дефектности слоя в методе расчета пограничный слой моделируется некоторым физическим слоем с особыми свойствами, который следует учитывать в условиях задач как объективную реальность. Однако, с точки зрения деформационной гипотезы (включая технологическую и, возможно, гидродинамическую) сам пограничный слой является следствием напряженно-деформированного состояния системы (остаточные напряжения). С этой точки зрения слой можно воспринимать в известной степени формально, в качестве математического приема, облегчающего решение сложных задач. Поэтому для объективной оценки желательна разработка таких методов исследования, которые позволили бы выявить вклад того или иного из указанных механизмов взаимодействия в формирование свойств межфазного слоя [15].

Наряду с этими исследованиями, по-видимому, необходима разработка прямых методов, позволяющих оценивать механические и геометрические параметры пограничного слоя, например, модуль упругости и толщину. Отметим, что современные экспериментальные методики позволили решить эту задачу даже в случае полимерных нанокомпозитов, в которых размеры межфазного слоя имеют нанометровый масштаб [32, 33].

Тем не менее, в настоящее время для оценки параметров пограничного слоя в основном используется подход, который можно назвать косвенным или опосредованным, опирающийся на комплексное применение расчетных и экспериментальных методов [29 - 31, 34, 35]. Например, для композитов по некоторой модели проводится расчет какой-либо «интегральной» характеристики по свойствам компонентов (матрицы и наполнителя) без учета наличия пограничного слоя и измеряют эту характеристику экспериментально. Отклонение расчетных данных от экспериментальных относят за счет пограничного слоя. Затем уже на основе анализа трехкомпонентной модели (т.е. с учетом пограничного слоя) определяют объемную долю и свойства пограничного слоя. Естественно, что точность и даже правомерность подобной оценки определяются точностью выбранной начальной модели композита.

Например, для расчета упругих характеристик дисперсно-наполненного полимерного композита, в котором частицы наполнителя распределены в матрице случайным хаотическим образом, обычно используют модели регулярной структуры. Однако, как показывают экспериментальные исследования, выполненные на моделях, регулярные структуры не всегда могут отразить упругие характеристики такого композита не только количественно, но и качественные особенности измерения этих характеристик с хаотическим распределением наполнителя (в отличие от регулярного) обнаруживаются так называемые перколяционные эффекты. Они заключаются в более раннем (по степени наполнения) возрастании модуля упругости и обусловлены образованием непрерывного каркаса частиц наполнителя [10].

Из сказанного следует, что вопрос сопоставления свойств в составе адгезионного соединения и в блоке превращается в серьезную многогранную проблему. У исследователей нет твердой уверенности в том, что отличия в свойствах велики по сравнению, например, с разбросом свойств полимера в блоке. Следовательно, прежде всего необходимо разобраться в вопросе формирования свойств полимера в блоке, чтобы надежно ими управлять, а затем уже выбрать некие базовые свойства в качестве точки отсчета в сравнении свойств полимера в блоке и адгезионном соединении.

Влияние твердой поверхности на приводимые с ней в контакт жидкие материалы весьма разнообразно. Ориентирующее и зародышеобразующее действие поверхности характера не для всей площади, а только для активных центров. Их расположение и происхождение для субстратов разной природы различны. Площадь, занятая активными центрами, намного меньше сферы их действия. Для подобных центров характерно дальнодействие вплоть до нескольких тысяч нанометров. Действие активных центров, расположенных на кристаллических поверхностях, имеет эпитаксиальный характер. Другими словами, наличие центров приводит к ориентированному нарастанию слоев. Известно, что рост полимерных кристаллов также имеет эпитаксиальный характер [36].

Механизмы взаимодействия полимер-субстрат по существу можно свести к двум основным типам: энергетическому, базирующемуся на молекулярном взаимодействии поверхности суб-

страта с макромолекулами (или молекулами олигомера и т.д.) и конформационному или стерическому, заключающемуся в том, что наличие твердой поверхности пространственно затрудняет полимеру (или олигомеру в момент отверждения) возможность занимать определенный объем. В том и другом случае меняются плотность упаковки в контактной зоне, структура межфазного слоя и связанные с этим физико-химические свойства полимеров, в том числе его релаксационные характеристики, температура стеклования и прочность. Хотя часто предпочтительным является энергетический механизм, но стерические препятствия для формирования структуры иногда преобладают над энергетическим фактором. В то же время кинетика процесса сильно зависит от поверхностной энергии твердой поверхности [10].

Как известно [28 – 30, 37 - 40], эксплуатационные свойства изделий из композитных материалов во многом определяются взаимодействием компонентов на границе раздела, характеристикой которого является адгезионная прочность. Один из наиболее эффективных методов ее измерения – получивший широкое распространение в последние годы метод фрагментации моноволокна при его растяжении в матрице (КМВ-тест) [28, 41-44]. Он основан на исследовании распределения длин фрагментов разрушенного волокна, по характеристикам которого судят об уровне адгезионного взаимодействия. Метод является экспериментально простым и надежным; распределение длин фрагментов в идентичных условиях воспроизводится с хорошей точностью. Однако, анализ результатов многочисленных экспериментальных работ, выполненных разными авторами, выявляет значительные расхождения между вычисленными значениями адгезионной прочности [41, 44]. По мнению авторов [28], одной из важнейших причин этого является различие теоретических моделей процесса передачи нагрузки от матрицы к волокну, используемых разными исследователями.

Существуют два основных подхода к трактовке фрагментации. В модели Келли-Тайсона [45 - 47] матрица полагается абсолютно пластичной и передающей только касательные напряжения. Кроме того, сдвиговая прочность на границе раздела считается постоянной величиной, характеризующей эффективность адгезионного взаимодействия матрицы с волокном; данное приближение позволяет рассчитывать ее по формуле Келли [28].

Другая модель, предложенная Коксом [48], рассматривает матрицу и волокно как абсолютно упругие тела [42]. При таком подходе касательное напряжение на границе между компонентами изменяется вдоль волокна. Поэтому для получения численной характеристики адгезионного взаимодействия в модели Кокса необходима дальнейшая математическая обработка результатов КМВ-теста, основанная на некоторой модели процесса разрушения адгезионного контакта. В простейшем случае это процедура усреднения, позволяющая получить среднее значение адгезионной прочности по границе раздела [28].

И в заключение настоящего раздела рассмотрим масштабный эффект в адгезионных соединениях. Авторы [10] полагают, что при оценке указанного эффекта следует учитывать, зависимость механических свойств свободной полимерной прослойки от размеров соединения, как это делается для всех твердых тел, а также влияние поверхности раздела. Влияние поверхности раздела проявляется в изменении структуры и состава с субстратом (химические и физико-химические факторы) и изменении прочностных характеристик адгезионного соединения из-за различия деформационных показателей адгезива и субстрата, а также влияния формы соединения (механические факторы). В определенных условиях изменение структуры и состава адгезива также отражается на его механических свойствах. Химические и физико-химические факторы проявляются в основном по толщине адгезионного соединения, тогда как механические – также по длине и ширине этого соединения.

Необходимо учитывать также остаточные напряжения, возникающие в адгезионных соединениях при их формировании. Известно, что такие напряжения наибольшие вблизи границы раздела, что определяет их влияние на масштабный фактор по толщине. Однако, в последнее время получены прямые подтверждения того, что остаточные напряжения изменяют прочностные и деформационные свойства полимеров в блоке. Оказалось, что остаточные напряжения, по знаку противоположные возникающим от внешней нагрузки, приводят к повышению прочностных и деформационных характеристик, а напряжения того же знака – ухудшают их. Характерно, что минимальная деформационная способность от-

мечается для участков материала, на которых остаточные напряжения изменяют знак.

## ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ 1


1) Bikerman J.J. The Science of Adhesive joints. New York-London, Academic Press, 1968, 350 p.
2) Дерягин Б.В., Кротова Н.А., Смилга В.П. Адгезия твердых тел. М., Наука, 1973, 280 с.
3) Зимон А.Д. Адгезия жидкостей и смачивание. М., Химия, 1974, 414 с.
4) Берлин А.А, Басин В.Е. Основы адгезии полимеров. М., Химия, 1974, 392 с.
5) Басин В.Е. Адгезионная прочность. М., Химия, 1981, 208 с.
6) Wu S. Polymer Interface and Adhesion. New York, Dekker, 1982, 492 p.
7) Wake W.C. Adhesion and Formulation of Adhesives. London-New York, Applied Science Publishers, 1982, 332 p.
8) Вакула В.Л., Притыкин Л.М. Физическая химия адгезии полимеров. М., Химия, 1984, 222 с.
9) Kinloch A.I. Adhesion and Adhesives-Science and Technology. New-York - London, Chapman and Hall, 1988, 440 p.
10) Фрейдин А.С., Турусов Р.А. Свойства и расчет адгезионных соединений. М., Химия, 1990, 256 с.
11) Талмуд Д.П., Бреслер С.Е. Поверхностные явления. М.-Л., Гостехтеоретиздат, 1934, 132 с.
12) Козлов Г.В., Шустов Г.Б. Структурный анализ реакционной способности саж. Химическая технология, 2006, №1, с. 24-26.
13) Дерягин Б.В., Кротова Н.А. Адгезия. М., Изд-во АН СССР, 1949, 244 с.
14) Москвитин Н.И. Склеивание полимеров. М., Лесная промышленность, 1968, 304 с.
15) Фрейдин А.С. Прочность и долговечность клеевых соединений. М., Химия, 1971, 256 с.
16) Маламатов А.Х., Козлов Г.В., Микитаев М.А. Механизмы упрочнения полимерных нанокомпозитов. М., Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2006, 240 с.
17) Мамбетов Д.М. Электрические явления при адгезионном и когезионном разрушении твердых тел. Фрунзе, Мектеп, 1973, 135 с.

18) Воюцкий С.С. Аутогезия и адгезия полимеров. М., Ростехиздат, 1960, 244 с.
19) Voyutskii S.S. Autohesion and Adhesion of High Polymers. New York, Interscience, 1963, 279 p.
20) Vorenkamp E.J., Ruiten J., van Kroesen F.A., Meyer J.G., Hoekstra J., Chala G. Interdiffusion and adhesion of poly (vinyl chloride) and poly (methyl methacrylate). Polymer commun, 1989, v.30, №4, p.116-120.
21) Boiko Yu. M., Prud'homme R.E. Bonding at symmetric polymer/polymer interfaces below the glass transition temperature. Macromolecules, 1997, v.30, №12, p. 3708-3710.
22) Boiko Yu. M., Prud'homme R.E. Strength development at the interface of amorphous polymers and their miscible blends, below the glass transitions temperature. Macromolecules, 1998, v. 31, №19, p.6620-6626.
23) Boiko Yu. M., Prud'homme R.E. Surface mobility and diffusion at interfaces of polystyrene in the vicinity of glass transition. J. Polymer Sci.: Polymer Phys. Ed., 1998, v. 36, №4, p. 567-572.
24) Бойко Ю.М. Аутогезия аморфных полимеров и их совместимых смесей. Механика композитных материалов, 2000, Т. 36, №1, с. 127-134.
25) Wool R.P. Polymer Interfaces: New York, Hanser Press, 1995, 384p.
26) Jud K., Kausch H.H., Williams J.G. Fracture mechanics studies of crack healing and welding of polymers. J. Mater. Sci., 1984, v. 16, №2, p. 204-210.
27) Doi M., Edwards S.F. The Theory of Polymer Dynamics. Oxford, Clarendon Press, 1986, 392 p.
28) Жандаров С.Ф., Писанова Е.В. Два подхода к расчету адгезионной прочности по результатам испытания композита с моноволокном. Механика композитных материалов,1995, Т. 31, №4, с. 446-461.
29) Буря А.И., Козлов Г.В. Синергетика и фрактальный анализ полимерных композитов, наполненных короткими волокнами. Днепропетровск, Пороги, 2008, 258 с.
30) Kozlov G.V., Yanovsky Yu. G., Zaikov G.E. Synergetics and Fractal Analysis of Polymer Composites Filled with Short Fibers. New York, Nova Science Publishers, Inc., 2011, 223p.

31) Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. М., Химия, 1977, 304 с.
32) Kozlov G.V., Yanovsky Yu. G., Zaikov G.E. Modern experimental and theoretical analysis methods of particulate-filled nanocomposites structure. In book: Modeling and Prediction of Polymer Nanocomposites Properties. Ed. Mittal V. Singapore, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2012, p. 39-62.
33) Яновский Ю.Г., Козлов Г.В., Карнет Ю.Н. Фрактальное описание значимых наноэффектов в среде полимерных композитов с наномерными нанонаполнителями. Агрегация, межфазные взаимодействия, усиление. Физическая мезомеханика, 2012, Т.15, №6, с. 21-34.
34) Козлов Г.В., Яновский Ю.Г., Карнет Ю.Н. Структура и свойства дисперсно-наполненных полимерных композитов: фрактальный анализ. М., Альянстрансатом, 2008, 363 с.
35) Kozlov G.V., Yanovsky Yu. G., Zaikov G.E. Structure and Properties of Particulate-Filled Polymer Composites: the Fractal Analysis. New York, Nova Science Publishers, Inc., 2010, 282 p.
36) Вундерлих Б. Физика Макромолекул. Т.2. Зарождение, рост и отжиг кристаллов. М., Мир, 1979, 574с.
37) Довгяло В.А., Жандаров С.Ф., Писанова Е.В. Определение адгезионной прочности в системе термопласт-тонкое волокно. Механика композитных материалов, 1990, Т.26, №1, с. 9÷12.
38) Иванова-Мумжиева В.Г., Горбаткина Ю.А., Шуль Г.С., Гаранина С.Д., Волошинова Р.З., Горенберг А.Я. Адгезионная прочность соединений арамидных и полибензотиазольных волокон с термореактивными матрицами. Механика композитных материалов, 1995, Т.31, 32, с. 147-155.
39) Горбаткина Ю.А., Иванова-Мумжиева В.Г., Кербер М.Л. Адгезия смесей полисульфон-жидкокристалический полимер к волокнам. Механика композитных материалов, 1997, Т.33, №4, с. 433-442.
40) Горбаткина Ю.А., Иванова-Мумжиева В.Г. Анализ дисперсии адгезионной прочности соединений эпоксидное связующее - борное волокно. Механика композитных материалов, 2000, Т.36 №4, с. 435-444.
41) Жандаров С.Ф., Писанова Е.В., Довгяло В.А. Фрагментация моноволокна при растяжении в матрице как метод определе-

ния адгезии. Механик композитных материалов, 1992, Т.28, №3, с. 384-403.
42) Тамуж В.П., Корабельников Ю.Г., Рашкован И.А., Карклиньш А.А., Горбаткина Ю.А., Захарова Т.Ю. Определение масштабной зависимости прочности волокнистых наполнителей и оценка их адгезии к матрице по результатам испытаний элементарных волокон в блоке полимера. Механика композитных материалов, 1991, Т.27, №4, с.641÷647.
43) Yavin B., Gallis H.E., Scherf J., Eitan A., Wagner H.D. Continuous monitoring of the fragmentation phenomenon in single fiber composite materials. Polymer Composites, 1991, v.12, №6, p. 436-446.
44) Pitkethly M.J., Favre J.P., Gaur U., Yakubowski J., Mudrich S.F., Caldwell D.L., Drzal L.T., Nardin M., Wagner H.D., Dilandro L., Hampe A., Armistead J.P., Desaeger M., Verpoest I. A round - robin programme on interfacial test methods. Composites Sci. and Technology, 1993, v. 48, N2, p. 205-214.
45) Kelly A. Tyson W.R. Tensile properties of fibre-reinforced metals: copper/tungsten and copper/molybdenum. J. Mechanics and Physics of Solids, 1965, v. 13, №2, p. 329-350.
46) Di Benedetto A.T. Evolution of fiber surface treatments in composite materials. Pure and Appl. Chem, 1985, v. 57, №11, p. 1659-1665.
47) Henstenburg R.B., Phoenix S.L. Interfacial shear strength studies using the single-filament-composite test. Pt II. A probability model and Monte Carlo simulation. Polymer Composites, 1989, v.10, NS, p. 389-408.
48) Cox H.L. The elasticity and strength of paper and other fibrous materials. British J. Appl. Phys., 1952. v.3., №1, p. 72-79.

# ГЛАВА 2. ЭФФЕКТ НАНОАДГЕЗИИ

## 2.1. Основные положения фрактального анализа

Наполнение твердыми частицами придает полимерам ряд желательных свойств: повышает жесткость, снижает коэффициент теплового расширения, увеличивает сопротивляемость ползучести и вязкость разрушения и т.д. [1, 2]. Трудности в исследовании соотношений структура-свойства для полимерных композитов обусловлены сложностью их структуры. Так, на величину модуля упругости помимо состава оказывает влияние взаимодействие полимер-наполнитель. Иначе говоря, даже интуитивно ясно, что для полного описания таких структурно-сложных объектов как полимерные композиты (нанокомпозиты) необходимо учитывать три группы факторов, а именно, структуру полимерной матрицы, структуру наполнителя (нанонаполнителя) и уровень взаимодействий между ними. До сих пор исследования такого рода проводились в рамках механики сплошных сред (континуальной механики) [1] и термодинамических концепций [2]. Однако, применение этих концепций не позволяет удовлетворительно описывать и тем более прогнозировать свойства таких материалов. По существу набор экспериментальных данных диктует выбор той или иной физической модели структуры для описания макроскопических свойств. Как указали Ахмед и Джонс [1], отдельные модели в механике сплошных сред разрабатывались для описания конкретного набора экспериментальных данных. Поэтому требуется принципиально новый подход, позволяющий предложить конкретное физическое представление структуры и описание свойств полимерных композитов.

Одним из таких возможных подходов может быть использование методов фрактального анализа и принципов мультифрактального формализма, получивших в последнее время широкое распространение [3 - 9]. Основания для этого очевидны. Как показали экспериментальные наблюдения, основным компонентам полимерных композитов (матрице [10, 11], частицам и агрегатам частиц [12-16]) присущи фрактальные свойства, т.е. они являются фрактальными объектами. Что касается вопросов аутогезии полимеров, то для них основной структурной единицей является макромолекулярный клубок, точное и полное описание структуры которого дает фрактальный анализ [17]. Это обстоятельство требует

применения для их описания методов фрактального анализа [18]. Поскольку евклидовы объекты, обладающие поступательной симметрией, допускают использование только одного параметра порядка (размерности евклидова пространства $d$) для своего описания, то фрактальные объекты, обладающие дилатационной симметрией, требуют применения не менее трех параметров порядка: евклидовой размерности пространства $d$, фрактальной (хаусдорфовой) $d_f$ и спектральной (фрактонной) $d_s$ размернорстей [18]. Это требование согласуется с известным критерием Пригожина-Дефая в неравновесной термодинамике [19] для описания термодинамически неравновесных твердых тел, которыми являются твердофазные полимеры, требующим применения, как минимум, двух параметров порядка. По этой причине широко применяемые для этих целей концепции равновесной термодинамики и механики сплошных сред, использующие представления евклидовой геометрии, могут только приближенно характеризовать структуру рассматриваемых материалов и требуют применения эмпирических коэффициентов.

Успешное применение методов фрактального анализа при изучении полимеров [20-25] и использование в последнее время мультифрактального формализма [8, 9, 26-29] позволяют надеяться на успешное распространение этого подхода для параметризации структуры и оценки свойств полимерных материалов, включая композиты (нанокомпозиты).

Отметим, что получение количественных соотношений структура-свойства, что является основной задачей физики полимеров вообще [30], невозможно без количественной идентификации структуры. Представление о структуре является ключевым в математике, физике, химии, биологии и других науках. Общему понятию структуры удовлетворяет определение Кребера: «Каждая система состоит из элементов, упорядоченных определенным образом и связанных определенными отношениями. Под структурой системы мы понимаем способ организации элементов и характер связи между ними. При этом не существенно, какова природа элементов. Говоря о структуре системы, мы не обращаем внимания на то, какие элементы составляют систему, а рассматриваем ее лишь как совокупность отношений, которая задает связь между элементами системы» [31]. Этому понятию в равной степени

удовлетворяют фрактальный анализ [3-6] и кластерная модель структуры аморфного состояния полимеров [32-34]. При этом если фрактальный анализ представляет собой математический аппарат высокой общности, не учитывающий конкретно природу отношений между элементами структуры, то кластерная модель является сугубо «полимерной», т.е. дающей описание структуры в терминах общепринятых в физике полимеров определений. В силу этих обстоятельств указанные модели превосходно дополняют друг друга и позволяют получить наиболее полное количественное описание структуры твердофазных полимерных тел.

Теория фракталов и ее приложение к различным физическим и химическим процессам получили в последние годы большое развитие [3, 5, 7, 21-24, 35-38]. Для понимания представленных в последующих главах результатов рассмотрим вкратце некоторые основные понятия и определения фрактального анализа.

Фракталами называют самоподобные объекты, инвариантные относительно локальных дилатаций, т.е. объекты, которые в процессе наблюдения при разных увеличениях повторяют одну и ту же форму. Понятие о фракталах как о самоподобных множествах ввел Мандельброт [3], определив фрактал как множество, для которого размерность Хаусдорфа-Безиковича всегда превышает топологическую рамерность. Фрактальная размерность $d_f$ объекта, внедренного в $d$-мерное евклидово пространство, изменяется от 1 до $d$. Фрактальные объекты являются естественным заполнением множеств между известными евклидовыми объектами с целочисленными размерностями 0, 1, 2, 3, … Большинство существующих в природе объектов оказались фрактальными, что и явилось основной причиной бурного развития методов фрактального анализа.

Согласно классификации Фэмили [39], фрактальные объекты можно разделить на два основных типа: детерминистические и статистические. Детерминистическими фракталами являются самоподобные объекты, которые точно конструируются на основе некоторых базовых законов. Типичными примерами таких фракталов являются множество («пыль») Кантора, кривая Кох, ковер Серпинского, снежинка Вичека и др. Наиболее важны два свойства детерминистических фракталов: возможность точного расчета фрактальной размерности и неограниченный интервал их самопо-

добия ($-\infty \div +\infty$). Поскольку линию, плоскость или объем можно разделить на бесконечное число фрагментов различными способами, то возможно построить бесконечное число детерминистических фракталов с различными фрактальными размерностями. В связи с этим детерминистические фракталы нельзя классифицировать без введения дополнительно к их фрактальной размерности иных параметров.

Статистические фракталы порождаются беспорядочными (случайными) процессами. Элемент беспорядочности характерен для большинства физических явлений и объектов. Факт достаточности выполнения условия беспорядочности, т.е. отсутствие какой-либо корреляции, для образования фракталов, впервые был отмечен Мандельбротом [3]. Типичным примером такого фрактала является путь статистического блуждания. Однако, чисто статистические модели часто неадеватно описывают реальные физические системы. Суть данного эффекта заключается в геометрическом ограничении, запрещающем двум разным элементам системы занимать один и тот же объем пространства. Это ограничение должно учитываться в соответствующих модельных построениях [40]. Наиболее известными примерами таких моделей являются блуждания без самопересечений, «решеточные двери» и статистическая перколяция.

В определенном интервале масштабов фракталы имеют различные топологические структуры в зависимости от максимального числа элементов, которые соединяются с данным элементом системы. Если каждых элемент можно связать максимум с двумя другими, то полученная структура не имеет ответвлений. По аналогии с линейными полимерами Фэмили [39] назвал этот тип фракталов линейными. Если происходит ветвление, то результирующий фрактал имеет каркасоподобную структуру: такой тип фракталов был назван разветвленными.

Микроструктура полимеров может обладать высокой степенью естественного или создаваемого искусственно самоупорядочения [41], что является одним предельным случаем. Другой предельный случай – хаос, т.е. противоположность порядка. Во фрактальном анализе рассматриваются и промежуточные варианты – между полным порядком и полным хаосом. Как правило, такие системы получают в условиях, далеких от термодинамического

равновесия, и они заполняют промежуток между периодическими структурами и полностью разупорядоченными системами [42]. Иначе говоря, фрактальные структуры должны обладать определенным уровнем промежуточного порядка, поэтому при изучении термодинамически неравновесных твердых тел (которыми, как правило, являются полимеры [43], обладающих локальным порядком [44], важен вопрос о взаимосвязи локального порядка структур и степени их фрактальности.

В настоящее время нет сомнений в том, что приближение сплошной среды не может служить адекватной моделью для реальных полимеров [45]. Уже при синтезе полимеров в них появляется множество микро-, мезо-, и макродефектов, которые могут развиваться в процессе эксплуатации изделий из полимеров. Более того, эмпирически установлено, что при деформировании даже изначально однородных сред они приобретают иерархическую блочную структуру, характерные пространственные масштабы которой $Li$ с достаточной степенью точности удовлетворяют соотношению:

$$\Delta_i = \frac{L_i + 1}{L_i} = const, \qquad (2.1)$$

где $\Delta_i$ - коэффициент автомодельности, $i$ = 0, 1, 2, … [46, 47].

Одной из основных характеристик особенностей структуры твердого тела является евклидова размерность $d$, которая может принимать следующие значения: $d = 0$ – точечные дефекты, $d = 1$ – линейные дефекты (дислокации), $d = 2$ – планарные дефекты (границы зерен, двойники и т.п.), $d = 3$ – трехмерные (пространственные) образования. Евклидовы размерности могут служить характеристиками высокоупорядоченных симметричных микроструктур, которые не часто образуются даже в материалах, полученных в квазиравновесных условиях. Что касается неравновесных систем, приготовленных в сильно неравновесных условиях и являющихся своеобразным слепком динамических диссипативных структур, то они вообще не могут быть адекватно описаны в терминах классических методов металло- и рентгенографии [46-50]. Это тем более справедливо для твердообразных или стеклообразных полимеров – термодинамически неравновесных систем по определению. Так, атомная структура неравновесных материа-

лов может иметь квазикристаллический порядок, обладающий элементами симметрии пятого, седьмого, тринадцатого и более высоких порядков [50], запрещенных теоремой Бравэ, лежащей в основе классических методов рентгеновского анализа. Более того, многочисленные фрактографические [36, 46, 50] и геофизические [47] исследования указывают на фрактальность структуры многих материалов и существенно неевклидову геометрию деформации и разврушения твердых тел. В силу этого традиционные методы механики сплошной среды, базирующиеся на предположении об однородности деформаций, рассматриваемых как отображения образцов деформируемого тела в евклидово пространство, не могут адекватно описать реологическое поведение и разврушение реальных материалов, в частности полимеров, проявляющих такие свойства как высокоэластичность и вязкоупругость.

Существенный прогресс в решении этой проблемы связан с использованием идей синергетики (см. следующий раздел) и фрактального анализа [23, 36, 49, 50]. В частности, было показано, что на первый взгляд абсолютно неупорядоченные хаотические системы, образующиеся в неравновесных условиях (аморфные фазы, поверхности разрушения и т.п.), в действительности проявляют своеобразные элементы упорядочения [35, 49]. Если кристаллы характеризуются определенной симметрией и трансляционной инвариантностью, то неравновесные системы, даже если они не обладают квазикристаллической структурой могут обладать свойствами хиральности [45] и, самое главное, эти системы масштабно инвариантны в определенном интервале самоподобия [3, 35].

В соответствии с математическим определением [5], хаусдорфова размерность $d_H$ – это локальная характеристика множества в выбранном интервале масштабов. Фрактальная размерность структуры $d_f$ – это физически определяемая величина в интервале масштабов, в котором элементы структуры самоподобны, т.е. являются фракталами. Поскольку интервалы масшабов $d_f$ и $d_H$ совпадают, то $d_f = d_H$ называют фрактальной (хаусдорфовой) размерностью структуры.

Природные фракталы, такие как облака, аэрогели, полимеры, пористые среды, дендриты, коллоидные агрегаты, трещины, поверхности разрушения твердых тел и т.п., обладают лишь статистическим самоподобием, которое к тому же имеет место только в

ограниченном интервале пространственных масштабов [3, 5, 35, 45]. Для твердообразных полимеров экспериментально показано [11], что такой интервал распространяется от нескольких ангстрем до нескольких десятков ангстрем.

Взаимосвязь уровня локального порядка и степени фрактальности неупорядоченных твердых тел можно описать общими математическими терминами. В частности, говоря о структуре твердых полимеров, следует отметить, что большинство исследователей считают доказанным наличие в них структурных образований сегментального масштаба, хотя конкретный тип упаковки в этих образованиях остается дискуссионным [44, 51]. Следует подчеркнуть, что представление об аморфном состоянии, как об абсолютно неупорядоченном, некорректно. Согласно теореме Рамсея [52], любое достаточно большое число $i > R\ (i, j)$ точек или объектов (в рассматриваемом случае – элементов структуры) обязательно содержит высокоупорядоченную подсистему из $N_i \leq R\ (i,\ j)$ элементов. Поэтому абсолютно неупорядоченных систем (структур) не существует. Аналогично может быть показано, что любая структура, состоящая из $N$ элементов, при $Nj \geq B_N(j)$ представляет собой совокупность конечного числа $k \leq j$ вложенных друг в друга самоподобных структур, хаусдорфова размерность которых в общем случае может быть разной. Это означает, что любая система независимо от физической природы, состоящая из достаточно большого числа элементов, является мультифракталом (в частном случае – фракталом) и характеризуется спектром размерностей Реньи $dq,\ q = -\infty \div +\infty$ [6]. Стремление конденсированных сред к самоорганизации в масштабно-инвариантных мультифрактальных формах является следствием фундаментальных принципов термодинамики открытых систем, а размерности $dq$ определяются конкуренцией близко- и дальнодействующих межатомных взаимодействий, определяющих объемную сжимаемость и сдвиговую жесткость твердых тел соответственно [53].

Еще одним очень важным свойством фракталов, отличающим их от традиционных евклидовых объектов, является необходимость определения по крайней мере трех размерностей: $d$ – размерности объемлющего евклидова пространства, $d_f$ – фрактальной (хаусдорфовой) размерности и $d_s$ – спектральной (фрактонной) размерности, характеризующей связность объекта. Для

евклидовых объектов (пространств) $d = d_f = d_s$ и это обстоятельство позволяет рассматривать евклидовы объекты как частный («вырожденный») случай фрактальных. С данным положением мы неоднократно будем сталкиваться в дальнейшем [18]. Это означает, что для описания структуры фрактальных объектов (например, полимеров) даже при фиксированной величине $d$ требуются две фрактальные размерности - $d_f$ и $d_s$. Такая ситуация соответствует положению неравновесной термодинамики, согласно которому для описания термодинамически неравновесных твердых тел (полимеров), для которых не выполняется критерий Пригожина – Дефая, необходимы, как минимум, два параметра порядка [19].

Фрактальные объекты характеризуются следующим соотношением между массой M (или плотностью p) и линейным масштабом измерения L [6]:

$$M(L) \sim L^{d_m}, \tag{2.2}$$

где $d_m$ – показатель скейлинга массы.

В отличие от математических фракталов, реальные (физические) фракталы (в том числе и полимеры) имеют два естественных масштаба длины $L_{min}$ и $L_{max}$ (рис. 2.1), ниже и выше которых объект фракталом не является [6]. Нижний предел $L_{min}$ связан с конечным размером структурных элементов, а верхний $L_{max}$ – с неравномерным стремлением к пределу $d_f$. Как отмечалось выше для полимеров экспериментально установлено [10, 11, 54], что $L_{min}$ имеет порядок несколько ангстрем, а $L_{max}$ – нескольких десятков ангстрем.

При изучении полимеров часто встречаются ситуации, когда строго выведенные соотношения описывают поведение высокоэластических сред, например, полимеров, анализируемых при температурах выше их температуры стеклования $T_c$, но не описывают поведение полимеров, находящихся в стеклообразном состоянии. В первую очередь это объясняют резким снижением подвижности цепей ниже $T_c$ или «замораживанием» структуры [55]. Строго говоря, принципиального различия между молекулярной структурой выше и ниже $T_c$ не существует – она в обоих случаях состоит из длинных цепных макромолекул [21]. Различие заключается в том, что из термодинамически неравновесного состояния

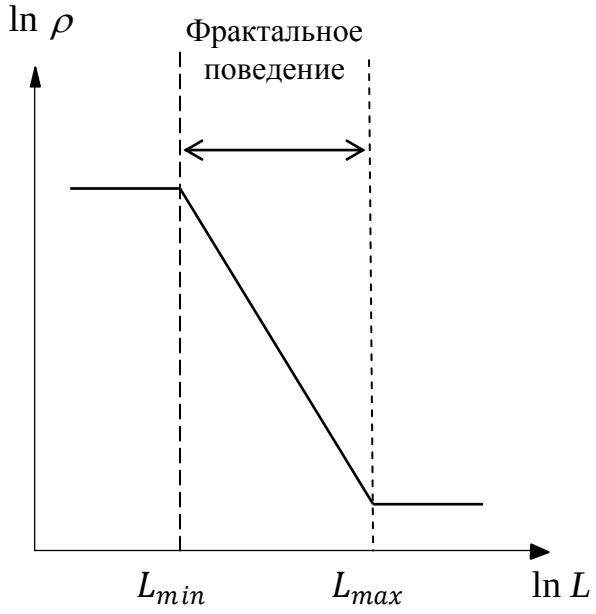



Рис.2.1. Зависимость плотности $\rho$ от линейного масштаба $L$ реального (физического) фрактала. Интервал $L_{min} - L_{max}$ область фрактального поведения объекта [6]

ниже $T_c$ полимер переходит в квазиравновесное состояние выше $T_c$. В рамках фрактального анализа это означает, что структура полимера при температурах $T > T_c$ перестает быть фракталом и становится евклидовым телом (или по крайней мере, достаточно близким приближением к нему).

Согласно Флори [56], способность выдерживать большие деформации с последующим полным восстановлением характеристик после снятия напряжения является свойством, которое проявляют при соответствующих условиях фактически все полимеры, состоящие из длинных цепных макромолекул. Данное свойство (релаксация напряжений) в той или иной степени обнаруживается и за пределами температурной области, отвечающей за проявление высоэластичности. Иначе говоря, макромолекулярная природа полимера оказывает доминирующее воздействие на его физические свойства при деформировании, заставляя среду проявлять такие качества как текучесть, высокоэластичность, стеклообразность. В силу сказанного можно предположить, что одни и те же фрактальные размерности можно использовать для характеристики объекта в различных физических состояниях [21, 56].

Известно, что полимеры обладают многоуровневой разномасштабной структурой (молекулярный, топологический, надмолекулярный, флокулярный или блочный уровни), элементы которой взаимосвязаны [32-34]. Кроме того, в результате воздействия на полимер могут быть образованы новые (вторичные) структурные элементы – трещины, поверхности разрушения, зоны пластической деформации и т.д. Указанные различные структурные элементы, а также формирующие их процессы характеризуются разнородными параметрами, поэтому до сих пор между ними были установлены только эмпирические корреляции. Если каждый из указанных элементов (процессов) охарактеризовать однородным параметром, например, фрактальной размерностью, то можно получить связывающие их аналитические соотношения, не содержащие подгоночных параметров. Это важно для прогнозирования свойств и поведения высокомолекулярных соединений в процессе эксплуатации. Отметим, что фрактальный анализ был применен и оказался полезен при описании явлений высокоэластичности [45, 57] и текучести [52, 58-60].

Очевидно, что для корректного использования методов, основанных на оценке фрактальной размерности, необходимо применение физически обоснованных параметров, описывающих структуру полимера. В этом смысле евклидовы и фрактальные объекты принципиально отличаются: первым требуется только одна размерность пространства (евклидова), а фрактальным объектам (пространствам) – не менее трех размерностей [18].

Ниже при анализе структуры аморфных полимеров в качестве модели локального порядка будет использована кластерная модель [32-34]. Эта модель постулирует, что области локального порядка (нанокластеры), погруженные в рыхлоупакованную матрицу, состоят из нескольких плотноупакованных коллинеарных сегментов разных макромолекул, т.е. являются аморфным аналогом кристаллита с вытянутыми цепями (КВЦ). Длина сегментов, из которых состоит нанокластер, принимается равной длине статистического сегмента полимера $l_{\text{ст}}$. Одновременно нанокластеры играют роль многофункциональных узлов сетки физических зацеплений с плотностью $\nu_{\text{кл}}$. В первом приближении принимается, что число сегментов в нанокластерах на единицу объема полимера

равно $\nu_{кл}$. Это предложение позволяет определить относительную долю нанокластеров $\varphi_{кл}$ [61].

Основным фактором, который определяет взаимосвязь локального порядка и фрактальной природы структуры твердофазных полимеров, является то, что обе указанные особенности отражают фундаментальное свойство этих полимеров – их термодинамическую неравновесность. Указанные выше масштабы фрактального поведения $L_{min}$ и $L_{max}$ превосходно согласуются с граничными размерами кластерной структуры: $L_{min}$ – с длиной статистического сегмента $l_{ст}$, $L_{min}$, $L_{max}$ – с расстоянием между нанокластерами $R_{кл}$ [34].

Однако, не следует забывать, что фрактальный анализ дает только общее математическое описание структуры полимеров, т.е. он не идентифицирует те структурные единицы (элементы), из которых состоит всяких реальный полимер. Физическое описание термодинамически неравновесной структуры полимера с привлечением представлений локального порядка и использованием молекулярных характеристик позволяет получить кластерную модель структуры аморфного состояния полимеров, которая количественно идентифицирует ее элементы. Поскольку эти модели рассматривают структуру полимера с различных позиций, то они превосходно дополняют друг друга [32-34].

Синергетикой называется пограничная область знания, занимающаяся выявлением общих закономерностей процессов образования, устойчивости и распада упорядоченных временных и пространственных структур в сложных неравновесных системах разнообразной природы [62].

Поведение открытых систем вдали от состояния термодинамического равновесия определяется процессом развития неустойчивостей с возбуждением широкого спектра колебаний в конечном интервале изменения волнового числа. Первичным является установление степени неравновесности системы при заданных внешних условиях. В качестве характеристики степени неравновесности целесообразно использовать отношение «фактора неравновесности», отражающего интенсивность внешнего воздействия на систему, и соответствующего ему структурного фактора, характеризующего структуры и «энергетическую емкость» системы. Носителями структуры являются структурно-кинетические эле-

менты, на основе которых и определяются все внутренние параметры. Характеристики структурно-кинетических элементов существенно зависят от фактора неравновесности системы: с ростом степени неравновесности структура открытой системы, как правило, измельчается [79]. Отметим, что это правило справедливо и для структуры полимеров: снижение ее фрактальной размерности $d_f$ , т.е. удаление структуры от равновесного (евклидова) состояния, характеризуемого условием $d_f = d = 3$, приводит к уменьшению $l_{\text{ст}}$[34].

Наиболее существенной чертой неравновесных процессов является выполнение закона границы качества, заключающегося в том, что возрастание фактора неравновесности до определенного порогового значения приводит к качественному изменению структуры, свойств и поведения системы.

Изменение качества открытой неравновесной системы может произойти в результате неравновесного кинетического или масштабного фазового перехода, при котором скачкообразно изменяются основные характеристики открытой системы, вплоть до реализации обратных зависимостей, термодинамических координат и потоков от обобщенных термодинамических сил (принцип аномальности).

Непосредственным следствием закона границы качества и принципа аномальности как форм его проявления является ведущий принцип синергетики – «неравновесность – источник упорядоченности». Согласно этому принципу, в любой диссипативной системе, находящейся первоначально в однородном стационарном состоянии, при прохождении стационарных потоков, интенсивность которых превышает критическое значение, должны возникать упорядоченные неоднородные состояния – диссипативные структуры. Согласно третьему закону термодинамики, пространственно-временные изменения в системе имеют чередующийся характер, т.е. в результате самоорганизации большого числа структурно-кинетических элементов возникает микроструктура.

В теории неравновесных фазовых переходов, сопровождающихся формирование диссипативных структур, центральное место занимает вопрос об условии реализации стационарных сильно неравновесных состояний. При анализе степени упорядоченности в неравновесных системах следует рассматривать не временную

эволюцию, а последовательность стационарных неравновесных состояний при изменении управляющего параметра или усиление обратной связи. Степенью упорядоченности открытых систем может служить отношение энтропий при фиксированном значении средней кинетической энергии [63]. Однако, при кинетических фазовых переходах условие постоянства средней энергии, как правило, не выполняется. Поэтому необходимо сравнивать значения энтропии и производства энтропии, нормированные на одно и то же значение средней энергии системы. Это нашло отражение в S – теореме Климонтовича [63].

Самоорганизующимися процессами называют процессы, при которых возникают более совершенные структуры [3, 64]. Это определение позволяет выделить самоорганизацию как один из возможных путей эволюции и отнести этот процесс к условиям, далеким от термодинамического равновесия. Эволюция может приводить и к деградации. Так, в закрытых системах, когда движущая сила процесса – стремление системы к минимуму свободной энергии, достигаемое равновесное состояние является наиболее хаотическим состоянием среды. Если же эволюция системы контролируется минимумом производства энтропии (неравновесные условия), происходит самоорганизация динамических структур, названных диссипативными. К диссипативным структурам относятся пространственные, временные или пространственно-временные структуры, которые могут возникать вдали от равновесия в нелинейной области, если параметры системы превышают критические значения [65]. Диссипативные структуры могут перейти в состояние термодинамического равновесия только путем скачка (в результате неравновесного фазового перехода. Основные их свойства следующие [31, 65, 66]:

- они образуются в открытых системах, далеких от термодинамического равновесия, в результате флуктуаций до макроскопического уровня;
- их самоорганизация происходит в результате экспорта энтропии;
- возникновение пространственного или временного порядка аналогично фазовому переходу;
- переход в упорядоченное состояние диссипативной системы происходит в результате неустойчивости предыдущего неупо-

рядоченного состоянии при критическом значении некоторого параметра, отвечающем точке бифуркации;

- в точке бифуркации невозможно предсказать, в каком направлении будет развиваться система, станет ли состояние хаотическим или она перейдет на новый, более низкий уровень упорядоченности.

Таким образом, диссипативные структуры – это высокоупорядоченные самоорганизующиеся образования в системах, далеких от равновесия, обладающие определенной формой и характерными пространственно-временными размерами, они устойчивы относительно малых возмущений. Важнейшие характеристики диссипативных структур – время жизни, область локализации и фрактальная размерность. Диссипативные структуры отличаются от равновесных тем, что для своего существования они требуют постоянного притока энергии извне, поскольку по определению их самоорганизация связана с обменом энергией и веществом с окружающей средой.

Под диссипативной системой понимают систему, полная механическая энергия которой при движении убывает, переходя в другие формы, например, в тепло. Соответственно диссипация энергии есть переход части энергии упорядоченного процесса в энергию неупорядоченного процесса, а в конечном итоге – в теплоту.

Процесс перехода «устойчивость-неустойчивость-устойчивость» следующий. Первоначально устойчивая диссипативная структура, достигая в процессе эволюции системы порога неустойчивости, начинает осциллировать, а возникающие в ней флуктуации приводят к самоорганизации новой, более устойчивой на данном иерархическом уровне диссипативной структуры.

Одним из типичных примеров самоорганизации диссипативных структур является переход ламинарного течения жидкости в турбулентное. До недавнего времени он отождествлялся с переходом к хаосу. В действительности же обнаружено, что в точке перехода путем самоорганизации диссипативных структур происходит упорядоченное, при котором часть энергии системы переходит в макроскопически организованное вихревое движение, схематически представленное на рис. 2.2. Таким образом, гидродинамическая неустойчивость при переходе ламинарного течения в

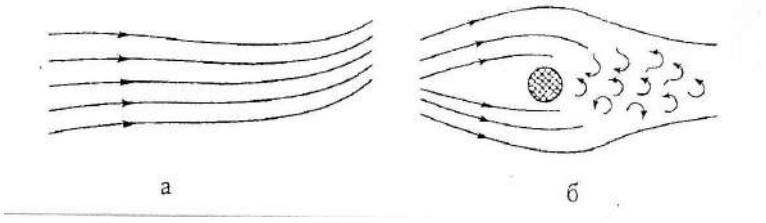



Рис. 2.2. Ламинарное (а) и турбулентное (б) течения жидкости [36]

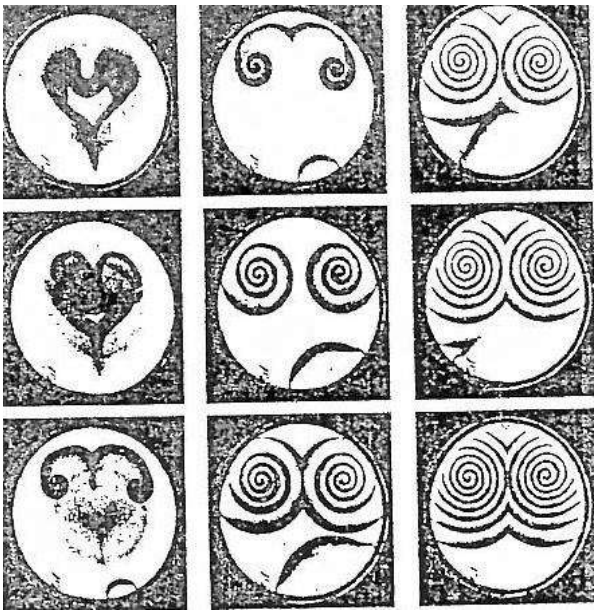


Рис. 2.3. Бифуркация рождения спиральной пары
при слиянии пары вихрей [36]

турбулентное связана с образованием динамических диссипативных структур в виде вихрей [36].

Свойства таких структур, реализующихся в тех или иных неравновесных средах, очень разнообразны. Указанные структуры были разделены на пять классов с использованием системы классификации колебаний в сосредоточенных системах: свободные, вынужденные и автоструктуры. Примером свободных структур являются кольцевые вихри в идеальных (или близких к идеальным) течениях жидкости (или газа).

Вынужденные структуры формируются в условиях, когда их форма навязывается заданным сосудом или контейнером, в котором они формируются. Автоструктуры – это локализованные пространственные образования, устойчиво существующие в диссипативных неравновесных системах и не зависящие (в конечных пределах) от граничных и начальных условия. Они являются по

своей сути диссипативными структурами, т.е. универсальными объектами данной нелинейной среды, самоорганизующими при подведении к системе энергии. При достижении критических параметров среды возможны и бифуркации структур. На рис. 2.3 представлен пример такой бифуркации – преобразование двухмерных вихрей в спиральные или волны.

Возникновение диссипативных структур или высокоупорядоченных образований, обладающих определенной формой и характерными пространственно-временными «размерами», связано со спонтанным нарушением симметрии и возникновением структур с более низкой степенью симметрии по сравнению с пространственно-однородным состоянием. Это возможно только в условиях, когда система активно обменивается энергией и веществом с окружающей средой. Именно спонтанное нарушение симметрии приводит к образованию вихрей Тейлора, ячеек Бенара, эффекту полосатой или пятнистой окраски животных, доменной структуре в твердых телах, спиралевидной структуре сколов кристаллов, периодическим химическим реакциям и т.п. [36].

В контексте настоящей работы применение законов синергетики обусловлено общеизвестным фактом: полимеры представляют собой открытую термодинамически неравновесную систему [19,43]. Поэтому формирование в них любых надсегментальных (надмолекулярных) образований подчиняется законам синергетики [32-34]. Особенно важную роль синергетика твердого тела играет при исследовании разного рода наносистем, в том числе и полимерных нанокомпозитов [67].

Изучение физико-химических процессов, контролирующих образование наноструктур, и разработка микрометаллургических технологий получения наноматериалов в настоящее время проводится в двух направлениях. Одно из них, которое превалирует, базируется на принципах классической термодинамики, установленных для макромира применительно к квазизакрытым системам. При этом подходе нельзя учесть особенности строения наночастиц, связанных с тем, что упорядочение их структуры достигается в сугубо неравновесных условиях, отвечающим открытым системам.

Наноструктуры – это объекты наномира, что требует учета квантово-механических свойств наномира [68-71]. Развивающееся

альтернативное направление связано с учетом особых свойств наномира на основе принципов синергетики [66, 72].

Граница перехода от макромира к наномиру является точкой структурной бифуркации, при достижении которой спонтанно изменяются структура и свойства системы. В этой связи ключевой задачей является определение границ изменения размеров наночастицы, в пределах которых устойчивость ее структуры сохраняется.

В соответствии с синергетической моделью Кадомцева-Шевченко [69-71] наномир характеризуется следующими свойствами:

- наномир является пространством, разделяющим классический мир от мира элементарных частиц;
- объекты наномира обладают классическими, квантовыми и принципиально новыми свойствами;
- наномир – это мир множества чередующихся и умирающих когерентностей, где постоянно существует вероятность выбора (бифуркации);
- наночастицы размером 1 ÷ 100 нм – объекты квантовой механики, что требует при их рассмотрении перехода от концепций классического макромира к новым концепциям, связанным с представлениями о волновой природе наномира;
- основным процессом, определяющим конечную структуру наносистемы, является ее самоорганизация (самосборка);
- наночастицы образуются в соответствии с электронными числами, которые определяются числом связывающих электронных орбиталей (эти числа названы магическими). В зависимости от числа валентных электронов им соответствует такое количество атомов, чтобы образуемый ими кластер содержал полностью заполненные оболочки.

Из свойств наномира следует, что структуру наночастиц определяет природа химического взаимодействия между образующими ее атомами. Основными свойствами частиц, рождающихся в сильно неравновесных условиях, является их способность к:

- самоорганизации структур и адаптации к внешнему воздействию;
- самовыбору оптимальной структуры в точках бифуркаций, отвечающих порогу устойчивости старой и рождению новой

устойчивой структуры;

- самоуправляемому синтезу (самосборке) устойчивых наночастиц, обеспечиваемому информационным обменом о структурном состоянии системы в предыдущей точке бифуркаций при самовыборе устойчивой структуры в следующей за ней точкой бифуркаций.

Это свойство реализуется только в критических точках (точках неравновесного фазового перехода), поскольку в этих точках: поведение системы нелинейно; проявляется область универсальности и масштабной инвариантности; небольшие возмущения вызывают гигантский отклик системы, приводящий к качественному изменению свойств среды; параметры, контролирующие подобные критические точки, взаимосвязаны между собой. В этих условиях основными законами, определяющими самоорганизацию структур в режиме самовыбора будущей структуры, являются закон обратной связи, закон обобщенной золотой пропорции деления целого на части и принцип минимума производства энтропии [67].

В неравновесных системах отрицательные обратные связи определяют организацию структуры на квазиравновесной стадии, а положительные – самоорганизацию диссипативных структур в точках неустойчивости системы (точках бифуркации). Самоорганизация диссипативных структур сопровождается спонтанным нарушением симметрии исходного состояния [72]. В то же время увеличение фактора неравновесности приводит к чередованиям неравновесностей, связанных с последовательностью действия отрицательных и положительных обратных связей. В точках бифуркаций происходит снижение степени неравновесности в результате действия положительных обратных связей, затем степень неравновесности с течением времени снова увеличивается и т.д., вплоть до разрушения системы. Поэтому при анализе неравновесных систем следует рассматривать не временную эволюцию, а последовательность стационарных неравновесных состояний. В точках бифуркаций система становится самоуправляемой, поскольку в этих точках реализуется обратная связь между параметрами процесса и управляющими параметрами.

Для структур наномира в виде наночастиц информационным параметром обратной связи является размер частиц, определяю-

щий критический уровень поверхностной энергии (вплоть до которого структура частицы сохраняет устойчивость).

Современные исследования в области химии и физики поверхности позволяют описать процессы, связанные с ролью поверхностной энергии в формировании структуры и свойств вещества наномерного размера. Универсальным информатором структурного состояния вещества как в живой, так и неживой природе является фрактальная размерность. Топологическая размерность $d$ объема равна 3, а поверхности – 2. Переход от объема к поверхности характеризуют фрактальной размерностью $d_n$ поверхностного слоя. В работе [73] развита концепция фундаментальных свойств поверхностных переходов от $d = 3$ к $d = 2$, в соответствии с которой по мере понижения значения размерности заполнения веществом трехмерного пространства при переходе из объемной части материального объекта на его поверхность высвобождается энергия, которая экспериментально обнаруживается как поверхностная энергия конденсированной фазы. Величина поверхностной энергии при этом определяется разностью $d - D$, где $d$ – топологическая размерность пространства, равная 3, а $D$ – фрактальная размерность поверхностного слоя $2 \leq D \leq 3$. В соответствии с концепцией [73] информационным элементом структуры вещества является переходной слой, образующий поверхность раздела фаз. Поскольку размер наночастицы сопоставим с размером поверхности раздела фаз, то это позволяет связать фрактальную размерность наночастиц с плотностью молекул в кластере. При достижении их критической плотности структура теряет устойчивость и переходит на другой, более высокий уровень самоорганизации. При переходах «устойчивость-неустойчивость-устойчивость» спонтанно увеличивается размер частицы и процесс снова переходит на устойчивый режим, но уже при другой фрактальной размерности или плотности молекул в кластере [67].

Константой самоподобия воспроизведения на различных пространственно-временных уровнях симметрии структуры наночастицы является параметр порядка в виде показателя меры устойчивости структуры $\Delta_i$ [36].

Самоуправление обеспечивается законом обратной связи: каждая последующая структурная бифуркация «помнит» о предыдущей. Это означает, что критические размеры наночастиц для

предыдущей ($d_n$) и последующей ($d_{n+1}$) структур взаимосвязаны между собой. Указанная взаимосвязь описывается функцией самоподобия структур в критических точках [36].

## 2.2. Структурный анализ эффекта наноадгезии

Для многофазных материалов уровень взаимодействия между фазами играет определяющую роль в формировании свойств этих материалов [74-76]. Сказанное выше в полной мере относится и к полимерным композитам (нанокомпозитам). Так, авторы работы [77] продемонстрировали, что увеличение содержания наполнителя в полимерных композитах в случае хорошей межфазной адгезии приводит к повышению модуля упругости, а отсутствие межфазной адгезии полимерная матрица – наполнитель – к его снижению. Однако, определение уровня адгезии экспериментальными методами в случае полимерных композитов наталкивается на некоторые трудности. Так, определенная стандартными методами адгезионная прочность может существенно отличаться от таковой для композитов из-за разного рода неучтенных эффектов в реальных композитах: агрегации частиц наполнителя [78], изменения структуры полимерной матрицы, обусловленного введением наполнителя [79] 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 объемных образцах композитов является оценка этого фактора по макроскопическим свойствам композитов, для чего разработан ряд методик (см., например, [80, 81]). Авторы работ [82-86] по результатам теплового расширения для дисперсно-наполненных нанокомпозитов на основе фенилона определили уровень межфазной адгезии и влияющие на него факторы.

Кривые 1÷3 на рис.2.4 представляют три основных типа зависимостей линейного коэффициента теплового расширения $\alpha_k$ исследуемых нанокомпозитов от объемного содержания нанонаполнителя $\varphi_H$. Прямая 1 иллюстрирует случай, когда между двумя фазами нанокомпозита отсутствует адгезия; при $\alpha_M$, $\alpha_H$ – коэффициенты теплового расширения полимерной матрицы и нанонаполнителя, соответственно) в отсутствие в межфазных слоях остаточной деформации сжатия полимерная матрица при нагревании будет расширяться независимо от частиц наполнителя и в этом слу-

чае $\alpha_K = \alpha_M$ [128]. Прямая 2 соответствует простому правилу смесей [88]:

$$\alpha_k^{\text{см}} = \alpha_k(1 - \varphi_H) + \alpha_H \varphi_H, \tag{2.3}$$

где $\alpha_k^{\text{см}}$ – коэффициент теплового расширения смеси.

Правило (2.3) справедливо только для идеального случая, когда каждая фаза расширяется независимо друг от друга. И наконец, кривая 3 соответствует уравнению Тернера [128]:

$$\alpha_k^T = \frac{\alpha_M(1 - \varphi_H)K_M + \alpha_H \varphi_H K_H}{(1 - \varphi_H)K_M + \varphi_H K_M}, \tag{2.4}$$

где $K_M$ и $K_H$ – объемные модули упругости полимерной матрицы и нанонаполнителя, соответственно.

При выводе уравнения (2.4) использован метод равенства деформаций для расчета коэффициента теплового расширения смесей в зависимости от плотности, модуля упругости, коэффициента теплового расширения и массового соотношения составляющих компонент. Если сделанные допущения корректны, то формула (2.4) будет применима и для полимерных нанокомпозитов.

Точки на рис.2.4 – экспериментально определенные значения $\alpha_k$ для двух серий рассматриваемых нанокомпозитов, включая фенилон, для которого $\alpha_k = \alpha_M$. Отметим, что в уравнении Тернера вместо объемного модуля K авторы [82] использовали значения модула Юнга $E$. Как известно [88], такая замена позволяет получить нижнюю границу величины $\alpha_k$ для полимерных композитов. Из данных, представленных на рис. 2.4, следует, что значения $\alpha_k$ для обеих серий нанокомпозитов, наполненных аэросилом, располагаются существенно ниже кривой, рассчитанной согласно уравнению Тернера, т.е. они гораздо меньше нижних предельных значений $\alpha_k$ для полимерных композитов. При этом $\alpha_k$ для нанокомпозитов фенилон/аэросил-МП много меньше соответствующих значений для нанокомпозитов финилон/аэросил. Иначе говоря, подавление (или ослабление) процесса агрегации частиц аэросила существенно снижает величину $\alpha_k$ [75, 76].

Рассмотрим физические основы описанных выше изменений $\alpha_k$ для нанокомпозитов фенилон/аэросил. Оценить уровень взаимодействия полимерная матрица-наполнитель (уровень межфазной адгезии) можно с помощью параметра $b_\alpha$, определяемого из

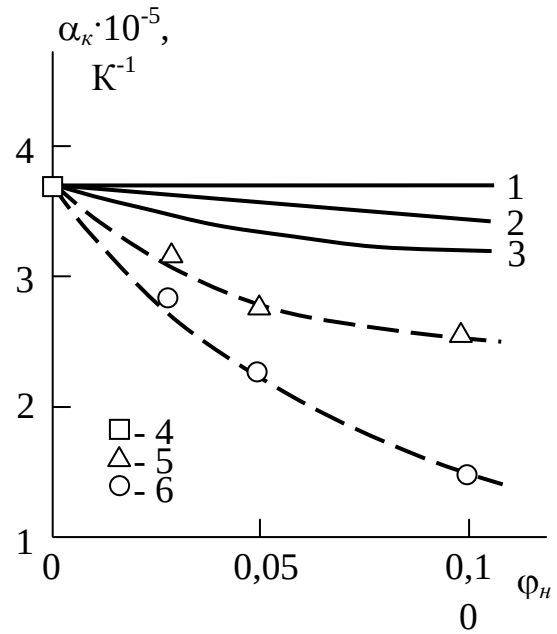



Рис. 2.4. Зависимости линейного коэффициента теплового расширения $\alpha_k$ от объемного содержания аэросила $\varphi_H$. 1 – отсутствие адгезии на межфазной границе; 2 – правило смесей; 3 – уравнение Тернера; 4÷6 – экспериментальные данные для фенилона (4) и нанокомпозитов фенилон/аэросил (5), фенилон/аэросил – МП (6). Примечание: образцы нанокомпозитов фенилон/аэросил-МП обработаны во вращающемся электромагнитном поле для подавления агрегации нанонаполнителя [87]

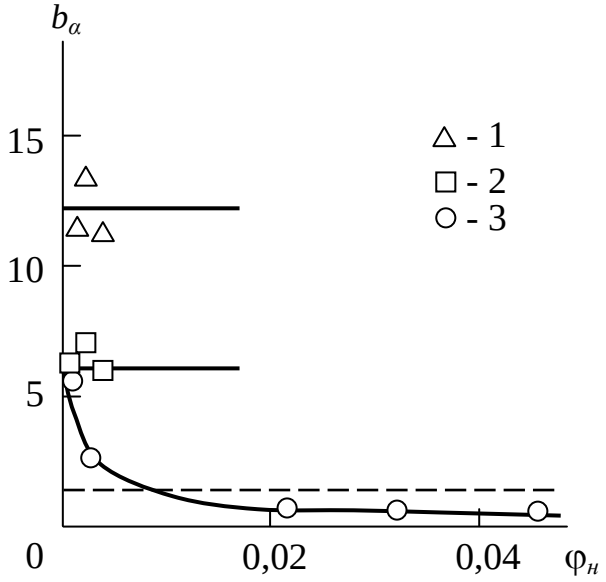



Рис. 2.5. Зависимости параметра $b_\alpha$ от объемного содержания нанонаполнителя $\varphi_H$ для нанокомпозитов фенилон/аэросил-МП (1), фенилон/аэросил (2) и фенилон/оксинитрид кремния-иттрия (фенилон/ОКИ) (3). Горизонтальная штриховая линия указывает верхнее предельное значение $b_\alpha$ для микрокомпозитов [75]

уравнения [88]:

$$\alpha_k = \alpha_k^{\text{см}} - b_\alpha(\alpha_k^{\text{см}} - \alpha_k^T). \qquad (2.5)$$

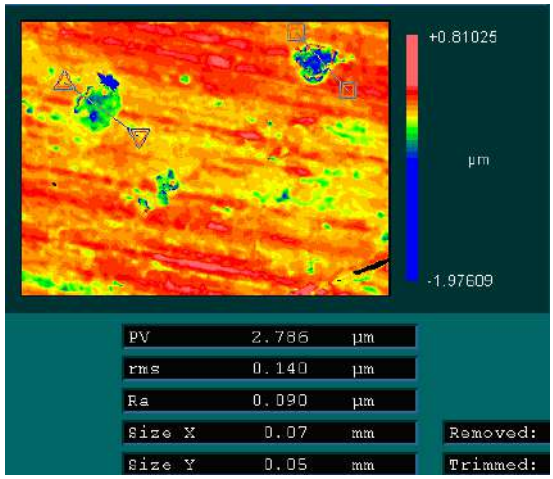
Чем больше $b_\alpha$, тем выше уровень межфазной адгезии. Для достаточно большого числа полимерных композитов с различными матрицами и наполнителями значение $b_\alpha$ варьируется от – 0,19 до 1,39 [88]. Расчет согласно уравнению (2.5) для рассматриваемых нанокомпозитов показал, что для фенилон/аэросил-МП $b_\alpha \approx$ 12, фенилон/аэросил $b_\alpha \approx 6$, а для нанокомпозитов фенилон/ОКИ величина $b_\alpha$ варьируется в пределах $\sim 5{,}40 \div 0{,}35$, уменьшаясь с увеличением $\varphi_H$ (рис. 2.5) [75]. Таким образом, уровень взаимодействия полимерная матрица нанонаполнитель в рассматриваемых нанокомпозитах может существенно (на порядок) превышать этот показатель для микрокомпозитов. Следуя работе [89], авторы публикаций [82-85] назвали этот эффект наноадгезией. Напомним, что в работе [89] был измерен уровень адгезии для двухслойных пленок полистирола на микро- и наноуровнях. Оказалось, что в последнем случае адгезионная прочность существенно выше, чем в первом. Авторы работы [89]объяснили указанный эффект наноадгезии разной степенью завершенности формирования межфазного слоя между двумя пленками полистирола.

В случае нанокомпозитов причиной наноадгезии является небольшая площадь контакта полимерная матрица-нанонаполнитель. При сравнении размеров частиц аэросила и ОКИ (25 и 64 нм, соответственно [75]) и данных рис.2.5 можно сделать вывод, что на величину $b_\alpha$ влияют, как минимум, два фактора – размеры частиц нанонаполнителя и уровень их агрегации, т.е. в конечном счете, также размеры агрегатов наночастиц. Так, значение $b_\alpha$ для аэросила больше, чем для оксинитрида кремния-иттрия и для нанокомпозитов фенилон/аэросил-МП параметр $b_\alpha$ существенно (в два раза) больше, чем для нанокомпозитов фенилон/аэросил, поскольку при обработке порошкообразной смеси фенилон/аэросил во вращающемся электромагнитном поле снижается уровень агрегации частиц аэросила. Кроме того, эффект уменьшения $b_\alpha$ с ростом $\varphi_H$ для нанокомпозитов фенилон/ОКИ (рис.2.5) также обусловлен повышением уровня агрегации частиц оксинитрида кремния-иттрия по мере увеличения его содержания.

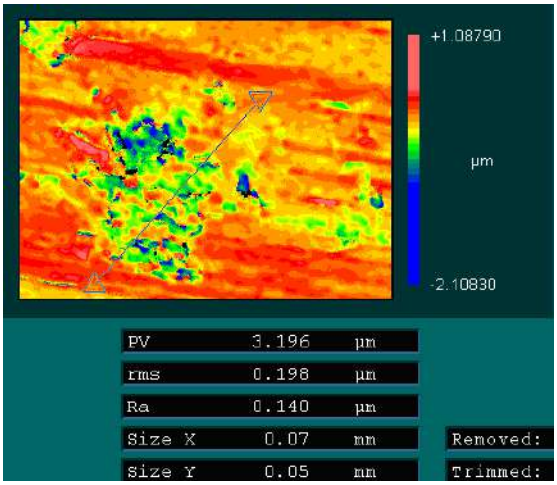
На микрофотографих поверхности образцов фенилон/аэросил (рис.2.6, а – в) и фенилон-аэросил-МП (рис.2.6, г-е) с содержанием аэросила 1 мас.%, полученных с использованием анализатора структуры поверхности «Zygo New View 5022», видно подавление процесса агрегации для последней серии нанокомпозитов. Особенно примечателен в этом смысле рис.2.6 г, на котором заметно «облако» частиц аэросила, которые не смогли объединиться в агрегат из-за применения технологии предварительной обработки в электромагнитном поле. И наоборот, микрофотографии на рис. 2.6 а – в ясно демонстрируют существенную агрегацию частиц аэросила в достаточно крупные агрегаты. Полученные данные подтверждают сделанный выше вывод о том, что исследуемый эффект наноадгезии является чисто размерным эффектом или истинным наноэффектом [90]. Известно, что при измерениях адгезионой прочности разных пар материалов невозможно достичь полного контакта их поверхностей. Указанный контакт реализуется только по некоторым выступам, что снижает площадь контакта и, соответственно, адгезионную прочность [91]. 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 ее участников - наночастиц и макромолекулярного клубка [92].

Зависимость параметра $b_\alpha$ от средней площади поверхности частиц нанонаполнителя $S_ч$ (частицы моделировались как сферы) для нанокомпозитов фенилон/аэросил, фенилон/аэросил-МП и фенилон/ОКИ приведена на рис.2.7. Как можно видеть, наблюдается уменьшение $b_\alpha$ или снижение уровня межфазной адгезии по мере роста $S_ч$ (размера частиц нанонаполнителя) и при $S_ч \approx 2 \cdot 10^4$ нм$^2$, что соответствует диаметру частиц ~ 80 нм, эта зависимость асимптотически стремится к $b_\alpha \approx 1{,}0$, т.е. уровню совершенной микроадгезии ($\alpha_k = \alpha_k^T$, что следует из уравнения (2.5)).

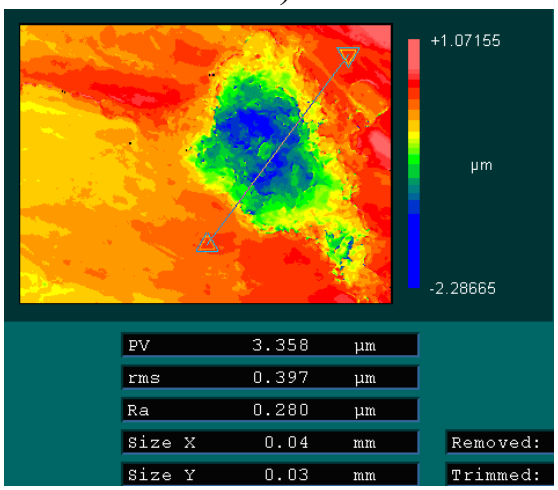
Эффект наноадгезии сильно влияет на макроскопические свойства полимерных нанокомпозитов. Как следует из данных рис.2.4, при введении 1 мас.% аэросила в фенилон $\alpha_k$ снижается примерно в три раза (для нанокомпозитов фенилон/аэросил-МП). В случае микрокомпозитов для достижения такого же снижения $\alpha_K$ требуется введение наполнителя с объемным содержанием



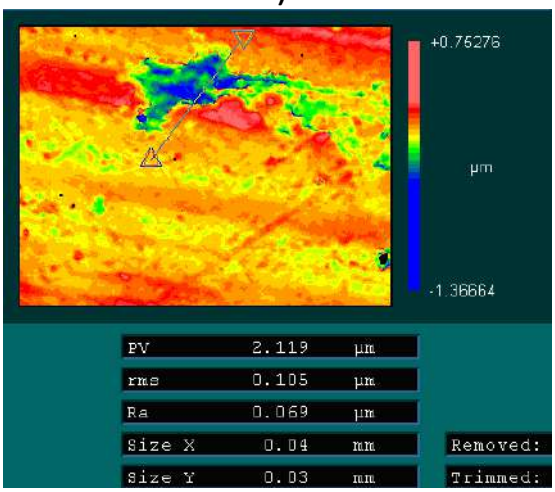

а)



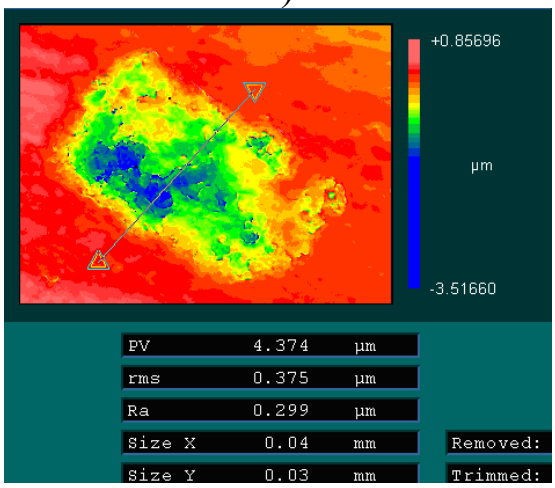

г)



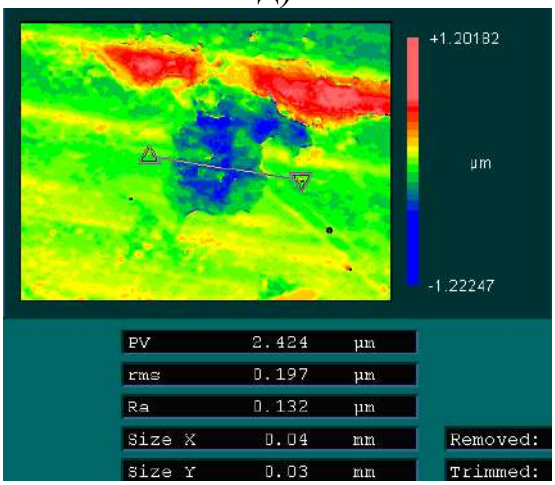

б)




д)




в)




е)

Рис.2.6. Электронные микрофотографии поверхности нанокомпозитов фенилон/аэросил (а – в) и фенилон/аэросил-МП (г-е) [82]

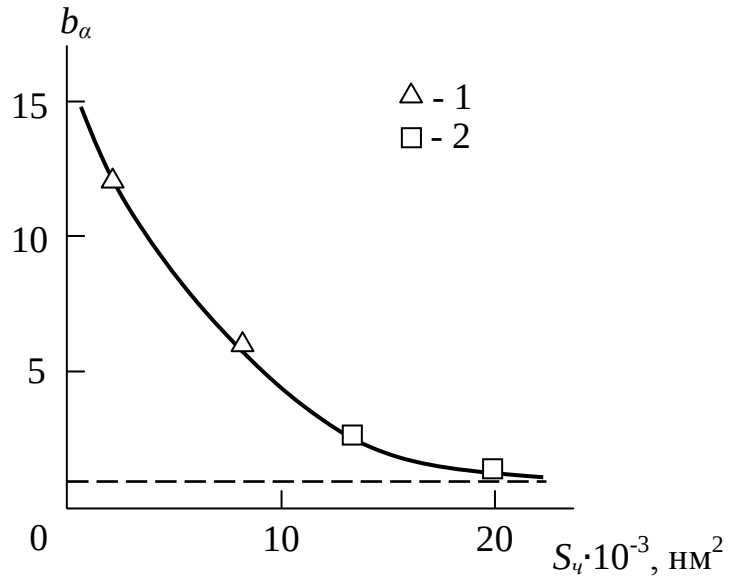



Рис.2.7. Зависимость параметра $b_\alpha$ от средней площади поверхности частиц нанонаполнителя $S_ч$ для нанокомппозитов, наполненных аэросилом (1) и оксинитридом кремния-иттрия (2). Горизонтальная штриховая линия указывает уровень совершенной микроадгезии ($b_\alpha = 1{,}0$) [92]

$\varphi_H \approx 0{,}3 \div 0{,}7$ [128], т.е. практически на два порядка больше. В случае нанокомпозитов полиамид-6/$NA^+$ - монтмориллонит уменьшение $\alpha_K$ в два раза достигается путем введения 4,7 мас. % нанонаполнителя [93].

Как известно [2, 75], одной из основных задач, решаемых при введении наполнителей в полимерные матрицы, является повышение жесткости последних, которая характеризуется величиной модуля упругости $E$. Насколько успешно решается эта задача, можно судить по изменению коэффициента эффективности модуля $k_E$, определяемого следующим образом [75]:

$$k_E = \frac{E_k - E_M(1 - \varphi_H)}{E_{\text{нап}}\varphi_H}, \qquad (2.6)$$

где $E_k, E_M$ и $E_{\text{нап}}$ - модуль упругости композита, матричного полимера и наполнителя, соответственно, $\varphi_H$ - объемное содержание наполнителя.

Как отмечалось выше, уровень межфазной адгезии можно охарактеризовать безразмерным параметром $b_\alpha$, который дает не только количественную, но и качественную градацию уровня межфазной адгезии. Так, $b_\alpha = 0$ означает отутствие межфазной адгезии, $b_\alpha = 1{,}0$ определяет совершенную (по Кернеру) адгезию

и условие $b_\alpha > 1{,}0$ дает критерий реализации эффекта наноадгезии [75]. Величину $b_\alpha$ можно определить в рамках молекулярной концепции усиления дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитов с помощью следующего уравнения [75]:

$$\frac{E_H}{E_M} = 1 + \frac{0{,}19 W_H l_{\text{ст}} b_\alpha}{D_{\text{ч}}^{1/2}}, \qquad (2.7)$$

где $E_H$ - модуль упругости нанокомпозита, $W_H$ - массовое содержание нанонаполнителя, $l_{\text{ст}}$ - длина статистического сегмента цепи полимерной матрицы, $D_{\text{ч}}$ - диаметр частицы нанонаполнителя.

На рис. 2.8 приведена зависимость $k_E(b_\alpha)$ для нанокомпозитов полипропилен/глобулярный наноуглерод (ПП/ГНУ) и полипропилен /карбонат кальция (ПП/$CaCO_3$). Как можно видеть, наблюдается повышение $k_E$ по мере роста $b_\alpha$, т.е. по мере усиления межфазных взаимодействий, что полностью согласуется с выводами работы [75], где была получена аналогичная зависимость $k_E(b_\alpha)$ для нанокомпозитов фенилон/углеродные нанотрубки. взаимосвязь $k_E$ и $b_\alpha$ можно выразить аналитически следующим образом [94]:

$$k_E = 0{,}1 + 0{,}05 b_\alpha. \qquad (2.8)$$

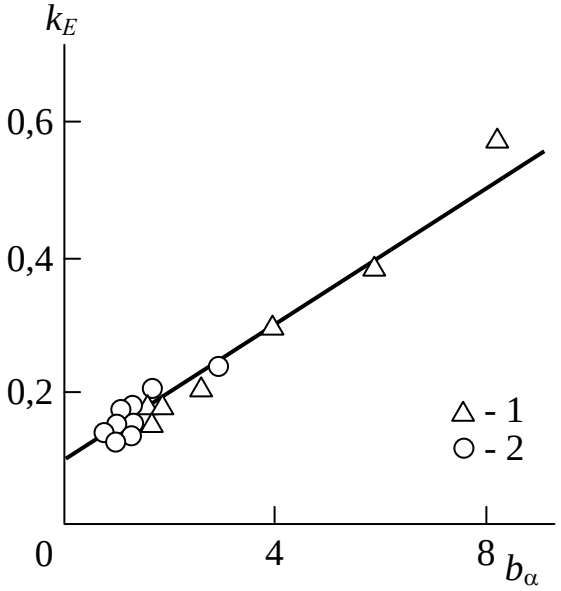



Рис. 2.8. Зависимость коэффициента эффективности модуляот параметра для нанокомпозитов ПП/ГНУ (1) и ПП/$CaCO_3$ (2) [94]

Условие $k_E > 1{,}0$ для нанокомпозитов может быть получено согласно уравнению (2.8) при $b_\alpha > 18$, т.е. при достижении сильного эффекта наноадгезии. Следовательно, коэффициент эффективности модуля является функцией уровня межфазной адгезии [94].

Отметим еще два указания на существование в нанокомпозитах эффекта наноадгезии. Сато и Фурукава [95] предложили микромеханическую модель, учитывающую уровень межфазной адгезии в полимерных композитах. В указанной модели параметр $\zeta$, характеризующий указанный уровень, изменяется от 1 (отсутствие межфазной адгезии) до 0 (совершенная адгезия по Кернеру). Однако, в случае нанокомпозитов параметр $\zeta$ изменяется в пределах -0,5÷-28,6 [96, 97], т.е. межфазная адгезия в нанокомпозитах гораздо сильнее совершенной адгезии по Кернеру, что подтверждает рассмотренный выше эффект наноадгезии.

Как известно [98], между уровнем межфазной адгезией и толщиной межфазного слоя $l_{\text{мф}}$ наблюдается линейная зависимость. Для нанокомпозитов получены очень высокие значения $l_{\text{мф}}$, предполагающие соответствующий уровень межфазной адгезии. Так, при среднем радиусе углеродной нанотрубки 8,75 нм радиус межфазного слоя достигает 226 нм [99].

Таким образом, изложенные выше результаты продемонстрировали наличие в полимерных нанокомозитах эффекта наноадгезии, котрый заключается в повышенном уровне взаимодействия полимерная матрица-нанонаполнитель. Этот эффект имеет чисто размерное происхождение и реализуется для частиц нанонаполнителя диаметром менее 80 нм. Эффект наноадгезии сильно влияет на макроскопические свойства mex нанокомпозитов, в которых он реализуется [75, 76, 82-86]. Отметим, что указанный выше максимальный диаметр наночастиц (~80 нм) близок к верхней размерной границе объектов наномира (~100 нм [68]).

Проблема описания механизма адгезионного взаимодействия сложна и включает разные, в том числе химические, физические и механические аспекты [2, 93]. Как показано в главе 1, существует множество теоретических подходов к описанию и объяснению явлений адгезии, которые изложены в монографиях [91, 100-116]. Тем не менее, ни одна из существующих теорий не позволяет рассчитать с достаточной точностью энергию адгезионного взаимодействия и прочность адгезионного соединения. Это обусловлено тем фактором, что и на собственно адгезию, и на адгезионную

прочность одновременно влияет большое число разнородных факторов, которые не могут быть учтены в рамках какой-либо одной теории [2].

Как известно [91], шероховатость поверхности наполнителя (как правило, характеризуемая его удельной поверхностью) оказывает существенное влияние на физико-механические свойства межфазных слоев композитов. В работе [117] было показано, что большое число дисперсных материалов (в том числе и наполнителей для полимеров) имеют поверхность, обладающую фрактальными свойствами в довольно широком интервале линейных масштабов. Это открывает пути количественного описания (или уточнения) характеристик межфазной адгезии в рамках фрактального анализа [118]. В связи с этим можно говорить о новом подходе к проблеме межфазной адгезии в полимерных композитах (нанокомпозитах), поскольку фрактальными свойствами обладают и поверхность наполнителя (и особенно нанонаполнителя [75, 76]), и структура полимерной матрицы. Оба указанных структурных фактора могут быть количественно охарактеризованы врамках одного и того же приближения, что и определяет возможности структурного подхода при описании аутогезии и адгезии полимеров к твердым поверхностям. Не менее важными являются и факторы взаимодействия полимер-полимер и полимер-твердаый субстрат.

Согласно [119] взаимодействиедвух фракталов возможно на определенном масштабе длины, который обусловлен свойствами обоих фракталов. Исходя из этого, авторы [120] определили структурные факторы поверхности частиц (агрегатов частиц) наполнителя, оказывающие влияние на уровень межфазной адгезии в полимерных композитах.

Эффект наноадгезии характерен для всех классов полимерных нанокомпозитов, а не только для дисперсно-наполненных. Рассмотрим влияние уровня межфазной адгезии на структуру нанонаполнителя в нанокомпозитах полимер/органоглина, где указанная структура оказывает определяющее влияние на свойства этих наноматериалов [121].

В отличие от многих минеральных наполнителей, используемых при производстве пластмасс (тальк, слюда и т.п.) органоглины, в частности монтмориллонит, способны расслаиваться и диспергироваться в отдельные пластины толщиной примерно 1 нм [122]. Пачки пластин монтмориллонита, не разделяющиеся после

введения в полимер, часто называют тактоидами (рис. 2.9). Термин «интеркаляция» описывает случай, когда небольшие количества полимера пронкают в галереи между пластинами силиката, что вызывает разделение этих пластин на величину $\sim 2 \div 3$ нм. Эсфолиация или расслоение происходит при расстоянии между пластинами (в рентгеноструктурном анализе это расстояние принято называть межслоевым интервалом $d_{001}$) порядка $8 \div 10$ нм. Хорошо расслоенный и диспергированный нанокомпозит включает отдельные пластины органоглины, однородно распределенные в полимерной матрице. Указанные случаи схематически показаны на рис. 2.9, а электронные микрофотографии интеркалированного и эсфолиированного $Na^+$ - монтмориллонита приведены на рис. 2.10.

Существующие в настоящее время концепции усиления нанокомпозитов полимер/органоглина (например, [121]) не учитывают фактор гибкости цепи полимерной матрицы. Тем не менее, влияние этого фактора должно существовать для полимерных нанокомпозитов, поскольку гибкость цепи является важнейшей характеристикой таких специфических твердых тел как полимеры, которые состоят из длинных цепных макромолекул. Исходя из этих общих соображений, авторы [75] получили следующую эмпирическую зависимость степени усиления $E_H/E_M$ от длины статистического сегмента цепи полимерной матрицы $l_{\text{ст}}$, которая является аналогом уравнения (2.7):

$$\frac{E_H}{E_M} = 1 + 0{,}32 W_H^{\frac{1}{2}} l_{\text{ст}} b_\alpha. \qquad (2.9)$$

Предполагается, что усиление межфазных взаимодействий (увеличение параметра $b_\alpha$) облегчает укладку полимерных цепей на поверхности пластин органоглины, увеличивает долю межфазных областей и повышает степень усиления нанокомпозитов. В работе [124] рассмотрен более общий вариант взаимосвязи молекулярных характеристик полимерной матрицы (характеристического отношения $C_\infty$) и уровня межфазной адгезии ($b_\alpha$) на примере нанокомпозитов линейный полиэтилен низкой плотности/$Na^+$ - монтмориллонит (ЛПЭИП/ММТ) с двумя видами модификатора (ЛПЭНП/ММТ-14, ЛПЭНП/ММТ-2) [125].

Величину параметра $b_\alpha$ можно оценить с помощью следующего перколяционного соотношения [75]:

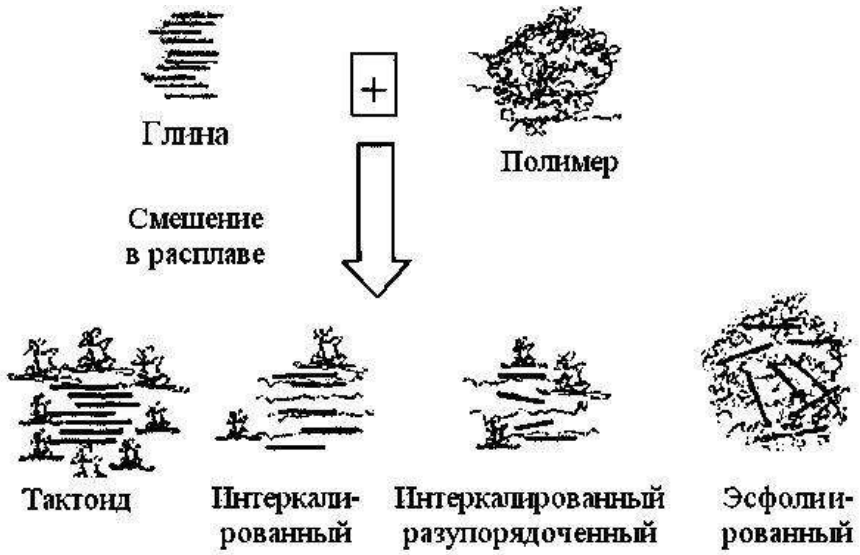



Рис. 2.9. Схематическая иллюстрация терминологии, применяемой при описании структуры нанокомпозитов полимер/органоглина [122]

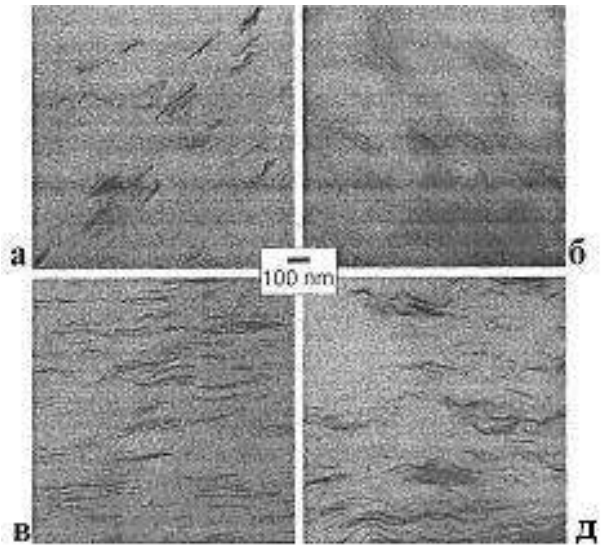



Рис. 2.10. Электронные микрофотографии нанокомпозита полибутилентерефталат/органоглина, иллюстрирующие эсфолиированную (а) и интеркалированную (б, в, д) структуру органоглины.

Увеличение 30 000× [123]

$$\frac{E_H}{E_M} = 1 + 11(C\varphi_H b_\alpha)^{1,7}, \qquad (2.10)$$

где $C$ - постоянный коэффициент, равный 1,955 для интеркалированной органоглины и 2,910 – для эсфолиированной, $\varphi_H$ - объемное содержание органоглины.

В свою очередь, величина характеристического отношения $C_\infty$ связанана с фрактальной размерностью структуры нанокомпозита $d_f$ следующим уравнением [77]:

$$C_\infty = \frac{2d_f}{d(d-1)(d-d_f)} + \frac{4}{3}, \qquad (2.11)$$

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

Размерность $d_f$ определена согласно уравнению [6]:

$$d_f = (d-1)(1+\nu), \qquad (2.12)$$

где $\nu$ - коэффициент Пуассона, оцениваемый по результатам механических испытаний с помощью уравнения [126]:

$$\frac{E_H}{\sigma_T} = \frac{1-2\nu}{6(1+\nu)}, \qquad (2.13)$$

где $\sigma_T$ - предел текучести нанокомпозита.

Более высокая степень предложенного в работе [124] подхода определяется тем, что уравнение (2.9) является эмпирическим и корректным только для нанокомпозитов полимер/оргаоглина, тогда как уравнение (2.10) получено на основе перколяционного соотношения, общего для всех полимерных нанокомпозитов, но с определением члена в скобках применительно к рассматриваемым нанокомпозитам. На рис. 2.11 приведены зависимости характеристического отношения $C_\infty$ от параметра $b_\alpha$ для двух серий нанокомпозитов на основе линейного полиэтилена низкой плотности, различающихся типом модификатора [125]. Как можно видеть, снижение уровня межфазной адгезии, характеризуемого параметром $b_\alpha$, приводит к росту $C_\infty$,т.е. увеличению $l_{\text{ст}}$ согласно формуле [127].

$$l_{\text{ст}} = l_0 C_\infty, \qquad (2.14)$$

где $l_0$ – длина скелетной связи основной цепи, которая постоянна и равна для полиэтиленов 0,154 нм [127]. На первый взгляд такой результат кажется неожиданным. Снижение $b_\alpha$ обусловлено увеличением содержания органоглины, этот эффект является общим для нанокомпозитов полимер/органоглина и определяется агрегацией пластин силиката [128, 129]. На практике этот эффект отражается в замедлении роста степени усиления $E_H/E_M$ или его прекращении по мере увеличении $W_H$ в интервале 5÷10 мас. %. Согласно существующим в настоящее время представлениям [40], усиление межфазной адгезии должно способствовать «растяжению» макромолекулярного клубка на поверхности пластин $Na^+$ - монтмориллонита и, следовательно, увеличению $C_\infty$.

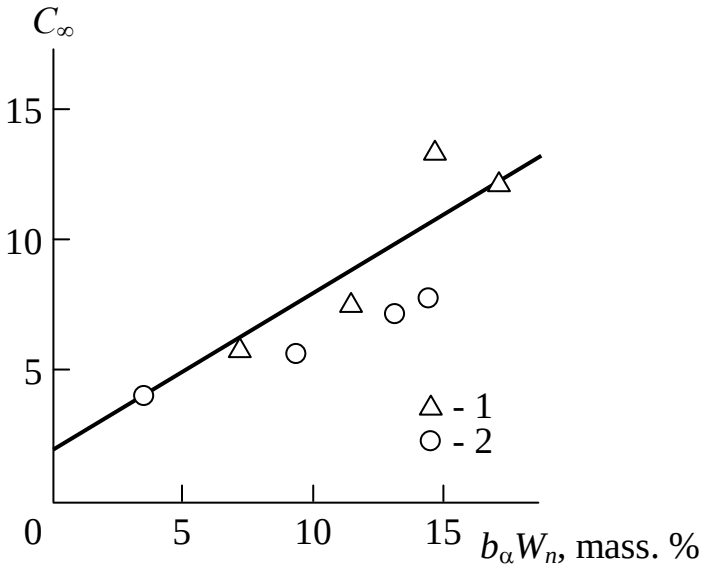



Рис. 2.11. Зависимости характеристического отношения $C_\infty$ от параметра $b_\alpha$ для нанокомпозитов ЛПЭНП/ММТ – 1(1) и ЛПЭНП/ММТ – 2(2)

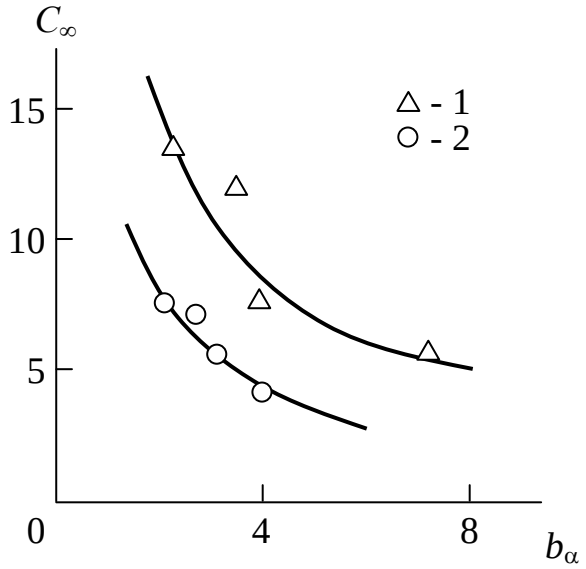



Рис. 2.12. Зависимость характеристического отношения $C_\infty$ от комплексного показателя $b_\alpha W_H$ для нанокомпозитов ЛПЭНП/ММТ – 1(1) и ЛПЭНП/ММТ – 2(2) [124]

Объяснить наблюдаемое расхождение можно очевидным фактом, что указанное выше «растяжение» макромолекулярного клубка определяется не только степенью межфазного взаимодействия или параметром$b_\alpha$, но и площадью поверхности частиц нанонаполнителя, на которой это «растяжение» реализуется. Поскольку указанная площадь пропорциональна $W_H$, то на рис. 2.12 приведена зависимость $C_\infty$ от комплексного показателя $b_\alpha W_H$, которая, как иожидалось, показала увеличение (и, следовательно, $l_{\text{ст}}$) по мере роста $b_\alpha W_H$. Иначе говоря, увеличение обоих факторов ($b_\alpha$ и $W_H$, где$W_H$ характеризует повышение числа контактов нанонаполнитель-полимер) способствует росту $C_\infty$ и повышению степени усиления нанокомпозитов (см. уравн ние (2.9)).

Аналитически соотношение между $C_\infty$ и $b_\alpha W_H$, показанное на рис. 2.12, можно выразить следующим образом [124]:

$$C_\infty = 2 + 0{,}6 b_\alpha W_H. \qquad (2.15)$$

Характерной особенностью зависимости $C_\infty(b_\alpha W_H)$ вляется ее экстраполяция к $C_\infty = 2$ при $b_\alpha W_H = 0$. Поскольку $W_H = 0$ для нанокомпозитов не имеет физического смысла, то указанная экстраполяция означает, что при отсутствии межфазной адгезии или $b_\alpha = 0$ макромолекулярный клубок имеет только тетраэдрические валентные углы, т.е. формируется предельно компактный макромолекулярный клубок, не способный к «растяжению» на поверхности пластин силиката [130].

Поскольку увеличение $b_\alpha W_H$ приводит к росту $C_\infty$, то в этом случае следует ожидать повышения относительной доли межфазных областей $\varphi_{\text{мф}}$, которую можно определить с помощью перколяционного соотношения [75]:

$$\frac{E_H}{E_M} = 1 + 11\left(\varphi_H + \varphi_{\text{мф}}\right)^{1{,}7} \qquad (2.16)$$

На рис. 2.13 приведена зависимость $\varphi_{\text{мф}}$ от комплексного показателя $b_\alpha W_H$ для рассматриваемых нанокомпозитов, которая достаточно хорошо аппроксимируется линейной корреляцией, проходящей через начало координат, и аналитически описываются следующим образом [124]:

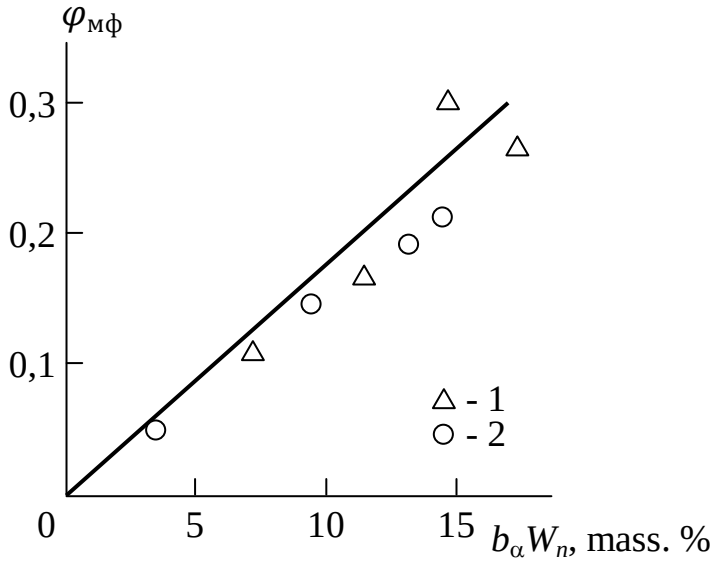



Рис. 2.13. Зависимость относительной доли межфазных областей $\varphi_{мф}$ от комплексного показателя $b_\alpha W_H$ для нанокомпозитов ЛПЭНП/ММТ – 1 (1) и ЛПЭНП/ММТ – 2 (2) [124]

$$\varphi_{мф} = 1{,}75 \cdot 10^{-2} b_\alpha W_H. \qquad (2.17)$$

Сочетание уравнений (2.16) и (2.17) наглядно демонстрирует роль уровня межфазной адгезии в процессе усиления нанокомпозитов полимер/органоглина. Так для нанокомпозитов ЛПЭНП/ММТ-1 увеличение $W_H$ от 1 до 7 мас. % приводит к снижению $b_\alpha$ от 7,2 до 2,1. Если бы величина $b_\alpha$ не снижалось по мере роста $W_H$ и при $W_H = 7$ мас. % была бы равна 7,2, то величина $E_H$ достигла бы значения 2167 Мпа, тогда как экспериментальное значение $E_H$ в этом случае равно только 569 Мпа. Как следует из уравнения (2.16), максимально возможное значение $E_H/E_M = 12$. при сохранении величины $b_\alpha = 7{,}2$ это значение степени усиления могло бы быть достигнуто при $W_H$, равном всего 7,6 мас. % [124].

Следовательно, изложенные выше результаты продемонстрировали, что характеристическое отношение $C_\infty$, которое является важным молекулярным показателем полимерной матрицы, в равной степени зависит от уровня межфазной адгезии и содержания органоглины. Минимальное значение $C_\infty = 2$ достигается при отсутствии межфазных взаимодействий независимо от содержания органоглины. Показана определяющая роль уровня межфаз-

ной адгезии в процессе усиления нанокомпозитов полимер/органоглина.

Из характеристики нанокомпозитов полимер /органоглина, приведенной выше, следует, что двумя наиболее важными показателями структуры нанонаполнителя в указанных наноматериалах являются число пластин силиката в пачке (тактоиде) $N_{пл}$ и межслоевой интервал $d_{001}$. Оба указанных параметра характеризуют степень диспергирования (или, наоборот, агрегации) органоглины в полимерной матрице нанокомпозита.

Диспергирование слоевых нанонаполнителей часто (если не всегда) имеет критическое значение в процессе упочнения нанокомпозитов полимер/органоглина [75, 76, 121]. Очевидно, что уровень межфазной адгезии будет влиять на степень диспергирования органоглины [131]. Не случайно органоглина вводится в полимерную матрицу только с модификатором, позволяющим повысить уровень межфазной адгезии полимерная матрица-нанонаполнитель [132]. Авторы работы [133] предложили количественную теоретическую трактовку влияния уровня межфазной адгезии на параметры, характеризующие степень диспергирования органоглины: число пластин силиката в пачке (тактоиде) и межслоевой интервал на примере нанокомпозитов полиэтилен высокой плотности/органоглина (ПЭВП/ММТ) и ПП/ММТ.

Как и ранее, уровень межфазной адгезии полимерная матрица-органоглина характеризовался параметром $b_\alpha$, который определен с помощью уравнения (2.10). Число пластин силиката в пачке (тактоиде) $N_{пл}$ рассчитано согласно методике [75]. На рис. 2.14 приведена зависимость $N_{пл}(b_\alpha)$ для рассматриваемых нанокомпозитов. Как и ожидалось, наблюдается снижение $N_{пл}$ (повышение степени диспергирования органоглины) по мере роста уровня межфазной адгезии, характеризуемого параметром $b_\alpha$. При $b_\alpha = 0$ в полимерной матрице остаются большие пачки (тактоиды), состоящие примерно из 24 пластин силиката. Для разделения такой пачки на отдельные пластины ($N_{пл} = 1$) требуется достаточно высокий уровень межфазной адгезии (наноадгезии, $b_\alpha = 4{,}15$). Учитывая приведенную выше качественную градацию указанного уровня, укажем, что разделение пачки на отдельные пластины невозможно без реализации эффекта наноадгезии. Анали

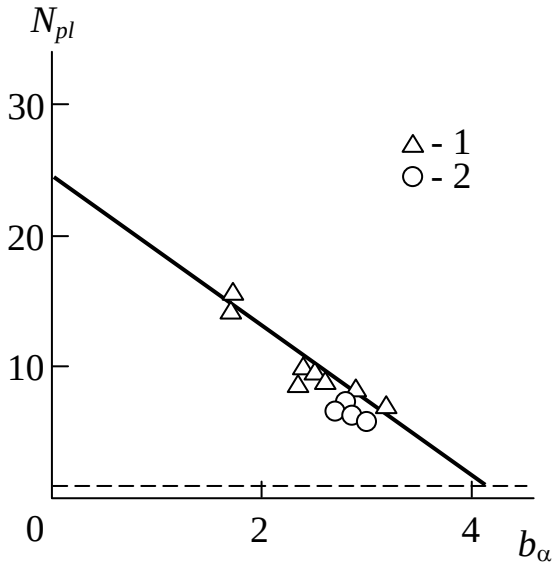



Рис. 2.14. Зависимость числа пластин силиката в пачке (тактоиде) $N_{\text{пл}}$ от параметра $b_\alpha$ для нанокомпозитов ПЭВП/ММТ (1) и ПП/ММТ (2). Горизонтальная штриховая линия указывает условие разделения пластин ($N_{\text{пл}} = 1$) [133]

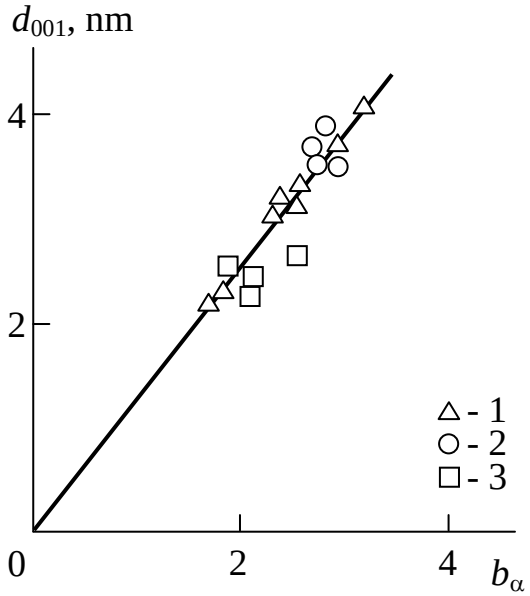



Рис. 2.15. Зависимость межслоевого интервала $d_{001}$ от параметра $b_\alpha$ для нанокомпозитов ПЭВП/ММТ (1), ПП/ММТ (2) и ПЭВП/монтмориллонит [134] (3) [133]

тически соотношение между $N_{пл}$и $b_\alpha$можно выразить следующим эмпирическим уравнением [133]:

$$N_{пл} = 24 - 5{,}7b_\alpha. \qquad (2.18)$$

Далее рассмотрим влияние уровня межфазной адгезии на величину межслоевого интервала $d_{001}$, которую можно рассчитать согласно следующей формуле [75]:

$$d_{001} = \frac{\varphi_{мф} d_{пл}}{\varphi_H} + d_{пл} = l_{мф} + d_{пл}, \qquad (2.19)$$

где $d_{пл}$ – толщина пластины органоглины, принятая равной 0,65 нм [121], $l_{мф}$ – толщина межфазного слоя, определенная согласно методике, приведенной в работе [75].

На рис. 2.15 приведена зависимость $d_{001}(b_\alpha)$, из которой следует линейное увеличение межслоевого интервала по мере роста уровня мефазной адгезии. Эта зависимость аппроксимируется следующей эмпирической формулой [133]:

$$d_{001} = 1{,}27b_\alpha, \text{нм}. \qquad (2.20)$$

При $b_\alpha = 0$ (отсутствие межфазной адгезии) $d_{001} = 0$, т.е. пачка (тактоид) пластин силиката не разделяется (не диспергируется). Эсфолиация, т.е. достижение условия$d_{001} = 8 \div 10$ нм, реализуется при $b_\alpha = 6{,}30 \div 7{,}90$.

Приведенные результаты подтверждают, что для получения эсфолиированной органоглины необходима реализация эффекта наноадгезии. Кроме того, эти же результаты указывают, что термины «разделение пластин силиката» и «эсфолиация» не идентичны. Если первый эффект реализуется при $b_\alpha = 4{,}15$, товторой – при существенно более высоких $b_\alpha = 6{,}30 \div 7{,}90$. на рис. 2.15 также приведена зависимость величин $d_{001}$, полученных экспериментально (с помощью рентгеноструктурного анализа) от $b_\alpha$ для нанокомпозитов ПЭВП/$Na^+$ - монтмориллонит по данным работы [134]. Как можно видеть, эти данные хорошо согласуются с корреляцией $d_{001}(b_\alpha)$, рассчитанной теоретически. Следовательно, представленные выше результаты предполагают, то термин «эсфолиация» означает не только полное разделение пластин силиката ил реализацию условия $N_{пл} = 1$, но и формирование межфазных слоев толщиной $2l_{мф}$ на обеих сторонах такой разделенной пластины.

Далее выполним сравнение характеристик модели [133] и модели «эффективной частицы» органоглины, предложенный в работе [121]. Модель [133] предполагает, что пачка (тактоид) интеркалированной органоглины состоит из $N_{\text{пл}}$ пластин силиката, соединенных между собой межфазными областями. Тогда относительная доля силиката (органоглины) в такой пачке $\chi$ будет равна [131]:

$$\chi = \frac{\varphi_H}{\varphi_H + \varphi_{\text{мф}}}. \tag{2.21}$$

Модель [121] предполагает, что $\chi(\chi_{\text{эф}})$ определяется следующим образом:

$$\chi_{\text{эф}} = \frac{N_{\text{пл}} d_{\text{пл}}}{(N_{\text{пл}} - 1) d_{001} + d_{\text{пл}}}. \tag{2.22}$$

На рис. 2.16 приведено сравнение величин $\chi$ и $\chi_{\text{эф}}$для рассматриваемых нанокомпозитов, которое показало их хорошее соответствие (среднее расхождение между $\chi$ и $\chi_{\text{эф}}$ составляет $\sim$9,7%). Отметим, что существует еще один вариант сравнения модели «эффективной частицы» органоглины и предложенной здесь трактовки [121]:

$$\chi_{\text{эф}} = \frac{0{,}4 W_H}{\varphi_H^{\text{эф}}}. \tag{2.23}$$

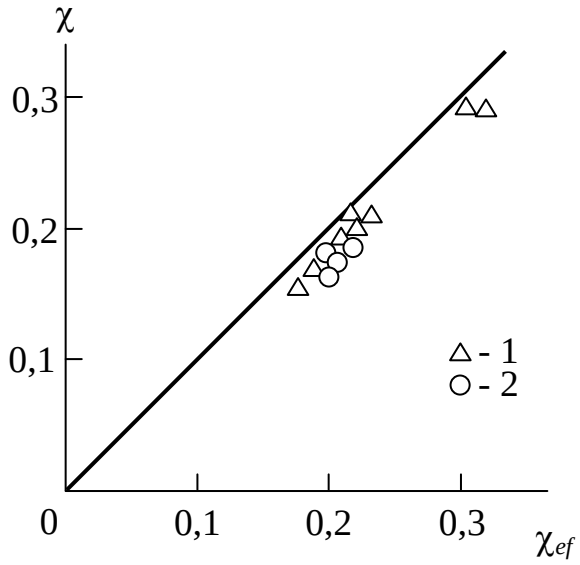



Рис. 2.16. Сравнение относительных долей силиката в пачке (тактоиде), полученных в работе [133], $\chi$ и модели «эффективной частицы» органоглины $\chi_{\text{эф}}$ [121] для нанокомпозитов ПЭВП/ММТ (1) и ПП/ММТ (2) [133]

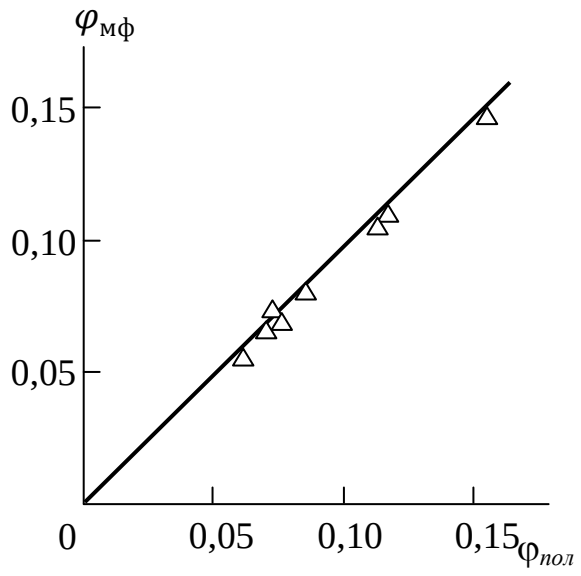



Рис. 2.17. Соотношение между относительной долей межфазных областей $\varphi_{мф}$ и относительной долей полимера в «эффективной частице» $\varphi_{пол}$ согласно модели [121] для нанокомпозитов ПЭВП/ММТ [135]

Очевидно, что относительная доля полимерного материала в промежутках между пластинами силиката («галереях» [121]) $\varphi_{пол}$ определяется следующим образом [135]:

$$\varphi_{пол} = \varphi_H^{эф}\left(1 - \chi_{эф}\right) \tag{2.24}$$

и соответствует по своему физичесому смыслу относительной доле межфазных областей в модели [135].

Эффективная относительная доля армирующих областей нанокомпозита $\varphi_H^{эф}$ определяется согласно уравнению [131]:

$$\varphi_H^{эф} = \varphi_H + \varphi_{мф}. \tag{2.25}$$

На рис. 2.17 приведено сравнение полученных рассмотренными выше методами величин $\varphi_{мф}$ и $\varphi_{пол}$ для восьми нанокомпозитов ПЭВП/ММТ с одинаковым содержанием нанонаполнителя, но сразными типами и содержанием модификатора. Как можно видеть, между указанными структурными параметрами получено примерное равенство со средним расхождением 8%. Иначе говоря, данные рис. 2.17 предполагают условие $\varphi_{мф} \approx \varphi_{пол}$, что указывает на эквивалентность трактовки «эффективной частицы» органоглины в работах [121] и [135].

Тем не менее, упомянутые трактовки имеют и ряд различий. Во-первых, предложенная в работе [135] модель не учитывает мо-

дуля упругости нанонаполнителя и межфазных областей, равно как и работа [7]. Это связано с принципиально новой трактовкой механизма усиления композитов [75]: предполагается, что свойства композитов (нанокомпозитов) определяются только структурой полимерной матрицы, а роль наполнителя (нанонаполнителя) сводится к видоизменению структуры матричного полимера и ее фиксации. В рассматриваемом случае роль органоглины сводится к формированию межфазных областей.

Таким образом, трактовка [135] не использует основные положения микромеханических моделей. Во-вторых, модель [135] учитывает как степень анизотропии частиц нанонаполнителя (точнее, их форму), так и степень диспергирования органоглины. Для интеркалированных слоевых силикатов получено следующее соотношение между $\varphi_{\text{мф}}$ и $\varphi_H$ [75]:

$$\varphi_{\text{мф}} = 0{,}955\varphi_H b_\alpha \tag{2.26}$$

с учетом толщины пластины силиката 1 нм и для эсфолиированных слоевых силикатов постоянный коэффициент в уравнении (2.26) равен 2,91.

В то же время для дисперсных частиц нанонаполнителя соотношение между $\varphi_{\text{мф}}$ и $\varphi_H$ имеет вид [75]:

$$\varphi_{\text{мф}} = 0{,}102\varphi_H b_\alpha. \tag{2.27}$$

В-третьих, в уравнениях (2.26) и (2.27) параметр $b_\alpha$ характеризует реальный уровень межфазной адгезии, тогда как в работе [121] принято условие совершеннойадгезии ($b_\alpha = 1{,}0$), хотя на практике величина $b_\alpha$ может варьироваться в пределах $0 \div 15$ и даже может бытьотрицательной [75]. В-четвертых, параметры $\varphi_{\text{мф}}$ и $b_\alpha$ могут быть оценены независимыми экспериментальными методиками [75] в отличие от ряда характеристик, используемых в модели [121] (например, модуля упругости полимерного материала в «галереях»).

## ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ 2


1) Ahmed S., Jones F.R. A review of particulate reinforced theories for polymer composites. J. Mater. Sci., 1990, v. 25, №12, p. 4933-4942.
2) Липатов Ю.С. Физико-Химические основы наполнения полимеров. М., Химия, 1991, 259с.
3) Mandelbrot B.B. The Fractal Geometry of Nature. New York. W.N. Freeman and Company, 1982, 459 p.
4) Шабетник В.Д. Фрактальная физика. Физическая мысль России, 1996, №2, с. 60-66.
5) Федер Е. Фракталы. М., Мир, 1991, 248с.
6) Баланкин А.С. Синергетика деформируемого тела. М., Изд-во Министерства обороны СССР, 1991, 404с.
7) Бобрышев А.Н., Козомазов В.Н., Бабин Л.О., Соломатов В.И. Синергетика композитных материалов. Липец, НПО ОРИУС, 1994, 153с.
8) Козлов Г.В., Яновский Ю.Г., Карнет Ю.Н. Структура и свойства дисперсно-наполненных полимерных композитов: фрактальный анализ. М., Альянстрансатом, 2008, 363с.
9) Kozlov G.V., Yanovsky Yu. G., Zaikov G.E. Structure and Properties of Particulate-Filled Polymer Composites: the Fractal Analysis. New York, Nova Science Publishers, Inc., 2010, 282p.
10) Багрянский В.А., Малиновский В.К., Новиков В.Н., Пущаева Л.М., Соколов А.П. Неупругое рассеяние света на фрактальных колебательных модах в полимерах. Физика твердого тела, 1988, Т.30, №8, с. 2360-2366.
11) Землянов М.Г., Малиновский В.К., Новиков В.Н., Паршин П.П., Соколов А.П. Исследование фрактонов в полимерах. Журнал экспериментальной и теоретической физики, 1992, Т.101, №1, с. 284-293.
12) Буря А.И., Козлов Г.В. Синергетика и фрактальный анализ полимерных композитов, наполненных короткими волокнами. Днепропетровск, Пороги, 2008, 258с.
13) Kozlov G.V., Yanovsky Yu. G., Zaikov G.E. Synergetics and Fractal Analysis of Polymer Composites Filled with Short Fibers. New York, Nova Science Publishers, Inc., 2011, 223p.

14) Шамурина М.В., Ролдугин В.И., Прямова Т.Д., Высоцкий В.В. Агрегация коллоидных частиц в отверждающихся системах. Коллоидный журнал, 1994, Т.56, №3, с. 451-454.
15) Шамурина М.В., Ролдугин В.И., Прямова Т.Д., Высоцкий В.В. Влияние модифицирования частиц на структуру агрегатов и проводимость металлонаполненных пленочных композитов. Коллоидный журнал, 1995, Т.57, №4, с.580-584.
16) Avnir D., Farin D., Pfeifer P. Molecular fractal surfaces. Nature, 1984, v.308, №5959, p.261-263.
17) Vilgis T.A. A Flory theory of polymeric fractals - intersection, saturation and condensation. Physica A, 1988, v. 153, №2, p. 341-354.
18) Rammal R., Toulouse G. Random walks on fractal structures and percolation clusters. J. Phys. Lett. (Paris), 1983, v. 44, №1, p. L13-L22.
19) Немилов С.В. Термодинамика стеклообразного состояния и тепловая теорема Нернста. Физика и химия стекла, 1983, Т.15, №3, с.305-321.
20) Маламатов А.Х., Козлов Г.В., Микитаев М.А. Механизмы упрочнения полимерных нанокомпозитов. М., Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2006, 240с.
21) Новиков В.У., Козлов Г.В. Фрактальный анализ макромолекул. Успехи химии, 2000, Т. 69, №4, с. 378-399.
22) Новиков В.У., Козлов Г.В. Структура и свойства полимеров в рамках фрактального подхода. Успехи химии, 2000, Т. 69, №6, с.572-599.
23) Козлов Г.В., Новиков В.У. Синергетика и фрактальный анализ сетчатых полимеров М., Классика, 1998, 112 с.
24) Новиков В.У., Козлов Г.В. Анализ разрушения полимеров в рамках концепции фракталов. М., Изд-во МГОУ, 2001, 136с.
25) Алоев В.З., Козлов Г.В. Физика ориентационных явлений в полимерных материалах. Нальчик, Полиграфсервис и Т, 2002, 288с.
26) Новиков В.У., Козлов Г.В. Анализ структуры и свойств наполненных полимеров в рамках концепции фракталов (обзор). I. Полифрактальность структуры наполненных полимеров. Пласт. массы, 2004, №4, с.27-38.

27) Kozlov G.V., Novikov V.U., Zaikov G.E. Fractal analysis of structure and properties of the filled polymers. Journal of Balkan Tribological Association, 2004, v.10, №2, p. 125-199.
28) Козлов Г.В. Мультифрактальность структуры и пластичность полимерных композитов. Конструкции из композиционных материалов, 2005, №1, с.55-60.
29) Козлов Г.В., Яновский Ю.Г., Карнет Ю.Н. Обобщенная фрактальная модель процесса текучести аморфных стеклообразных полимеров. Механика композиционных материалов и конструкций, 2008, Т.14, №2, с.174-187.
30) Бартенев Г.М., Френкель С.Я. Физика полимеров. Л., Химия, 1990, 432с.
31) Эбелинг В. Образование структур при необратимых процессах. Введение в теорию диссипативных структур. М., Мир, 1979, 288с.
32) Козлов Г.В., Новиков В.У. Кластерная модель аморфного состояния полимеров. Успехи физических наук, 2001, Т.171, №7, с.717-764.
33) Kozlov G.V., Zaikov G.E. Structure of the Polymer Amorphous State. Utrecht-Boston, Brill Academic Publishers, 2004, 465 p.
34) Козлов Г.В., Овчаренко Е.Н., Микитаев А.К. Структура аморфного состояния полимеров. М., Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2009, 392с.
35) Смирнов Б.М. Физика фрактальных кластеров. М., Наука, 1991, 136с.
36) Иванова В.С., Баланкин А.С., Бунин И.Ж., Оксогоев А.А. Синергетика и фракталы в материаловедении. М., Наука, 1994, 383с.
37) Магомедов Г.М., Козлов Г.В. Синтез, структура и свойства сетчатых полимеров и нанокомпозитов на их основе. М., Академия Естествознания, 2010, 464с.
38) Magomedov G.M., Kozlov G.V., Zaikov G.E. Structure and Properties of Cross-Linked Polymers. Shawbury, A Smithers Group Company, 2011, 492p.
39) Family F. Fractal dimension and grand universality of critical phenomena. J. stat. Phys., 1984, v.36, №5/6, p. 881-896.

40) Фракталы в физике. Труды VI Международного симпозиума по фракталам в физике. Ред. Л. Пьетронеро, Э. Тозатти. М., Мир, 1988, 672с.
41) Hornbogen E. Fractals in microstructure of metals. Int. Mater. Res., 1989, v.34, №6, p. 277-296.
42) Sahimi M. McKarnin M., Nordahl T., Tirrell M. Transport and reaction on diffusion-limited aggregates. Phys. Rev. A, 1985, v. 32, №1, p. 590-595.
43) Song H.-H., Roe R.-J. Structural change accompanying volume change in amorphous polystyrene as studied by small and intermediate angle X-ray. Macromolecules, 1987, v. 20, №11, p. 2723-2732.
44) Сандитов Д.С., Козлов Г.В. Физика и химия стекла, 1995, Т.21, №6, с. 547-576.
45) Баланкин А.С., Изотов А.Д., Лазарев В.Б. Синергетика и фрактальная термомеханика неорганических материалов. I. Термомеханика мультифракталов. Неорганические материалы, 1993, Т.29, №4, с.451-457
46) Иванова В.С., Шанявский А.А. Количественная фрактография. Челябинск, Металлургия, 1988, 400с.
47) Садовский М.А., Писаренко В.Ф. Сейсмический процесс в блоковой среде. М., Наука, 1991, 96с.
48) Лазарев В.Б. Термодинамические аспекты неорганического материаловедения. В кн.: Исследования по неорганической химии и химической технологии. М., Наука, 1988, с. 225-246.
49) Баланкин А.С. Экстремальные технологии получения и обработки материалов путем управления самоорганизацией диссипативных структур. Новости науки и техники. Серия: Новые материалы, технология их производства и обработки. М., ВИНИТИ, 1991, №5, 66с.
50) Баланкин А.С., Колесников А.А. Механическое легирование. Новости науки и техники. Серия: Новые материалы, технология их производства и обработки. М., ВИНИТИ, 1991, №9, 45с.
51) Бернштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л., Химия, 1990, 256с.

52) Баланкин А.С., Бугримов А.Л., Козлов Г.В., Микитаев А.К., Сандитов Д.С. Фрактальная структура и физико-механические свойства аморфных стеклообразных полимеров. Доклады А.Н., 1992, Т.326, №3, с.463-466.
53) Баланкин А.С. Фрактальная динамика деформируемых сред. Письма в ЖТФ, 1991, Т.17, №6, с.84-89.
54) Chu B., Wu D., Phillips J.C. Fractal geometry in branched epoxy polymer kinetics. Macromolecules, 1987, v.20, №10, p. 2642-2644.
55) Edwards S.F., Vilgis T.A. The stress-strain relationship in polymer glasses. Polymer, 1987, v.28, №3, p.375-378.
56) Flory P.J. Molecular theory of rubber elasticity. Polymer J., 1985, v.17, №1, p. 375-378.
57) Баланкин А.С. Теория упругости фракталов и модели нелинейной упругости, высокоэластичности, разрушения материалов с мультифрактальной структурой. Доклады АН, 1992, Т.325, №3, с. 465-471.
58) Баланкин А.С., Бугримов А.Л. Фрактальная теория пластичности полимеров. Высокомолекулярные соединения. А, 1992, Т.34, №3, с.129-132.
59) Белошенко В.А., Козлов Г.В. Применение кластерной модели для описания процесса текучести эпоксидных полимеров. Механика композитных материалов, 1994, Т.30, №4, с. 451-454.
60) Козлов Г.В., Сердюк В.Д., Белошенко В.А. Фактор пластического стеснения и механические свойства полиэтилена высокой плотности при ударном погружении. Механика композитных материалов, 1994, Т.30, №5, с. 691-695.
61) Белоусов В.Н., Козлов Г.В., Микитаев А.К., Липатов Ю.С. Зацепления в стеклообразном состоянии линейных аморфных полимеров. Доклады АН СССР, 1990, Т.313, №3, с. 630-633.
62) Золотухин И.В., Калинин Ю.Е., Стогней О.В. Новые направления физического материаловедения. Воронеж, изд-во ВГУ, 2000, 360с.
63) Климонтович Ю.Л. Турбулентное движение и структура хаоса: новый подход к статистической теории открытых систем. М., Наука, 1990, 320с.

64) Хакен Г. Синергетика. Иерархия неустойчивости в самоорганизующих системах и устройствах. М., Мир, 1985, 411с.
65) Николис Г., Пригожин И. Познание сложного. М., Мир, 1990, 342с.
66) Гленсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. М., Мир, 1973, 280с.
67) Фолманис Г.Э. Самосборка наночастиц в свете особых свойств наномира. Труды международного междисциплинарного симпозиума «Фракталы и прикладная синергетика» ФиПС-03. М., Изд-во МГОУ, 2003, с.303-308.
68) Бучаченко А.Л. Нанохимия – прямой путь к высоким технологиям нового века. Успехи химии, 2003, Т.72, №5, с. 419-437.
69) Шевченко В.Я., Мадисон А.Е., Глушкова А.Б. Строение ультрадисперсных частиц – кентавров диоксида циркония. Физика и химия стекла, 2001, Т.27, №3, с.419-428.
70) Шевченко В.Я., Бальмаков М.Д. Частицы-кентавры как объекты наномира. Физика и химия стекла, 2002, Т.28, №6, с.631-636.
71) Кадомцев Б.Б. Динамика и информация. М., Редакция журнала «Успехи физических наук», 1999, 400с.
72) Пригожин И. Конец определенности. Время, хаос и новые законы природы. Ижевск, Редакция журнала «Регулярная и хаотическая динамика», 1999, 215с.
73) Кузеев И.Р., Самигуллин Г.Х., Куликов Д.В. Сложные системы в технике и природе. Уфа, Изд-во УГНТУ, 1997, 225с.
74) Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. М., Химия, 1977, 304с.
75) Микитаев А.К., Козлов Г.В., Заиков Г.Е. Полимерные нанокомпозиты: многообразие структурных форм и приложений. М., Наука, 2009, 278с.
76) Mikitaev A.K., Kozlov G.V., Zaikov G.E. Polymer Nanocomposites: Variety of Structural Forms and Applications. New York, Nova Science Publishers, Inc., 2008, 319p.
77) Кнунянц Н.Н., Ляпунова М.А., Маневич Л.И., Ошмян В.Г., Шаулов А.Ю. Моделирование влияния неидеальной адгезионной связи на упругие свойства дисперсно-наполненного

композита. Механика композитных материалов, 1986, Т.22, №2, с. 231-234.
78) Козлов Г.В., Яновский Ю.Г., Липатов Ю.С. Фрактальный анализ структуры и свойств межфазных слоев в дисперсно-наполненных полимерных композитах. Механика композиционных материалов и конструкций, 2002, Т.8, №1, с. 111-149.
79) Kozlov G.V., Lipatov Yu. S. Fractal and structural aspects of adhesion in particulate-filled polymer composites. Composite Interfaces, 2002, v.9, №6, p.509-527.
80) Kubat J., Rigdahl M., Welander M. Characterization of interfacial interactions in high density polyethylene filled with glass spheres using dynamic-mechanical analysis. J. Appl. Polymer Sci., 1990, v. 39, №5, p. 1527-1539.
81) Piggott M.R., Leidnez J.J. Appl. Polymer Sci., 1974, v.18, №7, p. 1619-1625.
82) Козлов Г.В., Яновский Ю.Г., Буря А.И., Афашагова З.Х. Структура и свойства дисперсно-наполненных нанокомпозитов фенилон/аэросил. Механика композиционных материалов и конструкций, 2007, Т. 13, №4, с. 479-492.
83) Козлов Г.В., Афашагова З.Х., Буря А.И., Липатов Ю.С. Наноадгезия и механизм усиления дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитов. Инженерная физика, 2008, №1, с. 47-50.
84) Kozlov G.V., Burya A.I., Yanovskii Yu. G., Zaikov G.E. Nanoadhesion effect in particulate-filled nanocomposites phenylone/aerosil. Journal of Balkan Tribological Association, 2008, v.14, №2, p.171-177.
85) Козлов Г.В., Афашагова З.Х., Заиков Г.Е. Термодинамическая модель эффекта наноадгезии для полимерных нанокомпозитов. Химическая физика и мезоскопия, 2008, Т.10, №2, с.181-185.
86) Козлов Г.В., Буря А.И., Липатов Ю.С. Влияние наноадгезии на термостойкость дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитов. Журнал функциональных материалов, 2007, Т.1, №12, с.456-451.
87) Козлов Г.В. Успехи физических наук, 2015, Т.185, №1,с. 35-64.

88) Холлидей Л., Робинсон Дж. Тепловое расширение полимерных композиционных материалов. В кн.: Промышленные полимерные композиционные материалы. Ред. Ричардсон М.М., Химия, 1980, с.241-283.
89) Tanaka K., Nagamura T. Polymer nano-adhesion promoted by enhanced surface mobility. Mater Intern. Conf on Polymer and Advanced Materials. Poly-MEX-2006. Huatulko, Mexico, November 5÷9, 2006, Ses.1, p. 51.
90) Андриевский Р.А. Наноматериалы: концепция и современные проблемы. Российский химический журнал, 2002, Т.46, №5, с. 50-56.
91) Wu S. Polymers Interface and Adhesion. New York, Dekker, 1982, 492 p.
92) Козлов Г.В., Буря А.И., Липатов Ю.С. Эффект наноадгезии в полимерных нанокомпозитах. Композитные материалы. Междунар. научн. - техн. сборн., 2007, Т.1, №1, с.3-7.
93) Lipatov Yu. S. Polymer Reinforcement. Toronto, Chemical Technology Publishers, 1995, 278 p.
94) Микитаев А.К., Козлов Г.В. Физика и механика материалов, 2014, Т. 21, №1, с.51-57.
95) Sato Y., Furukawa J. Rubber Chem. Tech., 1963, v. 36, №4, p. 1081-1096
96) Zare Y., Daraei A., Vatani M., Aghasafari P. Computational Mater. Sci., 2014, v. 81, №3, p. 612-616.
97) Zare Y., Intern. J. Adhesion and Adhesives, 2014, v. 54, №1, p. 67-71.
98) Schnell R., Stamm M., Creton C. Macromolecules, 1998, v. 31, №7, p. 2284-2292.
99) Jeong W., Kessler M.R. Chem. Mater., 2008,2008, v. 20, №22, p. 7060-7068.
100) Bikerman J.J. The Science of Adhesive Joints. New York – London, Academik Press, 1968, 350p.
101) Дерягин Б.В., Кротова Н.А., Смилга В.П. Адгезия твердых тел. М., Наука, 1973, 280с.
102) Зимон А.Д. Адгезия жидкостей и смачивание. М., Химия, 1974, 392с.
103) Берлин А.А., Басин В.Е. Основы адгезии полимеров. М., Химия, 1974, 392с.

104) Басин В.Е. Адгезионная прочность. М., Химия, 1981, 208с.
105) Wake W.C. Adhesion and the Formation of Adhesives. London – New York, Applied Science Publishers, 1982, 332p.
106) Вакула В.Л., Притыкин А.М. Физическая химия адгезии полимеров. М., Химия, 1984, 222с.
107) Kinloch A.I. Adhesion and Adhesives – Science and Technology. New York – London, Chapman and Hall, 1988, 440p.
108) Фрейдин А.С., Турусов Р.А. Свойства и расчет адгезионных соединений. М., Химия, 1990, 256с.
109) Талмуд Д.П., Бреслер С.Е. Поверхностные явления. М.-Л., Гостехтеоретиздат, 1934, 132с.
110) Козлов Г.В., Шустов Г.Б. Химическая технология, 2006, №1, с. 24-26.
111) Дерягин Б.В., Кротова Н.А. Адгезия. М., Изд-во АН СССР, 1949, 244с.
112) Москвитин Н.И. Склеивание полимеров. М., Лесная промышленность, 1968, 304с.
113) Фрейдин А.С. Прочность и долговечность клеевых соединений. М., Химия, 1971, 256с.
114) Мамбетов Д.М. Электрические явления при адгезионном и когезионном разрушении твердых тел. Фрунзе, Мектеп, 1973, 135с.
115) Воюцкий С.С. Аутогезия и адгезия полимеров. М., Ростехиздат, 1960, 244с.
116) Voyutskii S.S. Autohesion and Adhesion of High Polymers. New York, Interscience, 1963, 279 p.
117) Pfeifer P., Avnir D., Farin D. J.Stat. Phys., 1984, v.36, №5/6, p. 699-716.
118) Avnir D., Farin D., Pfeifer P. Y.Colloid. Interf. Sci., 1985, v. 103, №1, p. 112-123.
119) Hentschel H.G.E., Deutch J.M. Phys. Rev. A., 1984, v. 29, №12, p. 1609-1611.
120) Козлов Г.В., Липатов Ю.С. Доклады НАН Украины, 2002, №7, с. 147-152.
121) Sheng N., Boyce M.C., Parks D.M., Rutledge G.C., Abes J.I., Cohen R.E. Polymer, 2004, v. 45, №2, p. 487-506.
122) Dennis H.R., Hunter D. L., Cheng D., Kim S., White J.L., Cho J.W., Paul D.R. Polymer, 2001, v. 42, №24, p. 9513-9522.

123) Chang J.-H., Park K.D., Cho D., Yang H.S., Ihn K.J. Polymer Engng. Sci., 2001, v. 41, №9, p. 1514-1519.
124) Джангуразов Б.Ж., Козлов Г.В., Микитаев А.К. Конденсированные среды и межфазные границы, 2010, Т.12, №2, с. 119-122.
125) Hotta S., Paul D.R. Polymer, 2004, v. 45, №21, p. 7639-7654.
126) Козлов Г.В., Сандитов Д.С. Ангармонические эффекты и физико-механические свойства полимеров. Новосибирск, Наука, 1994, 261с.
127) Aharoni S.M. Macromolecules, 1983, v. 16, №9, p. 1722-1728.
128) Джангуразов Б.Ж., Козлов Г.В., Микитаев А.К. Нанотехнологии. Наука и производство, 2010, №2(7), с. 21-25.
129) Джангуразов Б.Ж., Козлов Г.В., Тураев Э.Р., Султонов Н.Ш., Микитаев А.К. Технология полимерных и композиционных материалов, 2010, №3, с. 42-45.
130) Будтов В.П. Физическая химия растворов полимеров. Спб., Химия, 1992, 384с.
131) Джангуразов Б.Ж., Козлов Г.В., Микитаев А.К. Структура и свойства нанокомпозитов полимер/органоглина. М., Изд-во РХТУ им. Д.И.Менделева, 2013, 316с.
132) Ranade A., Nayak K., Fairbrother D., D′Souza N.A. Polymer, 2005, v. 46, №21, p. 7323-7333.
133) Джангуразов Б.Ж., Козлов Г.В., Микитаев А.К. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2011, №7, с. 96-99.
134) Gianelli W., Ferrara G., Camino G., Pellegatti G., Rosenthal J., Trombini R.C. Polymer, 2005, v. 46, №21, p. 7037-7046.
135) Джангуразов Б.Ж., Козлов Г.В., Микитаев А.К. Нано- и микросистемна Я техника, 2010, №5, с. 22-24.

# ГЛАВА 3. ФРАКТАЛЬНЫЕ МОДЕЛИ АУТОГЕЗИИ АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ

## 3.1. Структурный анализ процесса аутогезии

Авторы [1-4] исследовали процесс аутогезии (сцепления поверхностей идентичного материала) для ряда полимеров и показали, что прочность на сдвиг $\tau_к$ контакта этих полимеров линейно зависит от разности температур стеклования и формирования аутогезионного контакта $(T_с - T_к)$ в логарифмических координатах. Как и следовало ожидать, увеличение $T_к$ (или снижение $(T_с - T_к)$) приводит к росту прочности контакта $\tau_к$ вследствие усиления самодиффузии макромолекул через границу раздела полимер-полимер. В работе [1-4] был предложен качественный анализ этого эффекта, основанный на предположении, что взаимодействия пары полимер-полимер вносят свой вклад в увеличение прочности контакта на границе раздела.

Однако, такой анализ не позволяет количественного описания указанного эффекта и, как следствие, прогнозирования прочности контакта. Этот недостаток можно устранить, применив методы фрактального анализа [5]. Как известно [6], в рамках этого анализа возможно строгое описание структуры макромолекулярного клубка с использованием трех размерностей: фрактальной (хаусдорфовой) размерности клубка $D_f$, его спектральной (фрактонной) размерности $d_s$ и размерности евклидова пространства $d$, в котором рассматривается макромолекулярный клубок [7]. Ниже такой анализ будет выполнен на примере аутогезии двух аморфных полимеров - полистирола (ПС) и полифениленоксида (ПФО) [24].

В работе [4] была получена линейная зависимость $\lg \tau_к(T_с - T_к)$ для ПС и ПФО, где величина $\tau_к$ снижается по мере роста $(T_с - T_к)$, т.е. уменьшения температуры формирования контакта $T_к$. Как отмечалось выше, такой эффект ожидался и он обусловлен ослаблением самодиффузии макромолекул на границе раздела полимер-полимер по мере снижения $T_к$. Однако, сам по себе процесс самодиффузии не определяет величину $\tau_к$, которая зависит от числа контактов макромолекулярных клубков разных образцов $N_к$, формируемых в процессе самодиффузии. Это означает, что величина $\tau_к$ будет определяться как структурой макромолекулярного клубка, так и структурой объемного полимера, поскольку указан-

ные структуры взаимосвязаны [8]. Отметим, что в рамках кластерной модели структуры аморфного состояния полимеров [9-11] относительная доля областей локального порядка (нанокластеров [12]) $\varphi_{\text{кл}}$, которая является параметром порядка указанной структуры в строгом физическом смысле этого термина [154], также является линейной функцией разности $(T_{\text{с}} - T)$, где $T$ - температура испытаний. Поэтому на рис. 3.1 приведена зависимость $\lg \tau_{\text{к}}$ от $\varphi_{\text{кл}}$, которая оказалась линейной и величина $\lg \tau_{\text{к}}$ снижается по мере роста $\varphi_{\text{кл}}$. Величина $\varphi_{\text{кл}}$ определена согласно следующему перколяционному соотношению [10]:

$$\varphi_{\text{кл}} = 0{,}03(T_{\text{с}} - T)^{0{,}55} \tag{3.1}$$

Такое поведение также ожидалось, поскольку нанокластеры представляют собой места контакта разных макромолекул одного и того же образца, сформированные до начала процесса аутогезии и эти места будут неизбежно препятствовать процессу самодиффузии макромолекулярных клубков. Отметим, что данные рис. 3.1 демонстрируют две зависимости $\lg \tau_{\text{к}}(\varphi_{\text{кл}})$ с разным наклоном для ПС и ПФО, что предполагает наличие, как минимум, еще одного параметра, влияющего на процесс самодиффузии. Поэтому рассмотрим более точную трактовку процесса аутогезии, использующую представление о формировании мест контакта макромолекулярных клубков на границе раздела полимер-полимер [14].

В рамках фрактального анализа число мест контакта макромолекулярных клубков $N_{\text{к}}$ можно определить согласно следующему соотношению [6]:

$$N_{\text{к}} \sim R_g^{D_{f1}+D_{f2}-d}, \tag{3.2}$$

где $R_g$ - радиус инерции макромолекулярного клубка, $D_{f_1}$ и $D_{f_2}$ - фрактальные размерности контактирующих клубков.

Поскольку здесь исследуется процесс аутогезии, т.е. процесс самодиффузии одного и того же полимера (пар ПС-ПС и ПФО-ПФО), то следует принять $D_{f1}$= $D_{f2}$=$D_f$ и тогда соотношение (3.2) принимает вид:

$$N_{\text{к}} \sim R_g^{2D_f-d}, \tag{3.3}$$

где $d = 3$.

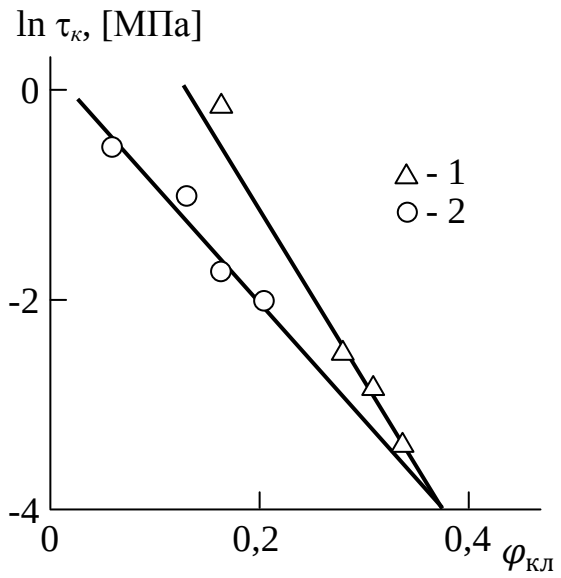



Рис. 3.1. Зависимость прочности аутогезии на сдвиг $\tau_к$ от относительной доли нанокластеров $\varphi_{кл}$ в логарифмических координатах для ПФО(1) и ПС(2) [14]

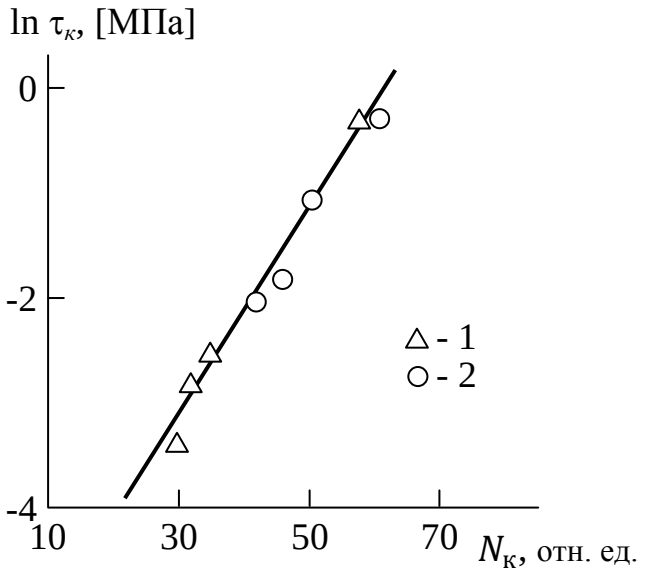



Рис. 3.2. Зависимость прочности аутогезионного контакта на сдвиг $\tau_к$ от числа макромолекулярных контактов $N_к$ в логарифмических координатах для ПФО (1) и ПС (2) [14]

Рассмотрим методы определения параметров $R_g$ и $D_f$. Фрактальная размерность структуры полимера в конденсированном состоянии $d_f$ может быть определена согласно уравнению [11]:

$$d_f = 3 - 6\left(\frac{\varphi_{\text{кл}}}{SC_\infty}\right)^{1/2}, \tag{3.4}$$

где $S$ - площадь поперечного сечения, макромолекулы, равная 54,8 Å$^2$ для ПС и 26,7 Å$^2$ для ПФО [156], $C_\infty$ - характеристическое отношение, которое является показателем статистической гибкости полимерной цепи [16] и равно 9,8 для ПС и 3,2 - для ПФО [17].

Соотношение между размерностями структуры $d_f$ и макромолекулярного клубка $D_f$ для рассматриваемых полимеров можно получить следующим образом. Как известно [61], величина $D_f$ определяется согласно уравнению:

$$D_f = \frac{d_s(d+2)}{d_s+2}, \tag{3.5}$$

где $d_s$ - спектральная (фрактонная) размерность макромолекулярного клубка, а размерность $d_f$ может быть рассчитана следующим образом [6]:

$$d_f = \frac{d_s(d+2)}{2}. \tag{3.6}$$

Для линейной цепи ПФО $d_s = 1{,}0$ [18], а для цепи ПС ситуация несколько более сложная. С одной стороны, ПС состоит из линейных макромолекул, а с другой - он имеет объемные боковые группы, что всегда выводит этот полимер за рамки общих для полимеров корреляций [11]. Поскольку величина $d_s$ варьируется от 1,0 для линейных полимерных цепей до 1,33 - для сильно разветвленных [18], то здесь для ПС была принята промежуточная величина $d_s = 1{,}13$ [14]. Затем можно получить следующие соотношения между $D_f$ и $d_f$ из сочетания уравнений (3.5) и (3.6) при указанных значениях $d_s$:

$$D_f = \frac{d_f}{1{,}565} \tag{3.7}$$

для ПС и

$$D_f = \frac{d_f}{1{,}50} \tag{3.8}$$

для ПФО.

Величина радиуса инерции $R_g$ макромолекулярного клубка в рамках фрактального анализа определяется следующим образом [6]:

$$R_g = N_{\text{ст}}^{1/D_f}, \tag{3.9}$$

где $N_{\text{ст}}$ - число статистических сегментов на одну макромолекулу.

В свою очередь, величина $N_{\text{ст}}$ определяется как отношение:

$$N_{\text{ст}} = \frac{M_w}{M_{\text{ст}}}, \tag{3.10}$$

где $M_w$ и $M_{\text{ст}}$ - молекулярные массы макромолекулы и статистического сегмента.

Длина статистического сегмента $l_{\text{ст}}$ определяется согласно уравнению (2.14), где $l_0$ - длина скелетной связи основной цепи, равная 0,154 нм для рассматриваемых полимеров [19].

Моделируя статистический сегмент как цилиндр, можно оценить его объем $V_{\text{ст}}$:

$$V_{\text{ст}} = l_{\text{ст}} S. \tag{3.11}$$

И наконец, можно рассчитать величину $M_{\text{ст}}$ согласно уравнению [20]:

$$M_{\text{ст}} = V_{\text{ст}} \rho N_A, \tag{3.12}$$

где $\rho$ - плотность полимера, принятая для ПС и ПФО равной 1200 кг/м$^3$ [11], $N_A$ - число Авогадро.

Оценки согласно уравнениям (3.9)÷(3.12) дают $R_g$ = 240 относительных единиц для ПС и 287 отн. ед. для ПФО. Принятие относительных единиц измерения $R_g$ обусловлено наличием знака пропорциональности в соотношениях (3.3) и (3.9). Далее расчет согласно соотношению (3.3) позволяет получить зависимости $\ln \tau_{\text{к}}(N_{\text{к}})$ для рассматриваемых полимеров. Указанные зависимости приведены на рис. 3.2, из которого следует, что теперь эта корреляция описывается единственной прямой, аналитически выражаемой следующим образом [14]:

$$\ln \tau_{\text{к}} = 0{,}10 N_{\text{к}} - 6. \tag{3.13}$$

Уравнение (3.13) демонстрирует, что в случае $D_f = 1{,}50$ (протекаемый клубок в трехмерном евклидовом пространстве,

$N_к = 1{,}0$) величина $\tau_к \approx 0{,}00274$ МПа, что примерно в 600 раз меньше наибольшей величины $\tau_к = 1{,}649$ МПа, полученной экстраполяцией. Эту величину $\tau_к$ следует считать нижней границей прочности аутогезионного контакта. Как известно [21], максимальная величина $d_f$ для реальных твердых тел составляет 2,95. Расчет согласно приведенной выше методике дает в этом случае $\tau_к = 2{,}23$ МПа для ПС и очень высокие значения $\tau_к$ (порядка нескольких сотен ГПа) для ПФО. Последняя величина качественно подтверждается экспериментально, поскольку при наименьших значениях ($T_с - T_к$) образец ПФО разрушается в объеме, а не в зоне контакта.

Следовательно, количественную корреляцию между прочностью на сдвиг аутогезионного соединения, температурой его формирования и молекулярными характеристиками полимера можно получить в рамках кластерной модели структуры аморфного состояния полимеров и фрактального анализа. Указанная прочность определяется числом макромолекулярных контактов, сформированных в процессе самодиффузии макромолекулярных клубков на границе раздела. Учет молекулярной структуры полимера позволяет получить общую корреляцию прочности аутогезионного соединения от числа указанных контактов.

В работе [4] была исследована аутогезия двух аморфных полимеров (ПС и ПФО) с целью решения вопроса: влияет ли взаимодействие между макромолекулами полимеров с очень различающими значениями температуры стеклования $T_с$ на развитие прочности их контакта. Было обнаружено, что при сравнимых разностях $T_с$ и температуры формирования аутогезионного соединения его прочность выше для ПФО по сравнению с ПС. Этот эффект был объяснен на качественном уровне в рамках молекулярных особенностей исследуемых полимеров. Ниже будет дана количественная модель аутогезии в рамках фрактального анализа на примере аутогезии ПС-ПС и ПФО-ПФО.

Как известно [22], в рамках фрактального анализа прочность на сдвиг $\tau_к$ аутогезионного соединения описывается следующим общим уравнением (см. уравнение (3.13)) [23]:

$$\ln \tau_к = A \ln N_к - B, \qquad (3.14)$$

где $A$ и $B$ - константы, которые могут варьироваться как функция природы полимера, температуры и специфических условий испытаний и т.д., $N_к$ - число контактов макромолекулярных клубков, которое можно определить согласно уравнениям (3.1)÷(3.4).

Значение радиуса инерции $R_g$ макромолекулярного клубка альтернативно можно определить следующим образом [24]:

$$R_g = l_0 \left(\frac{C_\infty M_w}{6m_0}\right)^{1/2}, \qquad (3.15)$$

где $m_0$ - мольная масса скелетной связи основной цепи ($m_0 = 52$ для ПС и $m_0 = 25$ для ПФО [24]).

Отметим важный методологический аспект. При расчете величины $R_g$ согласно уравнению (3.15) величина $C_\infty$ принималась переменной и рассчитывалась согласно следующей формуле (2.11)

Константы А и В в уравнении (3.14) были выбраны эмпирически и принимались равными $A = 2{,}15$и $B = 6{,}0$ для обоих рассматриваемых полимеров.

На рис. 3.3 приведено сравнение полученных экспериментально $\tau_к$ и рассчитанных согласно уравнению (3.14) $\tau_к^T$ при указанных выше условиях значений прочности аутогезионного соединения на сдвиг для ПС-ПС и ПФО-ПФО. Как можно видеть, получено достаточно хорошее соответствие теории и эксперимента. Обратим внимание на очень важный аспект указанных теоретических оценок. Из уравнения (3.14) следует, что величина $\tau_к$ зависит только от числа контактов макромолекулярных клубков $N_к$ для обоих рассматриваемых полимеров, а изложенная выше методика оценки $N_к$ предполагает, что этот параметр зависит только от молекулярных характеристик полимера, а именно, $M_w$, $C_\infty$, $m_0$, $l_0$ и $D_f$. Иначе говоря, эта методика не предусматривает зависимости $N_к$ и, следовательно, $\tau_к$ от каких-либо параметров, характеризующих межмолекулярное взаимодействие, зависимость $\tau_к$ от которых постулирована в работе [4]. Кроме того, изменение прочности на сдвиг $\tau_к$ аутогезионного соединения описывается одним общим уравнением для столь различающихся полимеров как ПС и ПФО.

Как известно [24], при $M_w > 12M_e$ (где $M_e$ - молекулярная масса участка цепи между макромолекулярными зацеплениями)

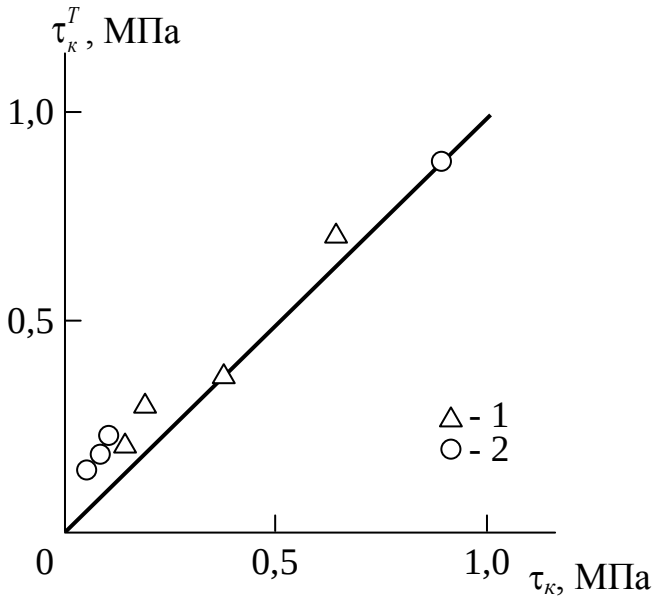



Рис. 3.3. Сравнение полученных экспериментально $\tau_к$ и рассчитанных согласно уравнению (3.14) $\tau_к^T$ значений прочности на сдвиг аутогезионного соединения для ПС (1) и ПФО (2). Прямая линия показывает соотношение 1:1 [23]

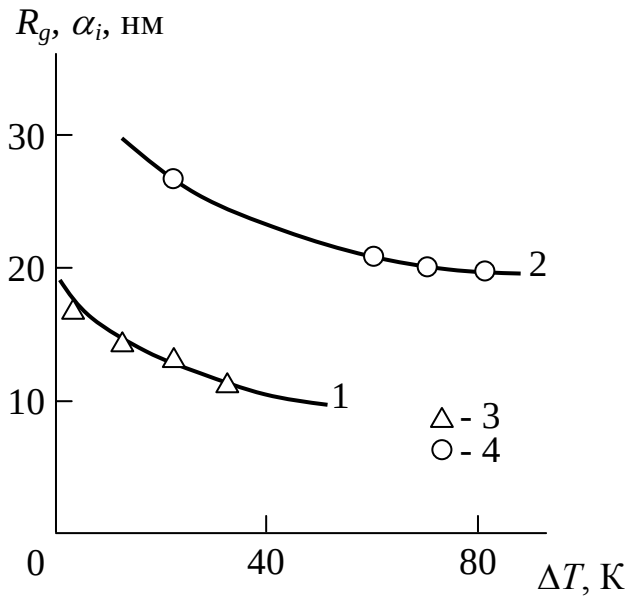



Рис. 3.4. Зависимости радиуса инерции макромолекулярного клубка $R_g(1,2)$ и ширины граничного слоя $\alpha_i$ (3,4) от разности температур стеклования и формирования аутогезионного соединения $\Delta T = T_c - T$ для ПС (1,3) и ПФО (2,4) [23]

толщину граничного слоя $\alpha_i$ в случае аутогезии можно определить согласно формуле:

$$\alpha_i = l_0 \left(\frac{12 C_\infty M_\mathrm{e}}{6 m_0}\right)^{1/2}. \qquad (3.16)$$

В случае рассматриваемых полимеров $M_\mathrm{e} = 18\,000$ для ПС [24] и $M_\mathrm{e} = 3\,620$ для ПФО [17], т.е. указанное выше условие $M_\mathrm{w} > 12 M_e$ выполняется и уравнение (3.15) может быть использовано для оценки величины $\alpha_i$. На рис. 3.4 приведено сравнение радиуса инерции $R_g$ макромолекулярного клубка, рассчитанного согласно уравнению (3.15), и толщины граничного слоя $\alpha_i$, рассчитанной согласно уравнению (3.16).

Как можно видеть, при используемой в настоящем эксперименте длительности формирования контакта $t = 10$ мин величина $\alpha_i$ достигает значения $R_g$ для обоих рассматриваемых полимеров. Отметим также, что уравнение (3.16) не предполагает зависимости $\alpha_i$ от продолжительности формирования контакта $t$, хотя зависимость $\tau_\mathrm{к}(t)$ существует [4]. Это обстоятельство предусматривает изменение структуры граничного слоя для адгезионного соединения при $t > 10$ мин.

В рамках термодинамического подхода можно оценить уровень взаимодействия сегментов ПС и ПФО в граничном слое с помощью параметра взаимодействия Флори-Хаггинса $\chi_{AB}$, определяемого с помощью следующего уравнения [24]:

$$\alpha_i = \frac{2b}{(\chi_{AB} \cdot \mathrm{c})^{1/2}}, \qquad (3.17)$$

где $b$ - длина сегмента Куна, с - константа, равная 6 в пределе $\alpha_i \ll R_\mathrm{g}$ и 9 в пределе $\alpha_i \gg R_\mathrm{g}$ [24]. Поскольку в рассматриваемом случае $\alpha_i \approx R_\mathrm{g}$ (см. рис. 3.4), то в дальнейшем было принято с = 7,5 [23].

На рис. 3.5 приведена зависимость $\chi_{AB}$ от $\Delta T = T_c - T$ для рассматриваемых полимеров. Как можно видеть, и для ПС, и для ПФО наблюдается снижение $\chi_{AB}$ по мере роста температуры формирования аутогезионного контакта $T$, что является общим эффектом [24]. Отметим, что значения $\chi_{AB}$ для ПС существенно выше соответствующих значений этого параметра для ПФО (при бо

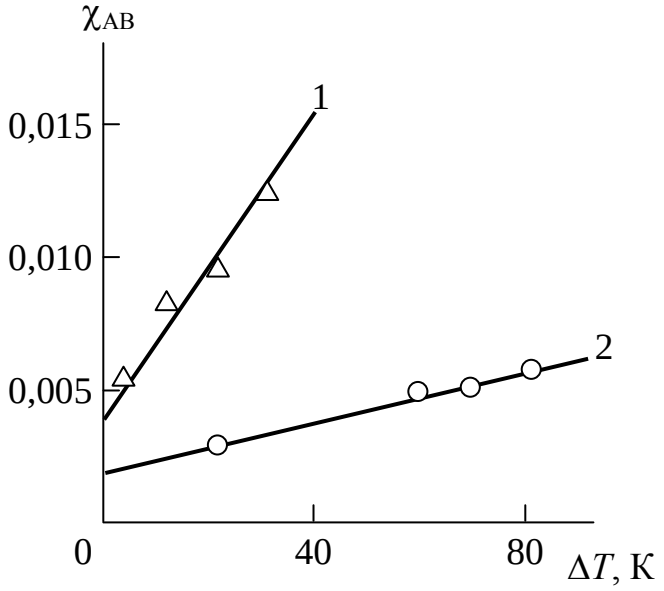



Рис. 3.5. Зависимости параметра взаимодействия Флори-Хаггинса $\chi_{AB}$ от разности температур стеклования и формирования аутогезионного контакта $\Delta T = T_c - T$ для ПС (1) и ПФО (2) [23].

лее высоких значениях $\tau_к$ для последнего), что также не согласуется с трактовкой, предложенной в работе [4].

Следовательно, выше выполнен анализ прочности на сдвиг аутогезионного соединения в рамках фрактальной модели. Показано, что прочность на сдвиг указанного соединения описывается одним общим уравнением для обоих исследуемых полимеров и определяется рядом молекулярных параметров (см. выше). Ширина граничной зоны аутогезии примерно равна радиусу инерции макромолекулярного клубка полимера. Оценки в рамках термодинамического подхода обнаружили, что параметр взаимодействия Флори-Хаггинса существенно выше для полистирола по сравнению с полифенилоксидом [23].

Выше было показано, что прочность на сдвиг $\tau_к$ аутогезионного соединения полимеров зависит от числа пересечений макромолекулярных клубков $N_к$. В то же время хорошо известно [24], что величина $\tau_к$ является функцией, плотности макромолекулярных зацеплений, формируемых в процессе взаимодиффузии макромолекулярных клубков в граничном слое. Это сравнение позволяет предположить, что величина $N_к$ характеризует плотность макромолекулярных зацеплений $\nu_e$. Исходя из этого предположения, ниже будет рассмотрено количественное соотношение между

параметрами $\nu_e$ и $N_к$ на примере аутогезии двух аморфных полимеров - ПС и ПФО [4].

Величину $N_к$ можно определить согласно изложенной выше методике, а фрактальная размерность макромолекулярного клубка $D_f$ для произвольной длительности формирования аутогезионного соединения $t$ рассчитывалась в рамках концепции аномальной (странной) диффузии [25], которая выделяет быстрые и медленные диффузионные процессы. В основу этой концепции положено следующее уравнение [25]:

$$\langle z^2(t)\rangle^{1/2} = D_{об} t^{\beta}, \tag{3.18}$$

где $\langle z^2(t)\rangle^{1/2}$ - среднеквадратичное смещение диффузионной частицы (размер области, посещаемой этой частицей), $D_{об}$ - обобщенный коэффициент диффузии, $\beta$ - показатель диффузии. Для классической (фиковской) диффузии $\beta = 1/2$ , для медленной диффузии $\beta < 1/2$, для быстрой - $\beta > 1/2$. Определение аномальной (странной) диффузии является условие $\beta \neq 1/2$.

Граничным структурным критерием для процессов медленной и быстрой диффузии является значение фрактальной размерности структуры полимера $d_f = 2{,}5$ [26, 27]. Поскольку для рассматриваемых здесь ПС и ПФО $d_f \geq 2{,}640$, то все протекающие в них процессы диффузии являются медленными [28]. Величина показателя $\beta$ связана с размерностью $d_f$ следующим уравнением [26]:

$$\beta = \frac{d - d_f}{2}. \tag{3.19}$$

Очевидно, в случае аутогезии величина $\langle z^2(t)\rangle^{1/2}$ будет равна толщине граничного слоя $\alpha_i$, определяемой согласно уравнению (3.16). Оценив величину $D_{об}$ согласно уравнению (3.18) при $t = 60$ с(при указанном значении $t$ завершается процесс формирования граничного слоя [2]), затем из этого же уравнения можно определить величину $\beta$ при
произвольном значении $t$ и далее согласно уравнениям (3.19) и (3.8) рассчитать соответствующую размерность $D_f$ [28].

И наконец, плотность сетки макромолекулярных зацеплений $\nu_e$ определяется следующим образом. Прочность аутогезионного

соединения на растяжение $\sigma_к$ рассчитывается согласно уравнению [11]:

$$\sigma_к = 1{,}4 \times 10^5 \left[\frac{\rho}{2M_e}\left(1 - \frac{2M_e}{M_n}\right)\right]^{5/6}, \text{МПа} \qquad (3.20)$$

где $\rho$ - плотность полимера, равная 1080 кг/м$^3$ для ПС и 1250 кг/м$^3$ для ПФО [29], $M_n$ - среднечисловая молекулярная масса.

Значения $\sigma_к$ и $\tau_к$ связаны между собой следующим простым соотношением [169]:

$$\sigma_к = \sqrt{3}\tau_к\,. \qquad (3.21)$$

Используя экспериментальные значения $\tau_к$ [4], из уравнения (3.20) и (3.21) можно определить молекулярную массу участка цепи между макромолекулярными зацеплениями $M_e$ и затем рассчитать параметр $\nu_e$ для граничного слоя аутогезионного соединения согласно формуле [11]:

$$\nu_e = \frac{\rho N_A}{M_e}, \qquad (3.22)$$

где $N_A$ - число Авогадро.

На рис. 3.6. приведена зависимость $\nu_e$ от $N_к^3$ для рассматриваемых полимеров. Кубическая зависимость $\nu_e$ от $N_к$ выбрана из следующих соображений: величина $\nu_e$ дается в единицах м$^{-3}$, т.е. на объем полимера, а размерность $N_к$ близка к линейной, т.е., дается приблизительно в единицах м. Как следует из данных рис. 3.6, соотношение между $\nu_e$ и $N_к^3$ аппроксимируется линейной корреляцией, проходящей через начало координат, и аналитически выражается следующим уравнением [28]:

$$\nu_e = 0{,}61 \cdot 10^{22} N_к^3, \text{м}^{-3}. \qquad (3.23)$$

Данные рис. 3.6. и уравнение (3.23) наглядно демонстрируют, что величина $N_к$ действительно является характеристикой макромолекулярных
зацеплений, формируемых в граничном слое аутогезионного соединения вследствие процессов взаимодиффузии макромолекулярных клубков.

Сочетание уравнений (3.20)÷(3.23) позволяет оценить прочность на сдвиг $\tau_к$ аутогезионного соединения согласно уравнению [28]:

$$\tau_к = 6{,}28 \cdot 10^{-5} N_к^{3{,}83}, \text{ МПа}. \qquad (3.24)$$

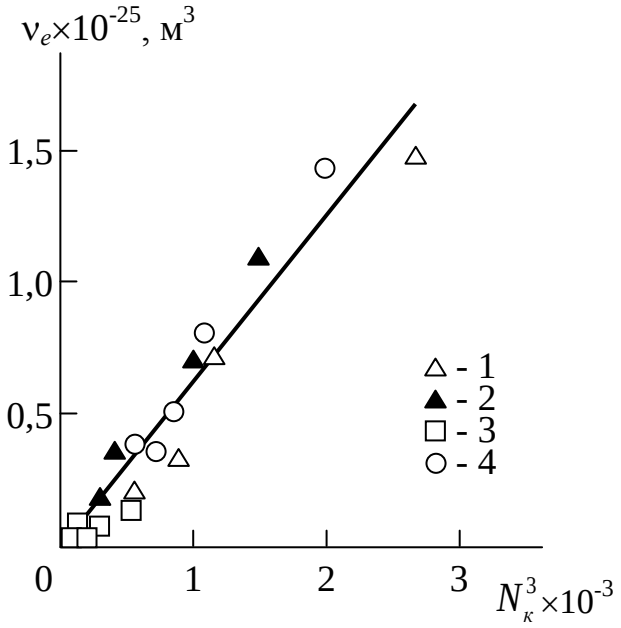



Рис. 3.6. Зависимость плотности сетки макромолекулярных зацеплений $\nu_e$ в граничном слое от числа макромолекулярных пересечений $N_к$ для аутогезионных соединений ПС-ПС (1,2) и ПФО-ПФО (3,4) при длительности формирования соединения 10 мин (1,3) и 24 час (2,4) [28]

На рис. 3.7 приведено сравнение полученных экспериментально $\tau_к$ и рассчитанных согласно уравнению (3.24) $\tau_к^T$ величин прочности на сдвиг для аутогезионных соединений ПС-ПС и ПФО-ПФО. Как можно видеть, несмотря на определенный разброс результатов, получено достаточно хорошее соответствие теории и эксперимента. Указанный разброс обусловлен целым рядом причин: сильной степенной зависимостью $\tau_к$ от $N_к$ в уравнении (3.24), приближенной оценкой ряда характеристик и т.п. Отметим важный аспект, непосредственно следующий из уравнений (3.23) и (3.24): прочность на сдвиг $\tau_к$ аутогезионного соединения определяется только плотностью сетки макромолекулярных зацеплений $\nu_e$ (или числом макромолекулярных пересечений $N_к$) и при $\nu_e = 0$ (или $N_к = 0$) в граничном слое величина $\tau_к$ также равна нулю.

Следовательно, представленные выше результаты подтверждают, что число макромолекулярных пересечений $N_к$ является отражением плотности сетки макромолекулярных зацеплений $\nu_e$ в одномерном пространстве. Это обстоятельство позволяет получить однозначную корреляцию между указанными параметрами. Прочность аутогезионного соединения на сдвиг является функцией только $\nu_e$ (или $N_к$) и при их нулевых значениях также равна нулю.

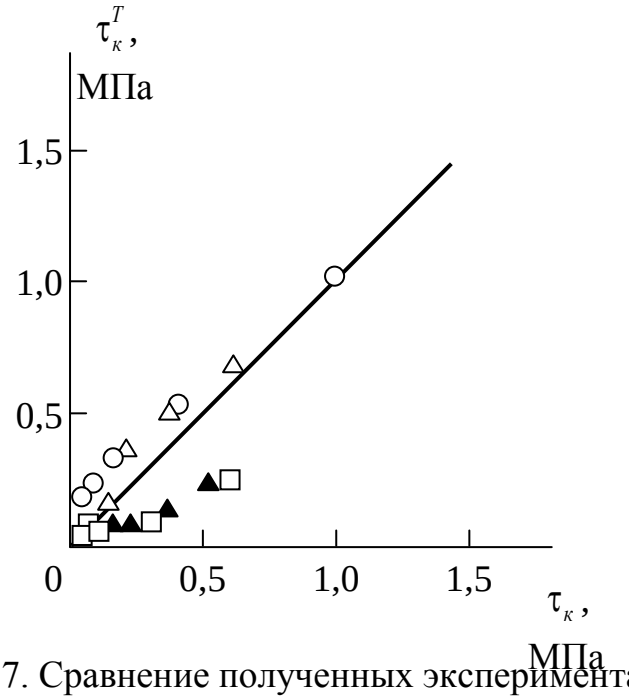



Рис. 3.7. Сравнение полученных экспериментально $\tau_к$ и рассчитанных согласно уравнению (3.26) $\tau_к^T$ значений прочности на сдвиг аутогезионных соединений ПС-ПС и ПФО-ПФО. Обозначения те же, что и на рис. 3.6. [28].

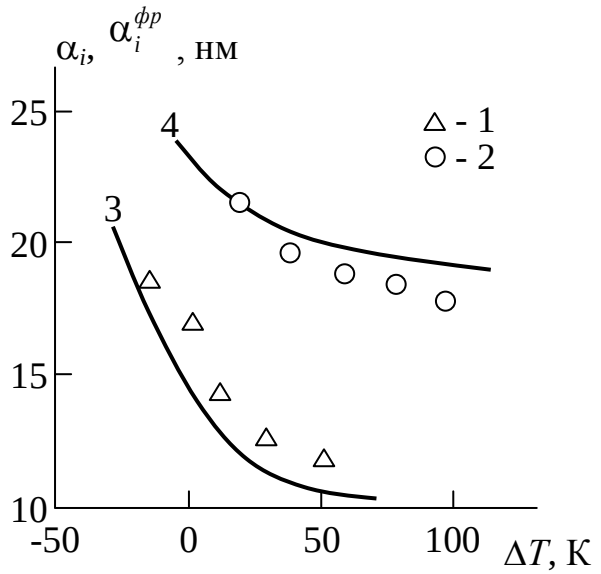



Рис. 3.8. Зависимости толщины граничного слоя $\alpha_i$ и $\alpha_i^{фр}$, рассчитанные согласно уравнениям (3.18) (1,2) и (3.27) (3,4), соответственно, от разности температур стеклования и формирования аутогезионного контакта $\Delta T = T_c - T$ для соединений ПС-ПС (1,3) и ПФО-ПФО (2,4) [38]

Как известно [24], в случае адгезии (аутогезии) аморфных полимеров толщина межфазного (граничного) слоя $\alpha_i$ является одним из основных показателей этого процесса, определяющим механические свойства адгезионного (аутогезионного) соединения. В настоящее время оценка величины $\alpha_i$ основана на использовании молекулярных характеристик полимеров, формирующих адгезионное соединение (см. уравнение (3.16)) [24]. Однако, оценку этого же параметра можно выполнить и в рамках фрактального анализа [31]. Фрактальный подход был успешно использован для определения толщины межфазного слоя в случае полимерных нанокомпозитов [32, 33] и микрокомпозитов разных классов [34-37]. Ниже будет выполнен сравнительный анализ оценки толщины межфазного слоя с использованием традиционного подхода [24] и фрактальной модели [31] на примере аутогезии двух аморфных полимеров - ПС и ПФО.

Выполнить теоретическую оценку толщины граничного слоя $\alpha_i$ в случае аутогезии полимеров в рамках традиционного подхода можно согласно уравнению (3.16). В рамках фрактального анализа граничный слой моделируется как результат взаимодействия двух фрактальных объектов (в рассматриваемом случае - макромолекулярных клубков, полимеров, формирующих аутогезионный контакт), для которого существует единственный линейный масштаб $l$,определяющий расстояние взаимопроникновения этих объектов [31]. Тогда следует принять толщину граничного слоя, определяемого в рамках фрактального анализа, $\alpha_i^{\text{фр}} = l$ и далее можно записать [31]:

$$\alpha_i^{\text{фр}} = a\left(\frac{R_g}{a}\right)^{2(d-D_f)/d}, \qquad (3.25)$$

где $a$ - нижний линейный масштаб фрактального поведения, $R_g$ - радиус инерции макромолекулярного клубка, $D_f$ - его размерность, $d$ - размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в нашем случае $d = 3$).

Для полимерных материалов величина $a$ принимается равной длине статистического сегмента $l_{\text{ст}}$ [32], которая определяется согласно уравнению (2.14). Для последующих оценок были выбраны следующие интервалы температур формирования аутогезионного контакта $T$: 323÷388K для ПС и 389÷469K для ПФО, обычно применяемые в испытаниях такого рода для указанных полимеров [4]. На рис. 3.8. приведено сравнение величин $\alpha_i$ и $\alpha_i^{\text{фр}}$, рассчитанных

согласно соотношениям (3.16) и (3.25), соответственно, для аутогезионных соединений ПС-ПС и ПФО-ПФО. Как можно видеть, между ними получено хорошее соответствие: среднее расхождение $\alpha_i$ и $\alpha_i^{\text{фр}}$ составляет 6,8% для ПС и 5,1% для ПФО. Поскольку в соотношении (3.25) первоначально был включен знак пропорциональности, то в работе [38] в указанном соотношении для преобразования его в уравнение использован эмпирически подобранный коэффициент, равный 1,60.

Как следует из вышеприведенного анализа, соотношение (3.25) отличается от уравнения (3.16) непринятием в расчет молекулярных показателей $M_e$ и $m_0$ и введением структурной характеристики - размерности $D_f$. Как известно [6], в рамках фрактального анализа величина $R_g$ также является функцией $D_f$ согласно соотношению (3.9). Корреляции, описываемые соотношениями (3.9) и (3.25), предполагают очень сильную (степенную) зависимость величины $\alpha_i^{\text{фр}}$ от структуры макромолекулярного клубка, характеризуемый ее размерностью $D_f$. Так, изменение $D_f$ от 1,60 до 1,80 при прочих равных условиях приводит к вариации величины $\alpha_i^{\text{фр}}$ в 2,5 раза. Для реализации такой же вариации $\alpha_i$ согласно уравнению (3.16) потребуется изменение $M_e$ в 6,25 раза, что практически перекрывает весь возможный диапазон изменения этого параметра для реальных полимеров [17].

Следовательно, выше предложен альтернативный вариант количественной оценки толщины граничного слоя, формируемого в процессе аутогезии аморфных полимеров, в рамках фрактального анализа. Оценки толщины указанного слоя в рамках традиционного подхода и фрактальной модели продемонстрировали хорошее соответствие. Фрактальный подход показал очень сильное влияние структуры макромолекулярного клубка, характеризуемой ее размерностью, на структуру (и, следовательно, свойства) аутогезионного соединения.

Как известно [4], прочность аутогезионного соединения зависит от взаимодействия между некоторыми группами полимеров и обычно трактуется в чисто химических терминах на качественном уровне [39, 40]. При этом не учитывается структура ни полимера в блоке, ни его элементов (например, макромолекулярного клубка). Выше было показано, что прочность аутогезионного соединения на сдвиг $\tau_{\text{к}}$ зависит от числа пересечений (контактов) $N_{\text{к}}$ макромолекулярных клубков на границе раздела полимер-

полимер. Это означает, что величина $\tau_к$ определяется структурой макромолекулярного клубка, которую в рамках фрактального анализа можно описать с помощью трех размерностей: фрактальной (хаусдорфовой) $D_f$, спектральной (фрактонной) $d_s$ и размерности евклидова пространства $d$, в котором рассматривается фрактал [7]. Как известно [18], размерность $d_s$ характеризует степень связности макромолекулярного клубка и варьируется от 1,0 для линейной цепи до 1,33 для сильно разветвленных (сшитых) макромолекул. В связи с этим возникает вопрос, как величина $d_s$ влияет на прочность аутогезионного соединения $\tau_к$ или, иначе говоря, какие полимеры предпочтительнее для формирования указанного соединения - линейные или разветвленные. Авторы работ [41, 42] выполнили теоретическое исследование этого эффекта в рамках фрактального анализа.

Как показано выше, величина $\tau_к$ в общем случае зависит от $N_к$ согласно уравнению (3.14). Сочетание уравнений (3.3) и (3.5) позволяет получить прямую зависимость $N_к$ и, следовательно, $\tau_к$ от спектральной размерности $d_s$ [41]:

$$N_к \sim R_g^{(d_s d+4d_s-2d)/(d_s+2)}, \tag{3.26}$$

что в наиболее распространенном случае трехмерного евклидова пространства ($d = 3$) дает еще более простое соотношение [41]:

$$N_к \sim R_g^{(7d_s-6)/(d_s+2)}. \tag{3.27}$$

Величина радиуса инерции $R_g$ макромолекулярного клубка связана с его фрактальной размерностью $D_f$ соотношением (аналог соотношения (3.9)) [6]:

$$R_g \sim N_{пол}^{1/D_f}, \tag{3.28}$$

где $N_{пол}$ - степень полимеризации, характеризующая молекулярную массу полимера.

Сочетание соотношений (3.5) и (3.28) при $d = 3$ дает зависимость $R_g$ только от $d_s$[41]:

$$R_g \sim N_{пол}^{(d_s+2)/Sd_s}. \tag{3.29}$$

При выборе величины $R_g$ возможны два варианта. Первый из них предполагает $N_{пол} = 2\,000$, расчет $R_g$ согласно соотношению (3.29) при $d_s = 1{,}33$ и в дальнейшем использование условия

$R_g = const$. Второй использует соотношение (3.29) при вариации $d_s$ в интервалах 1,0÷1,33 и $N_{пол} = 2\,000$ [41, 42].

На рис. 3.9 приведены зависимости $\tau_к$ от $d_s$ при двух условиях: $R_g = const = 44{,}7$ относительных единиц и $R_g = variant$ (расчет согласно соотношению (3.29) при $d_s = 1{,}0 \div 1{,}33$). Графики рис. 3.9 позволяет сделать два вывода. Во-первых, вариант оценки $R_g$ не оказывает существенного влияния на прочность аутогезионного соединения. Во-вторых, что наиболее важно, в интервале $d_s = 1{,}0 \div 1{,}20$ (слабо разветвленные полимерные цепи) зависимость $\tau_к$ от $d_s$ довольно слабая и абсолютные значения $\tau_к$ невелики, а при $d_s > 1.20$ начинается резкий рост $\tau_к$, которое в интервале $d_s = 1{,}20 \div 1{,}33$ увеличивается более чем на порядок. Следовательно данные рис. 3.9 предполагают, что сильно разветвленные полимерные цепи обеспечивают гораздо более высокий уровень аутогезии, чем слабо разветвленные [41, 42].

На рис. 3.10 приведены зависимости $\tau_к$ от $d_s$, рассчитанные согласно соотношениям (3.14), (3.26) и (3.29), для двух значений $N_{пол}$: 2 000 и 4 000. По существу это означает двукратное увеличение молекулярной массы полимера в последнем случае. Снова наблюдается незначительное различие $\tau_к$ для слабо разветвленных полимерных цепей ($d_s \leq 1{,}20$), но для сильно разветвленных макромолекул ($d_s = 1{,}33$) двукратное увеличение молекулярной массы приводит к увеличению $\tau_к$ в 6,3 раза [41].

Таким образом, выполненные выше теоретические оценки продемонстрировали, что невысокая степень разветвленности цепи ($d_s = 1{,}0 \div 1{,}20$) практически не оказывает влияния на уровень аутогезии и дает невысокие абсолютные значения прочности аутогезионного соединения. Однако, использование сильно разветвленных макромолекул ($d_s > 1{,}20$) может привести к увеличению указанной прочности на порядок. Существенное (в два раза) увеличение молекулярной массы может дать более чем шестикратный рост прочности аутогезии в случае сильно разветвленных полимеров. Отметим, что для реальных полимеров роль боковых ответвлений могут играть элементы цепи, обладающие сильными специфическими взаимодействиями (например, водородными) [4] или объемные боковые группы [41].

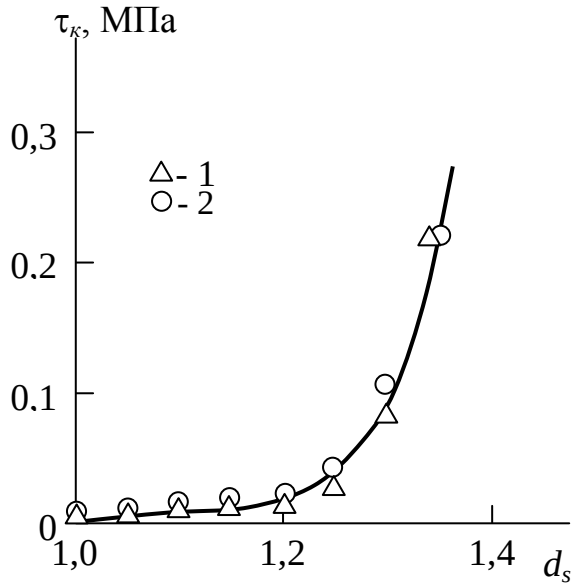



Рис. 3.9. Зависимость прочности аутогезионного соединения на сдвиг $\tau_к$ от спектральной размерности $d_s$ при $R_g = const$ (1) и расчете $R_g$ согласно соотношению (3.31) (2) [41]

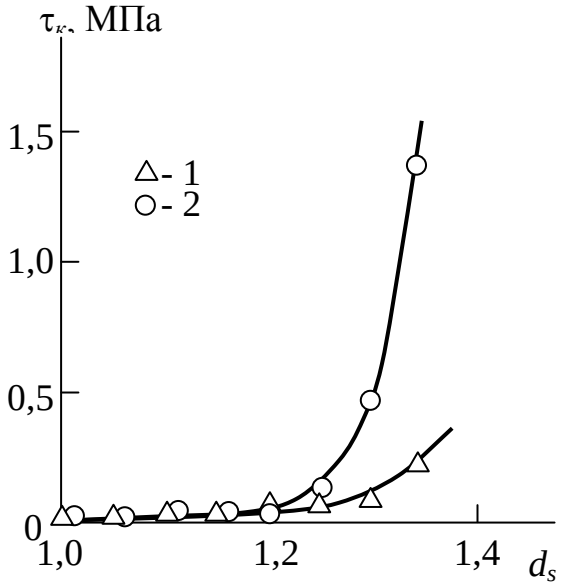



Рис. 3.10. Зависимости прочности аутогезионного соединения на сдвиг $\tau_к$ от спектральной размерности $d_s$ при $N_{пол} = 2\ 000$ (1) и 4 000 (2) [41]

Как известно [43], в полимерах при определенных критических значениях молекулярной массы $M_w$ формируется сетка макромолекулярных зацеплений, что приводит к резкому повышению их механических свойств. Аналогичный эффект следует ожидать и в случае аутогезии (сцепления) полимеров. Как показано в работе [44], прочность аутогезионного соединения на сдвиг $\tau_к$ для двухслойных пленок ПС увеличивается линейно по мере роста толщины межфазного слоя $l_{мф}$ в интервале ~3÷9 нм. Отметим, что указанные значения $l_{мф}$ меньше величины радиуса инерции $R_g$ макромолекулярного клубка ПС при использованной в работе [129] величине $M_w \approx 1{,}2 \cdot 10^5$. Указанную величину $R_g$ можно рассчитать согласно уравнению (3.15), которое при использованных выше параметрах дает величину $R_g = 9{,}8$ нм, что определяет условие $R_g > l_{мф}$. Следовательно, эволюция граничного слоя, которая заключается в увеличении его толщины $l_{мф}$, приводит к растущему участию макромолекулярного клубка в формировании указанного слоя и, следовательно, в образовании каркаса макромолекулярных зацеплений. Эту долю макромолекулярного клубка можно выразить отношением $(l_{мф}/R_g)\ R_g$ или просто $l_{мф}$. В рамках фрактального анализа число пересечений (контактов) $N_к$ макромолекулярных клубков в граничном слое можно выразить соотношением (3.2). Учитывая вышесказанное, величину $R_g$ в соотношении (3.2) следует заменить на $l_{мф}$ и, поскольку в случае аутогезии граничный слой формирует один и тот же полимер (в данном случае - ПС), то справедливо условие $D_{f1} = D_{f2} = D_f$. Тогда соотношение (3.2) (или (3.3)) принимает следующий вид [45]:

$$N_к \sim l_{мф}^{2D_f - d}. \tag{3.30}$$

На рис. 3.11 приведена зависимость $\tau_к(N_к)$ в двойных логарифмических координатах для случая аутогезии ПС [44]. Как и следовало ожидать из самых общих соображений, прочность аутогезионного соединения на сдвиг $\tau_к$ возрастает по мере увеличения числа пересечений (контактов) макромолекулярных клубков $N_к$ и эта корреляция аппроксимируется следующим образом [45]:

$$\ln \tau_к = \ln N_к - 4{,}4, \tag{3.31}$$

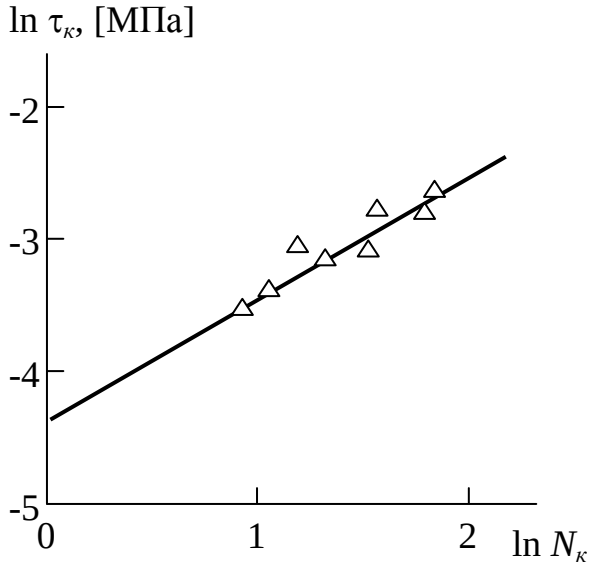



Рис. 3.11. Зависимость прочности аутогезионного соединения на сдвиг $\tau_к$ от числа пересечений (контактов) макромолекулярных клубков $N_к$, рассчитанного согласно соотношению (3.30), в двойных логарифмических координатах для ПС [45]

что полностью согласуется с уравнением (3.14) [23].

Из соотношений (3.2) и (3.30) следует, что $\ln N_к = 0$ достигается при $D_f = 1{,}5$. т.е. в случае протекаемых (проницаемых друг для друга) макромолекулярных клубков. В этом случае минимальная величина $\tau_к = 0{,}0123$ МПа определяется только взаимодействием сегментов полимера между собой (когезией). Максимальное значение $\tau_к = 0{,}141$ МПа при $l_{мф} = R_g$ отметим, что вклад сетки макромолекулярных зацеплений является определяющим для прочности аутогезионного соединения и в интервале $l_{мф} = (0{,}1 \div 1{,}0)R_g$ его относительная величина варьируется в пределах 63÷91%, тогда как доля когезии составляет 37÷9%. Такое соотношение является типичным для механических свойств полимеров вообще [11].

## 3.2. Зависимость прочности аутогезионного контакта от условий его формирования

Как известно [1-4, 46], основными факторами, определяющими прочность аутогезионного соединения, являются давление, температура и продолжительность его формирования. Влияние этих факторов в рамках предложенной выше структурной модели будет рассмотрено в настоящем разделе. Кроме того, также будет

рассмотрено влияние молекулярной подвижности и дана обобщенная трактовка влияния структуры макромолекулярного клубка на прочность аутогезионного соединения.

Известно [2], что влияние давления $P$ при формировании аутогезионного контакта аморфных полимеров имеет специфический характер. При небольших давлениях ($\leq 1$ МПа) его приложение не изменяет прочность указанного соединения, а при повышении P выше указанного предела наблюдается увеличение прочности аутогезии. Последний эффект связывают с усилением взаимодиффузии макромолекулярных клубков в граничном слое аутогезионного контакта, вызванным приложенным извне давлением [2]. Однако, такое объяснение носит качественный характер и основано на зависимости прочности на сдвиг $\tau_к$ аутогезионного соединения от длительности его формирования $t$ в степени 1/4, что типично для контролируемых диффузией процессов в теории рептации [47]. Поэтому ниже будет предложена количественная модель, объясняющая указанные выше специфические особенности зависимости $\tau_к(P)$. Эта модель использует представления фрактального анализа и будет проверена на примере аутогезии аморфного атактического ПС [2].

Здесь будут рассмотрены два варианта теоретического описания зависимости прочности на сдвиг $\tau_к$ аутогезионного соединения от прилагаемого при его формировании давления $P$. Первый вариант по своей сути является эмпирическим и использует уравнение (3.14). Как известно [2], формирование граничного слоя для ПС завершается за время порядка 60 с. Поэтому, чтобы учесть реальную длительность формирования аутогезионного соединения $t$ (t=30 мин в рассматриваемом случае), использована концепция аномальной (странной) диффузии [25], основным уравнением которой является соотношение (3.18).

Эмпирический подбор константы A при $B = const = 6.0$ и условии наилучшего соответствия теории (уравнения (3.14)) и эксперимента показал, что при давлении формирования аутогезионного соединения $P \leq 1.0$ МПа величина A не зависит от P и равна ~1,90, что и ожидалось [2]. При $P > 1{,}0$ МПа наблюдается линейный рост A по мере увеличения P (см. рис. 3.12), описываемый уравнением [48]:

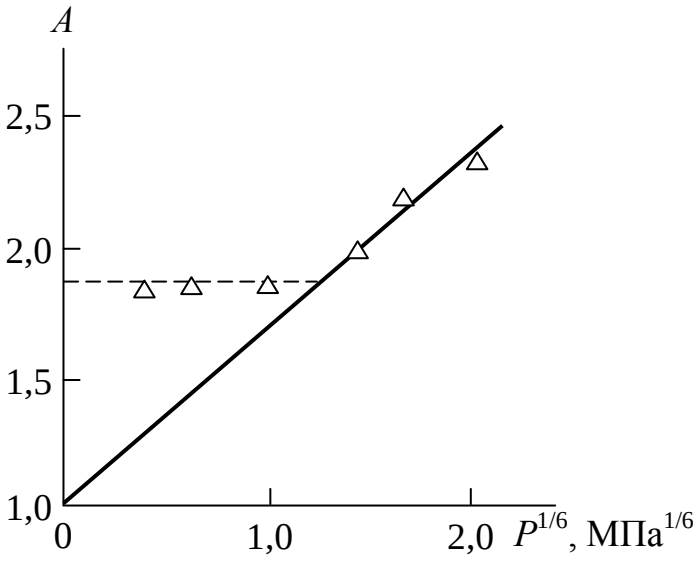



Рис. 3.12. Зависимость константы *A* от давление *P* формирования аутогезионного соединения ПС-ПС [48]

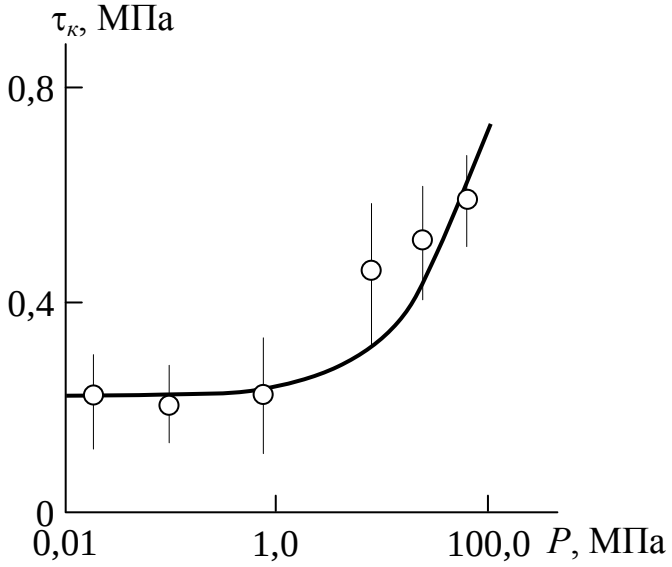



Рис. 3.13. Экспериментальная (точки) и рассчитанная согласно уравнению (3.14) (сплошная кривая) зависимости прочности на сдвиг $\tau_к$ аутогезионного соединения ПС-ПС от давления *P* его формирования. Указана стандартная погрешность экспериментального определения $\tau_к$ [48]

$$A = 1 + 0{,}70P^{1/6}, \tag{3.32}$$

из которого следует достаточно слабая зависимость А от Р (в степени 1/6).

На рис. 3.13 приведено сравнение экспериментальной $\tau_{\text{к}}(P)$ и рассчитанной согласно уравнению (3.14) и (3.32) $\tau_{\text{к}}^{T}(P)$ зависимостей прочности на сдвиг аутогезионного соединения ПС-ПС от давления его формирования Р. Как можно видеть, предложенный эмпирический подход дает достаточно хорошее соответствие с экспериментом (среднее расхождение $\tau_{\text{к}}$ и $\tau_{\text{к}}^{T}$ составляет 11,6%).

Второй вариант является более строгим в физическом смысле. Он использует следующее уравнение кинетической теории флуктуационного свободного объема [49]:

$$f_c = \exp\left(-\frac{E_h + PV_h}{kT}\right), \tag{3.33}$$

где $f_c$ - относительный флуктуационный свободный объем, $E_h$ - энергия активации образования свободного объема, $V_h$ - объем микрополости свободного объема, $k$ - постоянная Больцмана, $T$ - температура формирования аутогезионного соединения.

Величина $E_h$ в рамках указанной теории определяется следуюшим образом [50]:

$$E_h = kT_c \ln(1/f_c), \tag{3.34}$$

где $T_c$ - температура стеклования, равная 376 К для ПС, а величина $f_c$ при используемой в настоящей работе температуре $T = 353$ К равна 0,07 [51]:

В свою очередь, величина $V_h$ определена согласно уравнению [49]:

$$V_h = \frac{3(1 - 2\nu)kT_c}{f_c E}, \tag{3.35}$$

где $\nu$ - коэффициент Пуассона, $E$ - модуль упругости, равный 0,5 ГПа [11].

Коэффициент Пуассона $\nu$ связан с размерностью $d_f$ уравнением (2.12). Для оценки изменения $d_f$ (и, следовательно, $D_f$, см. уравнение (3.8)) использована формула [9]:

$$f_c = 2.6 \cdot 10^{-3}\left(\frac{d_f}{d - d_f}\right). \tag{3.36}$$

И наконец, для теоретической оценки прочности на сдвиг $\tau_к^T$ аутогезионного соединения использован следующий вариант уравнения (3.14) [52]:

$$\ln \tau_к = N_к - 16{,}6D_f + 20{,}5. \qquad (3.37)$$

Сравнение полученной экспериментально $\tau_к(P)$ и рассчитанной согласно уравнению (3.37) $\tau_к^T(P)$ зависимостей прочности на сдвиг аутогезионного соединения от давления его формирования показано на рис. 3.14. Как можно видеть, и второй вариант расчета зависимости $\tau_к^T(P)$ дает хорошее соответствие с экспериментом (среднее расхождение $\tau_к$ и $\tau_к^T$ составляет 15,3%).

Уравнение (3.37) ясно демонстрирует физический смысл влияния давления P на прочность аутогезионного соединения. По мере роста P в интервале 0,02÷80 МПа происходит уменьшение $D_f$ от 1,962 до 1,922, т.е., компактизация макромолекулярного клубка, что и следовало ожидать. Уменьшение $D_f$ приводит к усилению процесса взаимодиффузии макромолекулярных клубков, что выражается уменьшением абсолютной величины второго члена в правой части уравнения (3.37) и, как следствие, увеличением $\tau_к$. В то же время хорошее соответствие $\tau_к$ и $\tau_к^T$ может быть получено только при условии $N_к = const$, хотя уменьшение $d_f$ по мере роста $P$ приводит к снижению характеристического отношения $C_\infty$ согласно уравнению (3.16) и, как следствие, к снижению $R_g$ согласно уравнению (3.15), т.е., вновь-таки к компактизации макромолекулярного клубка. Уменьшение и $R_g$ и $D_f$ в конечном итоге приводит к снижению $N_к$ согласно соотношению (3.3). Изложенные соображения предполагают, что обусловленная прилагаемым давлением принудительная взаимодиффузия макромолекулярных клубков ПС в граничном слое с избытком компенсирует отрицательный эффект их компактизации.

Это предложение подтверждается повышением показателя аномальной диффузии $\beta$, рассчитанного согласно уравнению (3.19), по мере роста $P$ (рис. 3.15). Зависимость $\beta(P)$ по своей форме аналогична зависимостям $\tau_к(P)$ (см. рис. 3.13 и 3.14), что позволяет получить следующее эмпирическое уравнение [48]:

$$\tau_к = 10\beta, \text{МПа}. \qquad (3.38)$$

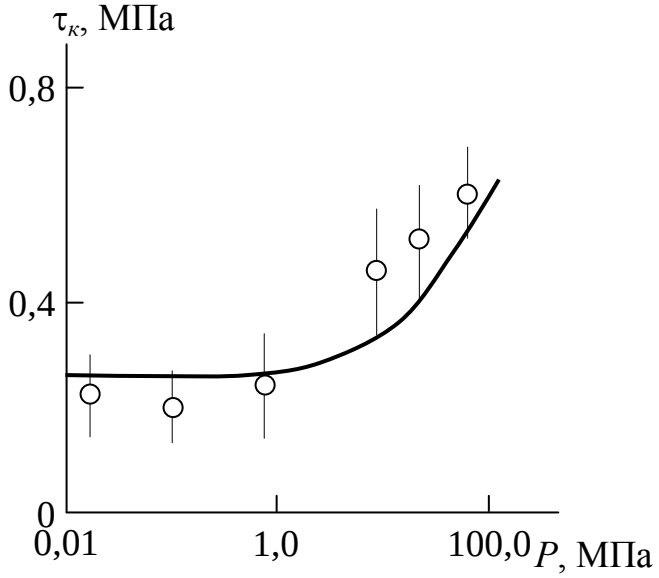



Рис. 3.14. Полученная экспериментально (точки) и рассчитанная согласно уравнению (3.37) (сплошная кривая) зависимости прочности на сдвиг $\tau_к$ аутогезионного соединения ПС-ПС от давления $P$ его формирования [175]

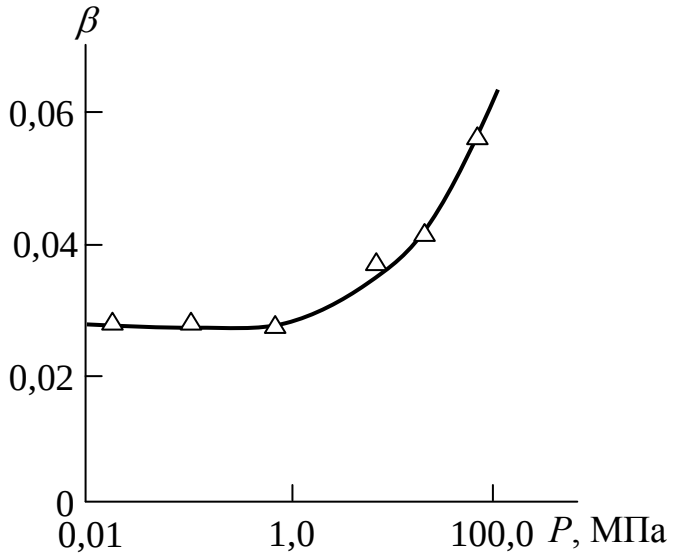



Рис. 3.15. Зависимость показателя аномальной диффузии $\beta$ от давления $P$ формирования аутогезионного соединения ПС-ПС [48]

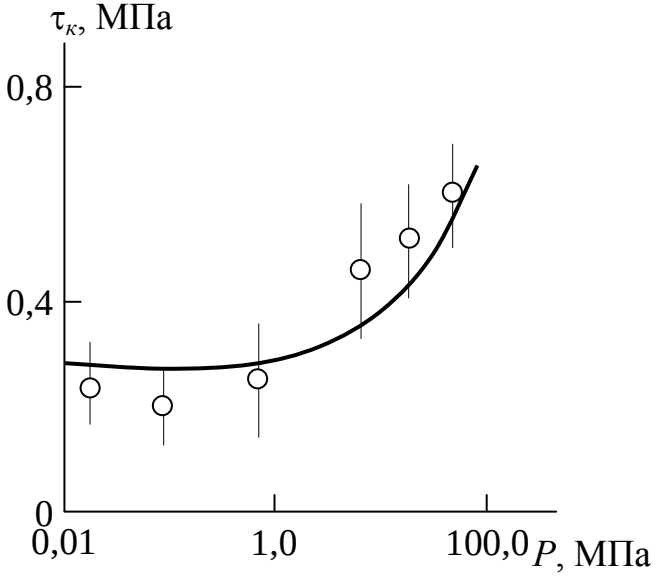



Рис. 3.16. Полученная экспериментально (точки) и рассчитанная согласно уравнению (3.38) (сплошная кривая) зависимости прочности на сдвиг $\tau_к$ аутогезионного соединения ПС-ПС от давления $P$ его формирования [48]

На рис. 3.16 приведено сравнение полученной экспериментально $\tau_к(P)$и рассчитанной согласно уравнению (3.38) $\tau_к^T(P)$ зависимостей прочности на сдвиг аутогезионного соединения от давления его формирования. Вновь получено хорошее соответствие теории и эксперимента (среднее расхождение $\tau_к$ и $\tau_к^T$ составляет 13%). Данные рис. 3.16 подтверждают корректность сделанного выше предложения относительно определяющего влияния процесса принудительной взаимодиффузии на прочность аутогезионного соединения.

Следовательно, выше рассмотрены два варианта теоретического описания зависимости на сдвиг аутогезионного соединения ПС-ПС от давления его формирования. Оба предложенных варианта достаточно хорошо описывают экспериментально полученную зависимость. Показано, что основной причиной увеличения прочности соединения по мере роста прилагаемого давления является принудительная взаимодиффузия макромолекулярных клубков в граничном слое аутогезионного соединения [48].

Аналогичная предложенной выше модель может быть использована для описания зависимости прочности на сдвиг $\tau_к$ аутогезионного соединения от температуры его формирования T [53-55]. На рис. 3.17 показана экспериментально полученная зависи-

мость $\tau_к(T)$ для аутогезионного соединения ПС-ПФО [53]. Авторы [3] объяснили указанную зависимость повышением уровня взаимодиффузии макромолекулярных клубков по мере роста $T$. Ниже для этой цели будет использовано уравнение (3.37), которое учитывает влияние двух основных факторов на величину $\tau_к$: параметр $N_к$ принимает во внимание формирование макромолекулярных зацеплений, а параметр $(-16{,}6\ D_f)$ учитывает ослабление взаимодиффузии по мере компактизации макромолекулярных клубков (роста $D_f$).

На рис. 3.17 приведено сравнение полученной экспериментально (точки) и рассчитанной согласно уравнению (3.37) (сплошная кривая) зависимостей $\tau_к(T)$ для аутогезионного соединения ПС-ПФО. При расчете зависимости $\tau_к(T)$ согласно уравнению (3.37) были сделаны два уточнения. Во-первых, в качестве радиуса инерции макромолекулярного клубка $R_g$ использовано среднее значение этого параметра для ПС и ПФО. Во-вторых, при $T = 386\ K$, т.е. выше температуры стеклования для ПС, при расчете $C_\infty$ согласно уравнению (3.17) использовано значение $d_f = 2{,}95$, т.е. максимально возможное для реальных твердых тел [21]. Как следует из данных рис. 3.17, получено хорошее соответствие зависимостей $\tau_к(T)$, полученной экспериментально [3] и рассчитанной согласно уравнению (3.37), что подтверждает корректность предложенной методики.

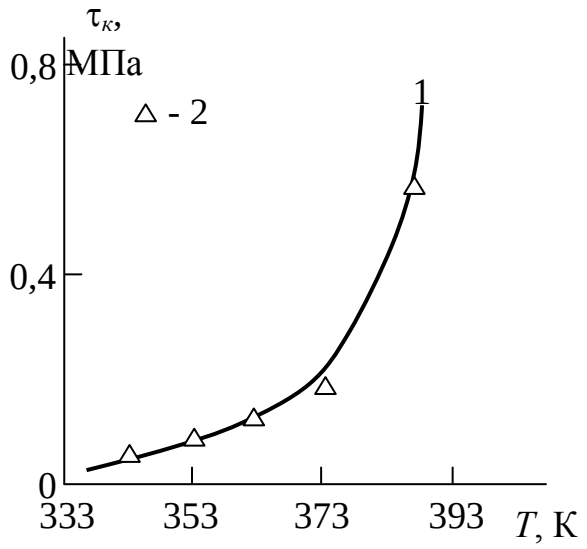



Рис. 3.17. Зависимости прочности на сдвиг $\tau_к$ аутогезионного контакта ПС-ПФО от температуры его формирования $T$. 1 - расчет согласно уравнению (3.37); 2 - экспериментальные данные [53]

Следовательно, исходя из результатов выполненного анализа, можно выделить ряд факторов, влияющих на величину $\tau_к$: температуры стеклования полимеров $T_c$ и формирования аутогезионного соединения T, молекулярные характеристики ($C_\infty$, S, $l_0$, $m_0$), определяющие как радиус инерции макромолекулярного клубка $R_g$ согласно уравнению (3.15), так и его структуру согласно уравнениям (3.4), (3.8), и молекулярная масса полимера $M_w$ [53].

Как показано выше, при контакте двух полимерных образцов происходит взаимодиффузия макромолекулярных клубков через границы раздела, вследствие чего формируются макромолекулярные зацепления, обеспечивающие определенную конечную прочность аутогезионного контакта. Увеличение температуры и длительности формирования такого соединения приводит к улучшению его механических свойств в случае совместимых полимеров [2]. Это наблюдение было объяснено реализацией двух эффектов в процессе формирования аутогезионного соединения: смачиванием поверхности одного полимера другими и взаимодиффузией макромолекулярных сегментов через границу раздела [2]. Как правило [1-4], взаимодиффузия через указанную границу описывается в рамках модели рептации полимерных цепей [47], поскольку величина прочности на сдвиг аутогезионного соединения пропорциональна длительности его формирования в степени одна четвертая. В основном такие модели носят качественный [1, 3, 24] или, в лучшем случае, полуколичественный [22] характер. Ниже будет предложена количественная структурная модель развития прочности аутогезионного соединения с привлечением представлений фрактального анализа на примере двух совместимых аморфных полимеров - ПС и ПФО [2].

При разработке указанной модели в качестве основного будет использовано уравнение (3.14), а влияние длительности формирования аутогезионного соединения t, которое изменяет структуру граничного слоя вследствие взаимодиффузии макромолекулярных клубков, на величину прочности на сдвиг аутогезионного соединения $\tau_к$ можно учесть в рамках концепции аномальной (странной) диффузии [25], основным уравнением которой является формула (3.18). Очевидно, что в случае аутогезии величина среднеквадратичного смещения диффундирующей частицы или размера области, посещаемой этой частицей, $\langle z^2(t)\rangle^{1/2}$ будет рав-

на толщине граничного слоя $\alpha_i$, которую можно определить согласно уравнению (3.16). В качестве величины $\alpha_i$ для контакта совместимых полимеров ПС и ПФО была принята средняя величин этого параметра $\alpha_i^{\text{ср}}$ для указанных полимеров ($\alpha_i^{\text{ср}} = 15{,}9$нм). Далее рассмотрим два варианта применения размерности $D_f$ макромолекулярного клубка в соотношении (3.2) для исследуемой пары полимеров ПС-ПФО: макромолекулярные клубки обоих контактирующих полимеров сохраняют свою индивидуальность в граничном слое и тогда показатель для $R_g$ в указанном соотношении равен $(D_{f1} + D_{f2} - d)$, или макромолекулярные клубки ПС и ПФО образуют вторичную структуру с размерностью $D_f$, определяемую следующим образом [31]:

$$D_f = \frac{d(2D_{f_1} - D_{f_2})}{d + 2(D_{f_1} - D_{f_2})}, \tag{3.39}$$

при условии $D_{f_1} \geq D_{f_2}$.

На рис. 3.18 приведено сравнение зависимостей теоретических величин $\tau_{\text{к}}^T$ (где показатель для $R_g$ в соотношении (3.2) равен $\left(2D_f - d\right)$ и $\left(D_{f_1} + D_{f_2} - d\right)$, соответственно) и экспериментальных значений $\tau_{\text{к}}$ прочности аутогезионного соединения на сдвиг от длительности формирования указанного соединения $t$ в степени 1/4. Расчет $\tau_{\text{к}}^T$ выполнен согласно уравнению (3.14) при $A = 2{,}15$ и $B = 6{,}0$ [56]. Как следует из данных рис. 3.18, лучшее соответствие с экспериментом дает вариант, где в качестве показателя в соотношении (3.2) использована величина $\left(D_{f_1} + D_{f_2} - d\right)$, т.е., макромолекулярные клубки ПС и ПФО сохраняют свою структурную индивидуальность в граничном слое аутогезионного соединения. Среднее расхождение $\tau_{\text{к}}$ и $\tau_{\text{к}}^T$ в этом случае составляет 15,7%, что сопоставимо со стандартным отклонением ±15% при экспериментальном определении $\tau_{\text{к}}$ [2]. Отметим следующее методологическое уточнение. Экспериментальные данные рис. 3.18 получены при температуре формирования соединения $T = 386K$, т.е. выше $T_c$ для ПС [2]. При $T > T_c$ структура полимера имеет максимально возможную для твердых тел размерность $d_f = 2{,}95$ [21] и тогда согласно уравнению (3.8) $D_f = 1{,}967$. В этом случае величина $C_\infty$, необходимая для определения радиуса инерции

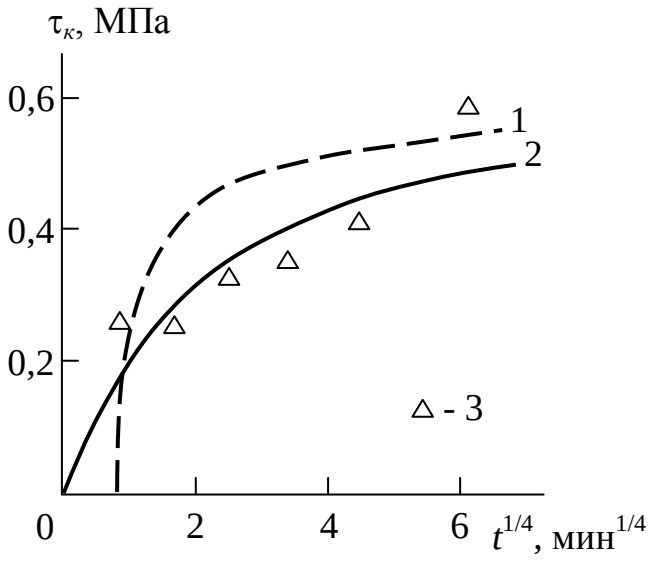



Рис. 3.18. Зависимости прочности аутогезионного контакта ПС-ПФО на сдвиг $\tau_к$ от длительности его формирования $t$ при температуре $T = 386\ K$: 1, 2 - расчет согласно уравнению (3.14) при использовании в соотношении (3.2) показателей $\left(2D_f - d\right)$(1) и $\left(D_{f_1} + D_{f_2} - d\right)$(2), 3 - экспериментальные данные [3]

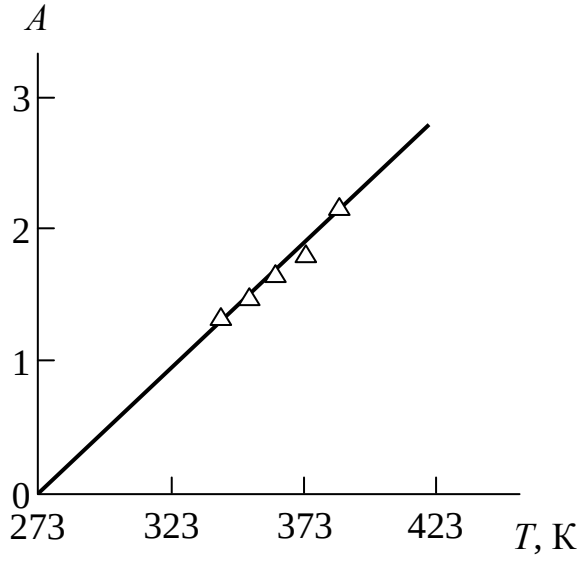



Рис. 3.19. Зависимость константы *A* в уравнении (3.14) от температуры формирования *T* аутогезионного соединения ПС-ПФО [56]

макромолекулярного клубка $R_g$ согласно уравнению (3.15), рассчитывалась согласно формуле (2.11), что для указанной температуры $T$ дает среднюю величину $R_g = 18{,}7$ нм.

Расчет прочности на сдвиг $\tau_к$ аутогезионного соединения при указанных выше значениях констант $A$ и $B$ согласно уравнению (3.14) не дал хорошего соответствия с экспериментом при условии $A = const$ в интервале $T = 343 \div 373\ K$, т.е. при $T < T_c$. Поэтому значения константы А в указанном уравнении были подобраны эмпирически таким образом, чтобы получить наилучшее соответствие с экспериментом при условии $B = const$. Оказалось, что величина А систематически уменьшается по мере снижения Т, что графически показано на рис. 3.19. Аналитически зависимость $A(T)$, приведенную на рис. 3.19, можно выразить следующим эмпирическим уравнением [56]:

$$A = 1{,}88\ \cdot 10^{-2}(T - 293K). \qquad (3.40)$$

Из уравнений (3.15) и (3.43) следует, что при Т=293К $\ln \tau_к = -6.0$ и $\tau_к = 0{,}0025$ МПа, что на порядок ниже значения $\tau_к$ при $T = 343K$ [2] и н два порядка ниже $\tau_к$, полученного при $T = 386K$ [3]. Эти оценки показывают, что формирование аутогезионного контакта будет протекать и при температурах ниже комнатной, но очень медленно. С учетом соотношения (3.40) уравнение (3.14) можно переписать следующим образом [56]:

$$\ln \tau_к = 1{,}88\ \cdot 10^{-2}(T - 293K) \ln N_к - 6{,}0. \qquad (3.41)$$

Сравнение экспериментальных $\tau_к(t^{1/4})$ и рассчитанных согласно уравнению (3.41) $\tau_к^T(t^{1/4})$ зависимостей прочности аутогезионного контакта на сдвиг от длительности его формирования t для пары ПС-ПФО в интервале $T = 343 \div 373K$ приведено на рис. 3.20. Как можно видеть, уравнение (3.41) дает результаты, согласующиеся с экспериментальными данными (среднее расхождение $\tau_к$ и $\tau_к^T$ составляет 15,6%).

И в заключение рассмотрим две особенности линейных зависимостей $\tau_к(t^{1/4})$, полученных в работах [1-3]: экстраполяцию этих зависимостей к конечным значениям $\tau_к$ при $t = 0$ и собственно линейность указанных графиков. Строго говоря, условие $t = 0$ означает отсутствие аутогезионного контакта и конечная прочность аутогезионного соединения при отсутствии контакта является своего рода физическим абсурдом. Этот эффект объясня-

ется смачиванием поверхностей полимера и быстрой взаимодиффузией макромолекулярных клубков на начальной стадии контакта. Тем не менее, смачивание при $t = 0$ также должно быть нулевым, а величины $\beta$, рассчитанные согласно уравнению (3.19), находятся в интервале 0,025÷0,198, т.е. как отмечалось выше, они характеризуют медленную, а не быструю, аномальную диффузию. Поэтому экстраполяция теоретической зависимости $\tau_{\text{к}}^{T}(t^{1/4})$ к $\tau_{\text{к}}^{T} = 0$ при $t = 0$представляется физически оправданной. Что касается линейности графиков $\tau_{\text{к}}(t^{1/4})$, то следует заметить, что увеличение $\tau_{\text{к}}$ по мере роста t обусловлено повышением плотности макромолекулярных зацеплений в граничном слое, которая ограничена сверху своей зависимостью от молекулярных характеристик полимера [11, 77]. Линейная зависимость $\tau_{\text{к}}(t^{1/4})$ таких ограничений не предусматривает. Поэтому тенденция выхода на плато зависимостей $\tau_{\text{к}}^{T}(t^{1/4})$, предполагаемая уравнениями (3.14) и (3.41) (см. рис. 3.18 и 3.20), представляется более обоснованной с точки зрения самых общих физических постулатов. Ограничение прочности аутогезионного соединения сверху показано также экспериментально [24].

Таким образом, предложена количественная структурная модель формирования прочности аутогезионного соединения, основанная на представлениях фрактального анализа. Оценки, выполненные в рамках этой модели, хорошо согласуются с экспериментальными данными для контактов совместимых аморфных полимеров ПС-ПФО, сформированных в достаточно широком интервале температур и длительности формирования указанных контактов. Рассмотрены общие физические доводы в пользу предложенной модели.

Аналогичный анализ с использованием уравнения (3.37) выполнен для аутогезионных соединений ПС-ПС и ПФО-ПФО [57]. Обобщенный коэффициент диффузии $D_{\text{об}}$ определяется при t=60с (именно такая величина t соответствует завершению формирования граничного слоя [2]) в относительных единицах согласно уравнению (3.18). Затем согласно этому же уравнению можно определить показатель $\beta$ для произвольного t и рассчитать размерности $d_f$ и $D_f$ структуры граничного слоя для этих условий из уравнений (3.19) и (3.8), соответственно. Отметим, что фрактальная размерность структуры граничного слоя $d_f$ увеличивается по мере роста t ($d_f = 2{,}866 \div 2{,}947$ для ПС и $d_f = 2{,}616 \div 2{,}818$ для

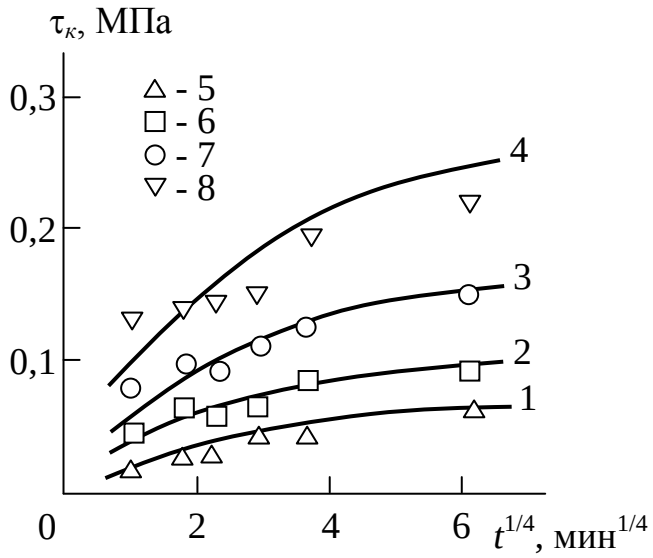



Рис. 3.20. Зависимости прочности на сдвиг $\tau_к$ аутогезионного соединения ПС-ПФО от длительности его формирования $t$ при температурах формирования Т: 343(1.5), 353(2.6), 363(3.7) и 373К(4.8). 1÷4 - расчет согласно уравнению (3.44); 5÷8 - экспериментальные данные [56]

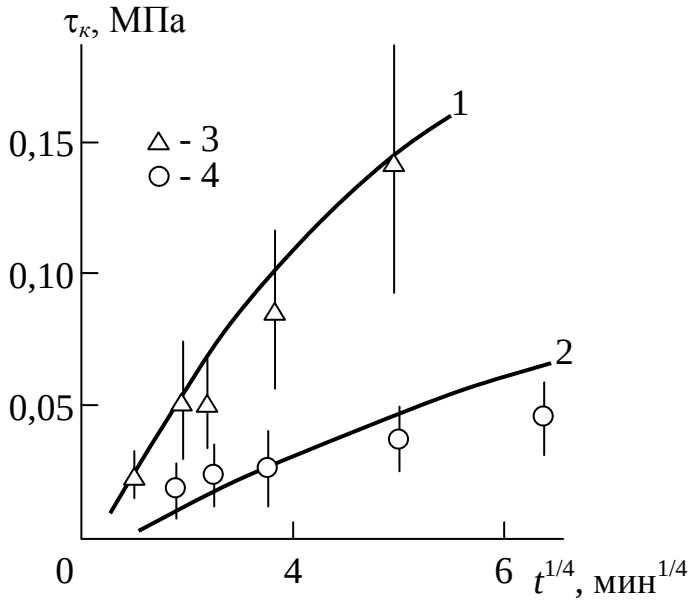



Рис. 3.21. Зависимости прочности на сдвиге $\tau_к$ аутогезионного соединения от длительности его формирования $t$ для ПС (1,3) и ПФО (2,4). 1,2 - расчет согласно уравнению (3.14); 3,4 - экспериментальные данные [57]

ПФО), что и следовало ожидать. Далее были рассчитаны теоретические значения прочности на сдвиг $\tau_к^T$ аутогезионного контакта согласно уравнению (3.14), сравнение которых с экспериментальными величинами этого параметра $\tau_к$ для ПС и ПФО [1] приведено на рис. 3.21. Как можно видеть, получено достаточно хорошее соответствие теории и эксперимента - хотя среднее расхождение $\tau_к$ и $\tau_к^T$ достаточно велико (~26%), но оно не превышает стандартного отклонения, полученного при экспериментальном определении $\tau_к$ (см. рис. 3.21).

Отметим, что предложенная модель, как и ранее, позволяет определить весь спектр факторов, влияющих на прочность аутогезионного соединения $\tau_к$: температуры стеклования $T_c$ и формирования аутогезионного соединения Т, длительность формирования указанного соединения $t$, молекулярные характеристики ($C_\infty$, $S$, $l_0$, $m_0$), определяющие радиус инерции макромолекулярного клубка $R_g$ согласно уравнению (3.15), его структуру согласно уравнениям (3.2) и (3.4), толщину граничного слоя $\alpha_i$ согласно уравнению (3.16), и молекулярная масса полимера $M_w$.

Следовательно, выше рассмотрена количественная структурная модель формирования прочности аутогезионного соединения полимеров, основанная на представлениях фрактального анализа. Оценки прочности на сдвиг указанного соединения для двух полимеров (ПС и ПФО) в ее рамках показали хорошее соответствие с экспериментом. Предложенная модель позволяет определить весь спектр факторов, контролирующих прочность аутогезионного соединения.

Рассмотрим зависимость прочности аутогезионного соединения от длительности его формирования в рамках фрактального анализа и концепции аномальной (странной) диффузии более подробно на примере аутогезии ПС-ПС. На рис. 3.4 приведено сравнение радиуса инерции макромолекулярного клубка $R_g$, рассчитанного согласно уравнению (3.15), и толщины граничного слоя $\alpha_i$, определенной согласно формуле (3.16). Как можно видеть, при длительности формирования соединения $t = 10$ мин величина $\alpha_i$ достигает значения $R_g$ в случае ПС. Отметим также, что уравнение (3.16) не предполагает зависимости $\alpha_i$ от продолжительности формирования аутогезионного соединения $t$ хотя зависимость $\tau_к(t)$ существует [1]. Это обстоятельство предусматривает изме-

нение структуры граничного слоя для аутогезионного соединения при $t > 10$ мин.

На рис. 3.22 приведено сравнение полученных экспериментально $\tau_к$ и рассчитанных согласно уравнению (3.14) $\tau_к^T$ при указанных выше условиях значений прочности на сдвиг аутогезионного соединения ПС-ПС. Как можно видеть, если для $t = 10$ мин наблюдается хорошее соответствие теории и эксперимента, то для $t = 24$ ч такое соответствие отсутствует - величины $\tau_к^T$ оказались существенно ниже полученных экспериментально $\tau_к$. Как отмечалось выше, этот эффект обусловлен изменением структуры пограничного слоя в силу протекающих в нем процессов диффузии макромолекулярных клубков. Рассмотрим указанные процессы в рамках концепции аномальной (странной) диффузии, используя для этой цели уравнение (3.18) [25].

Как и ранее, в случае аутогезии величину $\langle z^2(t)\rangle^{1/2}$ принимаем равной $\alpha_i$ и затем определяем обобщенный коэффициент диффузии $D_{об}$ при $t = 10$ мин в относительных единицах согласно уравнению (3.18). Согласно этому же уравнению можно определить показатель $\beta$ для $t = 24$ час и рассчитать фрактальную размерность $d_f$ структуры граничного слоя для этих условий из уравнения (3.19). На рис. 3.23 приведена зависимость обобщенного коэффициента диффузии $D_{об}$ от температуры формирования аутогезионного соединения Т для ПС. Как и следовало ожидать из самых общих соображений [25-27], наблюдается увеличение $D_{об}$ по мере роста Т.

Отметим, что полученные согласно уравнению (3.19) величины $d_f$ для $t = 24$ час оказались выше рассчитанных по уравнению (3.4) ($d_f = 2{,}931 \div 2{,}950$ и $d_f = 2{,}878 \div 2{,}914$, соответственно), что и следовало ожидать. Затем с использованием описанной выше методики (уравнений (3.8), (3.14), (3.19) и (3.29)) были рассчитаны значения прочности на сдвиг $\tau_к^T$ аутогезионного соединения, сравнение которых с соответствующими экспериментальными значениями $\tau_к$ приведено на рис. 3.22. Как можно видеть, учет изменения структуры граничного слоя аутогезионного соединения, обусловленного протеканием в нем процессов аномальной (странной) диффузии макромолекулярных клубков позволил существенно улучшить соответствие теории и эксперимен-

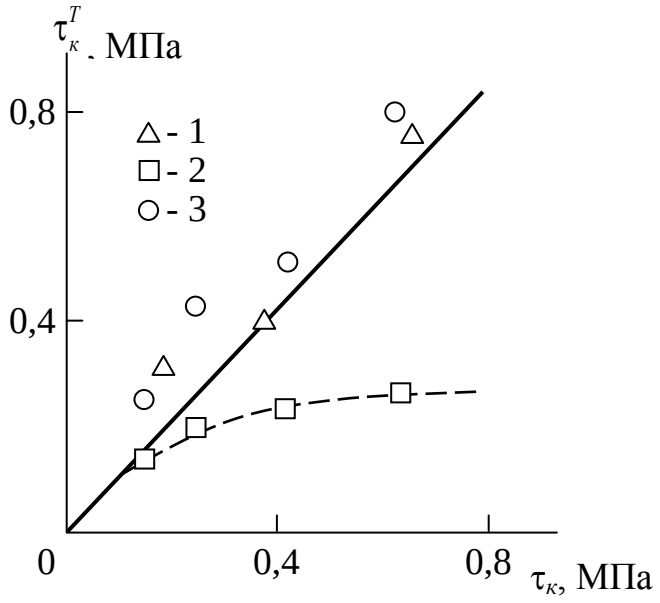



Рис. 3.22. Сравнение полученных экспериментально $\tau_к$ и рассчитанных согласно уравнению (3.14) $\tau_к^T$ значений прочности на сдвиг аутогезионного соединения для ПС. Длительность формирования соединения $t = 10$ мин (1) и 24 час (2,3). Расчет размерности $d_f$ согласно уравнениям (3.4) (1,2) и (3.19) (3) [58]

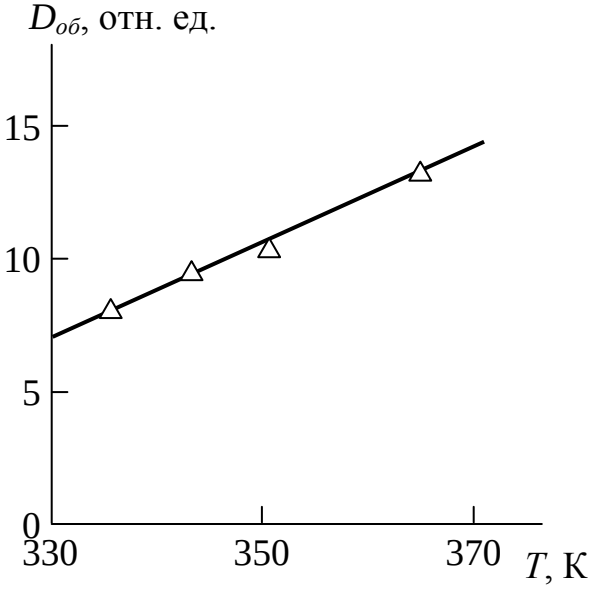



Рис. 3.23. Зависимость обобщенного коэффициента диффузии $D_{об}$ от температуры формирования аутогезионного соединения $T$ для ПС [58]

та. Но основным достоинством предложенной модели является ясная физическая картина причин временной зависимости прочности на сдвиге аутогезионного соединения [58]. Эта модель позволяет также достаточно точные оценки прочности аутогезионного соединения.

Для детального понимания процессов аутогезии необходимо знать точные количественные соотношения между структурными и молекулярными характеристиками полимера и механическими свойствами аутогезионного соединения. Попытки получить подобные соотношения предпринимались неоднократно [59]. Однако, такие попытки, как правило, носят качественный характер [1-4, 24], что не дает полного представления о процессах, протекающих в ходе формирования аутогезионного соединения и тем более не дает возможность прогнозирования механических свойств указанных соединений. Поэтому ниже будет предложена теоретическая структурная модель процесса аутогезии, использующая представления фрактального анализа и позволяющая предсказание оптимальной структуры полимеры для формирования аутогезионного соединения с желаемой прочностью.

Как показано выше, прочность на сдвиг $\tau_к$ аутогезионного соединения зависит от числа пересечений (контактов) макромолекулярных клубков $N_к$ в граничном слое полимер-полимер. Эта зависимость аналитически выражается уравнением (3.14). Основным недостатком указанного уравнения является наличие в нем двух констант $A$ и $B$, определяемых только эмпирически. Поэтому представляет интерес поиск другого типа соотношения между $\tau_к$ и $N_к$, не имеющего указанного недостатка.

На рис. 3.24 приведены зависимости $\tau_к(N_к)$ в логарифмических координатах для ПФО при двух значениях длительности формирования аутогезионного соединения t: 10 мин и 24 час. Как можно видеть, эти зависимости имеют одинаковый наклон и различаются только смещением по оси $N_к$. Аналогичные зависимости были получены для ПС. Это обстоятельство позволяет записать аналитическую корреляцию между $\tau_к$ и $N_к$ в следующей форме [186]:

$$\ln \tau_к = (N_к - c) - 4{,}4\ , \qquad (3.42)$$

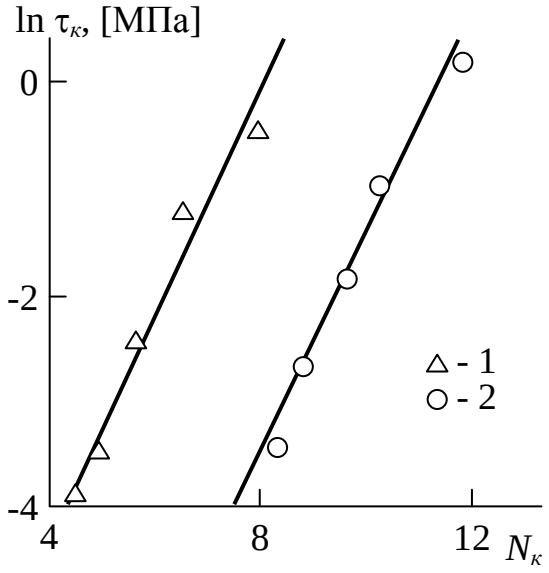



Рис. 3.24. Зависимости прочности на сдвиг $\tau_к$ аутогезионного соединения от числа макромолекулярных контактов $N_к$ в логарифмических координатах для ПФО при продолжительности формирования указанного соединения 10 мин (1) и 24 час (2) [60]

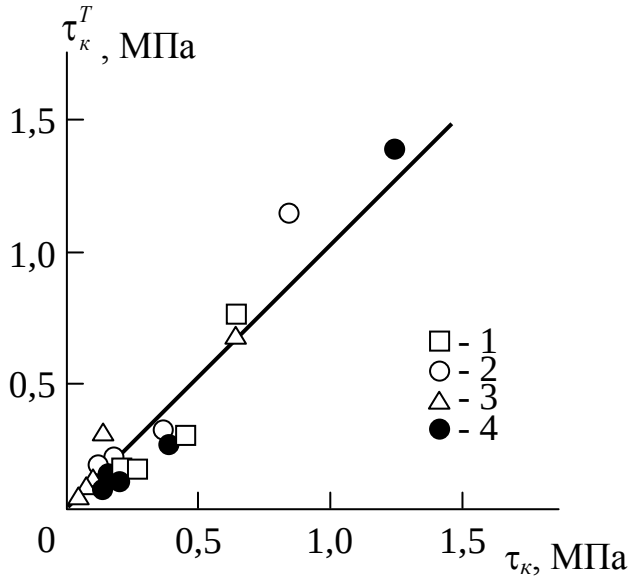



Рис. 3.25. Сравнение полученных экспериментально $\tau_к$ и рассчитанных согласно уравнению (3.42) $\tau_к^T$ значений прочности на сдвиг аутогезионного соединения для ПС (1, 2) и ПФО (3, 4) при продолжительности формирования этого соединения 10 мин (1, 3) и 24 час (2, 4) [60]

где $c$ - константа, которая зависит от условий получения аутогезионного соединения и для рассматриваемых полимеров варьируется в пределах 4,0÷7,8 [60].

На рис. 3.25 приведено сравнение рассчитанных согласно уравнению (3.42) $\tau_{\text{к}}^{T}$ и определенных экспериментально $\tau_{\text{к}}$ значений прочности на сдвиг аутогезионных соединений ПС-ПС и ПФО-ПФО при $t = 10$мин и 24 час. Как можно видеть, это уравнение достаточно описывает изменение $\tau_{\text{к}}$ по мере вариации как температуры, так и продолжительности формирования аутогезионного соединения. Тем не менее, уравнение (3.42) также обладает указанным выше недостатком, а именно, эмпирически подбираемой для каждого случая константой $c$. Поэтому рассмотрим возможность оценки константы $c$ в рамках структурных или молекулярных характеристик полимера.

Было замечено, что величина с повышается по мере увеличения среднего значения фрактальной размерности макромолекулярного клубка $D_f^{\text{ср}}$ для каждой серии ПС или ПФО, различающейся длительностью формирования аутогезионного соединения. На рис. 3.26 приведена зависимость константы с от $D_f^{\text{ср}}$ для четырех серий ПС и ПФО. Эта зависимость достаточно хорошо аппроксимируется линейной корреляцией аналитически выражаемой следующим образом [60]:

$$c = 16{,}6(D_f^{\text{ср}} - 1{,}50). \qquad (3.43)$$

Подстановка уравнения (3.43) в соотношении (3.3) дает следующее выражение, не содержащее переменных эмпирических констант [186]:

$$\ln \tau_{\text{к}} = R_g^{2D_f - 3} - 16{,}6 D_f^{\text{ср}} + 20{,}5. \qquad (3.44)$$

Уравнение (3.44) совместно с формулами (3.1), (3.3), (3.4), (3.8), (3.15) и (2.11) демонстрирует, что прочность аутогезионного соединения на сдвиг $\tau_{\text{к}}$ определяется следующими параметрами: температурами стеклования $T_c$ и формирования аутогезионного соединения $T$, молекулярной массой полимера $M_w$ и его молекулярными характеристиками $C_\infty$, $S$, $l_0$ и $m_0$, как уже отмечалось выше. Укажем, что изменение структуры макромолекулярного клубка, характеризуемой размерностью $D_f$, приводит к его двоякому влиянию на величину $\tau_{\text{к}}$: с одной стороны, увеличение $D_f$

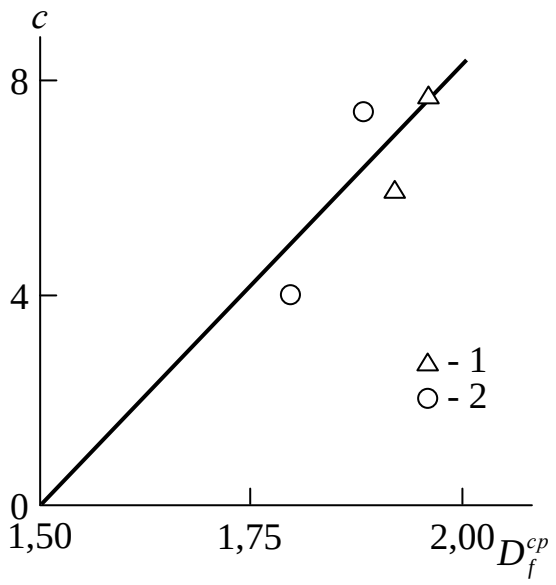



Рис. 3.26. Зависимости константы $c$ в уравнении (3.42) от средней размерности макромолекулярного клубка $D_f^{\text{ср}}$ для ПС (1) и ПФО (2) [60]

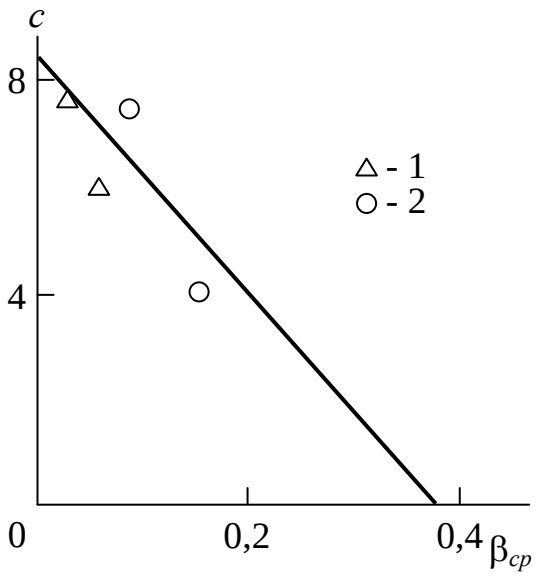



Рис. 3.27. Зависимость константы с в уравнении (3.42) от средней величины показателя $\beta_{\text{ср}}$ для ПС (1) и ПФО (2) [60]

согласно уравнениям (3.2) и (3.3) повышает величину $N_к$ и, следовательно, $\tau_к$ согласно уравнениям (3.42) и (3.44), а с другой - согласно этому же уравнению (3.44) повышение $D_f$ снижает $\tau_к$ из-за наличия слагаемого $-16{,}6\,D_f^{ср}$ в нем влияние первого из указанных факторов превалировать, поскольку в первом слагаемом уравнения (3.44) величина $D_f$ является показателем степени, тогда как второй фактор является слагаемым и степень воздействия $D_f^{ср}$ на уменьшение $\tau_к$ будет существенно слабее, чем при повышении $\tau_к$ слагаемым $R_g^{2D_f-3}$, изменяющимся по степенному закону. Отметим также, что увеличение $D_f$ означает повышение $d_f$ согласно уравнениям (3.8) и (3.9), рост $C_\infty$ согласно формуле (2.11) и увеличение $R_g$ согласно уравнению (3.15) при $M_w = const$ для одного и того же полимера, т.е. еще большее увеличение $R_g^{2D_f-3}$, приводящие к росту $\tau_к$.

Рассмотрим физическую природу указанных факторов. Увеличение $N_к$ пропорционально повышению плотности каркаса макромолекулярных зацеплений, что приводит к росту $\tau_к$ [1, 4, 24]. Можно предположить, что слагаемое $-16{,}6\,D_f^{ср}$ в уравнении (3.44) характеризует влияние структуры макромолекулярного клубка на процессы диффузии этих клубков в граничном слое - чем выше величина $D_f^{ср}$, тем компактнее макромолекулярные клубки и тем сильнее затруднена их диффузия (взаимопроникновение). Проверить это предположение можно следующим образом. Как известно [26, 27], в настоящее время общепринято деление диффузионных процессов на медленные и быстрые. В основу такого деления положена величина показателя β в уравнении (3.18): для классического случая (фиковская диффузия) $\beta = 1/2$, для медленной диффузии β<1/2 и для быстрой β>1/2. В свою очередь, показатель β зависит от структурного состояния полимера согласно уравнению (3.19).

На рис. 3.27 приведена зависимость константы с в уравнении (3.42) от средней величины показателя β ($\beta_{ср}$) для каждой серии полимеров ПС и ПФО (при $t = 10$ мин и 24 час). Как можно видеть, повышение $\beta_{ср}$, т.е. интенсификация диффузионных процессов, приводит к примерно линейному спаду константы с или повы

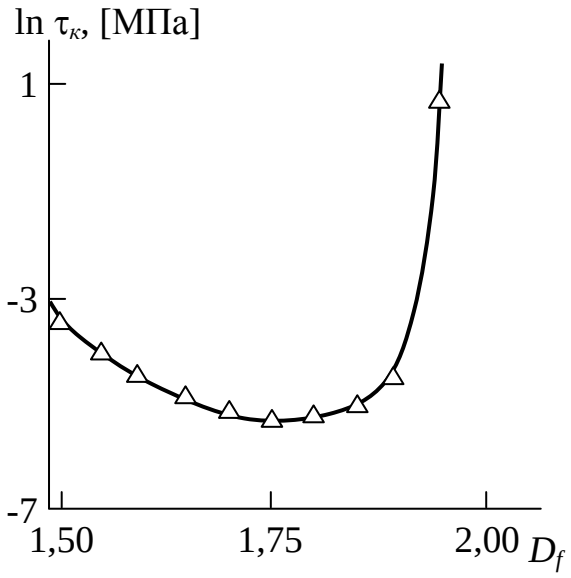



Рис. 3.28. Теоретическая зависимость прочности на сдвиг $\tau_к$ аутогезионного соединения от фрактальной размерности макромолекулярного клубка $D_f$ в логарифмических координатах, рассчитанная согласно уравнению (3.44), при $R_g = 10$ нм [60]

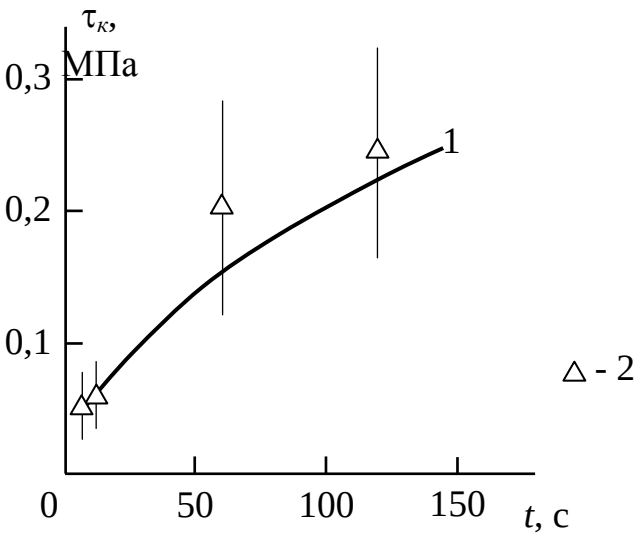



Рис. 3.29. Зависимости прочности на сдвиг $\tau_к$ аутогезионного соединения ПС-ПФО от длительности его формирования $t$: 1 - расчет согласно уравнению (3.14); 2 - экспериментальные данные [62]

шению $\tau_к$ согласно уравнению (3.42). При $\beta_{ср} \approx 0{,}375$ или $d_f = 2{,}25$ согласно формуле (3.19) и $D_f \approx 1{,}50$ согласно уравнению (3.8) величина $c = 0$. Как известно [61], величина $D_f = 1{,}50$ характеризует протекаемые (прозрачные) макромолекулярные клубки, т.е., клубки, свободно проходящие друг сквозь друга. Очевидно, что в случае таких клубков препятствия для их взаимодиффузии отсутствуют и $c = 0$ [60].

Следовательно, увеличение размерности структуры макромолекулярного клубка $D_f$ оказывает двоякое влияние на прочность аутогезионного контакта $\tau_к$: с одной стороны, увеличение $D_f$ приводит к повышению $N_к$ или плотности каркаса макромолекулярных зацеплений и, с другой, определяет рост константы $c$ и, соответственно, снижение $N_к$ вследствие ослабления взаимопроникновения макромолекулярных клубков. На рис. 3.28 приведена теоретическая зависимость $\tau_к(D_f)$, рассчитанная согласно уравнению (3.44), при $R_g = const = 10$ нм. Как можно видеть, эта зависимость отражает двойственную природу $D_f$ на величину $\tau_к$, вследствие чего зависимость $\tau_к(D_f)$ имеет минимум при $D_f \approx 1{,}75$ и резкий рост $\tau_к$ при $D_f > 1{,}9$ в силу доминирующего влияния фактора $R_g^{2D_f-3} = N_к$ в уравнении (3.44). Указанная зависимость может служить руководством для выбора полимера по его молекулярным характеристикам при получении аутогезионных соединений.

Таким образом, выполнен теоретический анализ прочности на сдвиг аутогезионного соединения для совместимых аморфных полимеров в рамках фрактального анализа. Основным фактором, влияющим на этот показатель, является структура макромолекулярного клубка, контролирующая как формирование макромолекулярных зацеплений, так и процессы взаимодиффузии при образовании граничного слоя. Увеличение фрактальной размерности, характеризующей структуру макромолекулярного клубка, гораздо сильнее влияет на первый из указанных процессов по сравнению с вторым. Выполненный анализ позволяет предсказать оптимальную структуру макромолекулярного клубка (и полимера в целом) для формирования аутогезионного соединения с желаемой прочностью.

Как известно [2], при малых временах формирования t аутогезионного соединения (порядка 60 с) наблюдается существенный (четырехкратный) рост прочности на сдвиг $\tau_к$ этого контакта. Указанный эффект объясняется взаимодиффузией макромолекулярных клубков в граничном слое и формированием вследствие этого макромолекулярных зацеплений, обеспечивающих прочность соединения. Ниже будет рассмотрена количественная модель наблюдаемого эффекта с привлечением разработанных выше моделей.

Ниже будет использована модель аномальной (странной) диффузии, основным уравнением которой является формула (3.18) [25]. Расчет согласно уравнению (3.16) дает для ПС ширину граничного слоя аутогезионного соединения $\alpha_i = 13{,}3$ нм. Последующий расчет по формуле (3.18) при $\alpha_i = \langle z^2(t)\rangle^{1/2} = 13{,}3$ нм и $t = 60\ c$ дает величину показателя $\beta = 0{,}64$, т.е. на начальной стадии формирования аутогезионного контакта реализуется быстрая аномальная (странная) взаимодиффузия макромолекулярных клубков в граничном слое. Уже при $t \approx 180$с. Взаимодиффузия становится классической (фиковской) с $\beta = 1/2$, а при больших t наблюдается медленная диффузия. Так, при наибольших использованных в работе [2] значениях $t = 3{,}13 \cdot 10^5$с величина $\beta = 0{,}205$.

Полагая для $t \leq 120$ с. $\beta = 0{,}64$ из уравнения (3.18) можно рассчитать величину $\alpha_i = \langle z^2(t)\rangle^{1/2}$ для указанных t. Затем можно определить число пересечений (контактов) макромолекулярных клубков $N_к$ в граничном слое согласно уравнению (3.30). И наконец, далее можно оценить прочность на сдвиг аутогезионного соединения $\tau_к$, используя формулу (3.14), где коэффициент $B = 4{,}2$. На рис. 3.29 приведено сравнение зависимостей полученных экспериментально $\tau_к$ [2] и рассчитанных согласно уравнению (3.14) $\tau_к^T$ величин прочности на сдвиг аутогезионного соединения ПС-ПС от длительности его формирования $t$. Приведенные на этом рисунке погрешности определения $\tau_к$ соответствуют стандартному отклонению от средней величины [2]. Как можно видеть, уравнение (3.14) достаточно хорошо описывает изменение $\tau_к$ как функцию $t$ на начальной стадии формирования аутогезионного соединения (среднее расхождение $\tau_к$ и $\tau_к^T$ составляет менее 20%, что меньше погрешности экспериментального определения $\tau_к$).

Таким образом, изложенные выше результаты показали, что предложенная фрактальная модель достаточно точно описывает формирование прочности аутогезионного соединения на начальной стадии его образования. Основными факторами, контролирующими указанную прочность, являются толщина граничного слоя и тип аномальной (странной) взаимодиффузии макромолекулярных клубков в нем.

Как отмечалось выше, формирование аутогезионного контакта аморфных полимеров реализуется процессом взаимодиффузии макромолекулярных клубков в граничном слое, что приводит к формированию макромолекулярных зацеплений, обеспечивающих механическую прочность указанного контакта. Однако, часто процессы взаимодиффузии макромолекулярных клубков и молекулярная подвижность ассоциируются друг с другом [3], хотя это разные, а точнее, разномасштабные процессы. Если первый из указанных процессов реализуется на масштабах длины порядка радиуса инерции макромолекулярного клубка, т.е. порядка 10÷20 нм [24], то мелкомасштабная подвижность имеет масштаб десятых долей нанометра. К тому же эти процессы характеризуются разными параметрами [11]. Поэтому далее будет предпринято выяснение роли указанных процессов в формировании прочности аутогезионного соединения аморфных полимеров с привлечением представлений фрактального анализа.

Выше было показано, что в рамках фрактального анализа прочность аутогезионного соединения на сдвиг $\tau_{\text{к}}$ зависит от степени формирования макромолекулярных зацеплений и уровня взаимодиффузии макромолекулярных клубков в граничном слое, причем оба эти процесса контролируются структурой макромолекулярного клубка, характеризуемой ее фрактальной размерностью $D_f$. При этом изменение величины $D_f$ определяет разные тенденции указанных процессов: увеличение размерности $D_f$ или компактизация макромолекулярного клубка определяет повышение числа макромолекулярных зацеплений и ослабление взаимодиффузии макромолекулярных клубков в граничном слое аутогезионного соединения, что аналитически описывается уравнением (3.44).

В рамках фрактального анализа уровень молекулярной подвижности может быть охарактеризован размерностью $D_{\text{ц}}$ участка

цепи между точками ее фиксации (физическими зацеплениями, узлами химической сшивки, нанокластерами и т.п.), которую можно оценить следующим образом [11]:

$$D_{\text{ц}} = 2 - \frac{1}{C_{\infty}}, \tag{3.45}$$

где $C_{\infty}$ - характеристическое отношение, определяемое согласно уравнению (2.11).

На рис. 3.30 приведены зависимости $N_{\text{к}}(D_{\text{ц}})$ для адгезионных соединений ПС-ПС и ПФО-ПФО при длительности их формирования t=10 мин и 24 час. Как можно видеть, получены линейные корреляции $N_{\text{к}}(D_{\text{ц}})$, показывающие рост $N_{\text{к}}$ по мере увеличения $D_{\text{ц}}$. Однако, эта общая зависимость распадается на три примерно параллельные прямые, которые при $N_{\text{к}} = 0$ экстраполируются к разным значениям $D_{\text{ц}}(D_{\text{ц}}^{0})$. Увеличение $D_{\text{ц}}^{0}$ соответствует повышению средней фрактальной размерности $D_{\text{ц}}(D_{\text{ц}}^{\text{ср}})$ макромолекулярных клубков для рассматриваемых аутогезионных соединений. Приведенные на рис. 3.30 корреляции можно аналитически описать следующим образом [63]:

$$N_{\text{к}} = 50(D_{\text{ц}} - D_{\text{ц}}^{0}). \tag{3.46}$$

Указанное выше увеличение $N_{\text{к}}$ по мере снижения $D_f$ при $D_{\text{ц}} = const$ предполагает влияние процессов взаимодиффузии макромолекулярных клубков на величину $N_{\text{к}}$: снижение $D_f$ означает усиление взаимодиффузии и, как следствие, рост $N_{\text{к}}$ при $D_{\text{ц}} = const$. Отметим, что для соединения ПФО-ПФО получена общая зависимость $N_{\text{к}}(D_{\text{ц}})$ для двух разных t, тогда как для ПС-ПС - две различные корреляции. Это обстоятельство предполагает незначительное влияние процесса взаимодиффузии на величину $N_{\text{к}}$ для ПФО и существенное - для ПС, что также обусловлено структурными причинами: относительно небольшие значения $D_f$ для ПФО позволяют достаточно быстро реализовать достижение толщины граничного слоя, равной $R_g$, тогда как для ПС значения $D_f$ близкие к предельным ($D_f = 1{,}929 \div 1{,}963$ при предельной величине этого параметра 1,967 [60]), существенно ослабляют процесс взаимодиффузии макромолекулярных клубков и замед

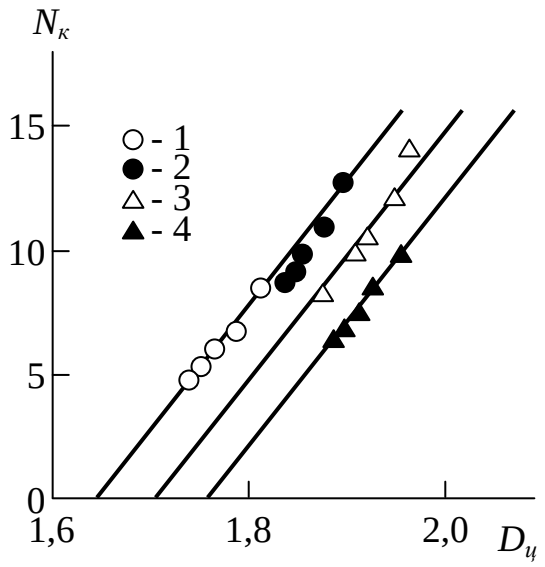



Рис. 3.30. Зависимости числа пересечений макромолекулярных клубков $N_к$ от размерности участка цепи между точками ее фиксации $D_ц$ для аутогезионных соединений ПФО-ПФО (1, 2) и ПС-ПС (3, 4) при длительности их формирования $t = 10$ мин (1, 3) и 24 час (2, 4)

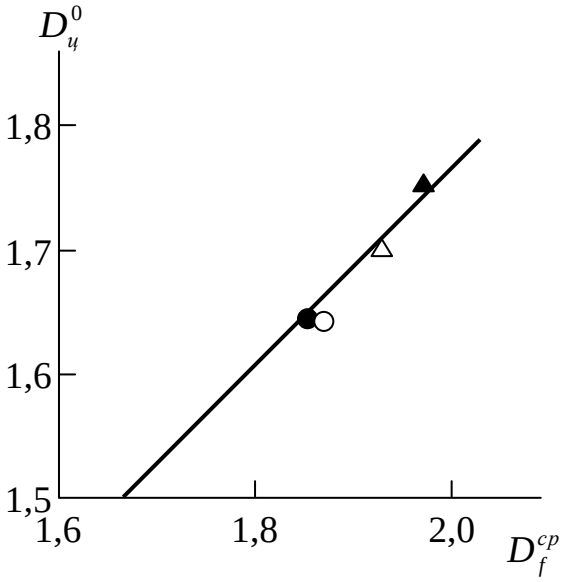



Рис. 3.31. Зависимость размерности участка цепи между точками ее фиксации $D_ц^0$ при $N_к = 0$ от средней размерности макромолекулярного клубка в граничном слое $D_f^{ср}$ для аутогезионных соединений ПФО-ПФО и ПС-ПС. Обозначения те же, что и на рис. 3.30

ляют достижение указанного условия [3] (см. также уравнение (3.18)).

На рис. 3.31 приведена зависимость $D_{\text{ц}}^{0}$ от средней размерности $D_f^{\text{ср}}$ для рассматриваемых аутогезионных соединений. Как можно видеть, эта зависимость линейна и демонстрирует рост $D_{\text{ц}}^{0}$ по мере увеличения $D_f^{\text{ср}}$, что аналитически выражается следующим образом [63]:

$$D_{\text{ц}}^{0} = 1{,}50 + 0{,}8(D_f^{\text{ср}} - 1{,}667). \qquad (3.47)$$

Отметим, что константы 1,50 и 1,667 в уравнении (3.47) имеют четко выраженный физический смысл. Так, $D_{\text{ц}} = 1{,}50$ согласно уравнению (3.45) соответствует минимальной величине $C_{\infty} = 2$, т.е. цепи с тетраэдрическими валентными углами [16]. В свою очередь, величина $D_f = 1{,}667$ соответствует размерности макромолекулярного клубка в хорошем растворителе [61]. Сочетание уравнений (3.46) и (3.47) позволяет получить обобщенную формулу для оценки $N_{\text{к}}$ [63]:

$$N_{\text{к}} = 50(D_{\text{ц}} - 0{,}8D_f - 0{,}166). \qquad (3.48)$$

Оценки согласно уравнению (3.48) показали разную степень влияния размерностей $D_{\text{ц}}$ и $D_f$ на величину $N_{\text{к}}$: увеличение $D_f$ от 1,65 до 1,90 при $D_{\text{ц}} = 1{,}80 = const$ приводит к снижению $N_{\text{к}}$ в 2,8 раза, тогда как повышение $D_{\text{ц}}$ в тех же пределах и при $D_f = 1{,}80 = const$ вызывает увеличение $N_{\text{к}}$ в 6,7 раза, что наглядно демонстрирует влияние уровня молекулярной подвижности на величину $N_{\text{к}}$ или плотность сетки макромолекулярных зацеплений.

На рис. 3.32 приведена зависимость прочности на сдвиг $\tau_{\text{к}}$ аутогезионного соединения для ПС и ПФО от величины $D_{\text{ц}}$ в логарифмических координатах. Как и следовало ожидать, наблюдается рост $\tau_{\text{к}}$ по мере повышения $D_{\text{ц}}$. Как показано в работе [60], величина $\tau_{\text{к}}$ определяется согласно уравнению (3.42).

Поскольку увеличение $N_{\text{к}}$ обусловлено также ростом $D_{\text{ц}}$ согласно данным рис. 3.30, то следует предположить, что смещение линейных корреляций $\ln \tau_{\text{к}}(D_{\text{ц}})$ по оси $D_{\text{ц}}$ вызвано снижением уровня взаимодиффузии макромолекулярных клубков в граничном слое. Это предположение подтверждается снижением показа

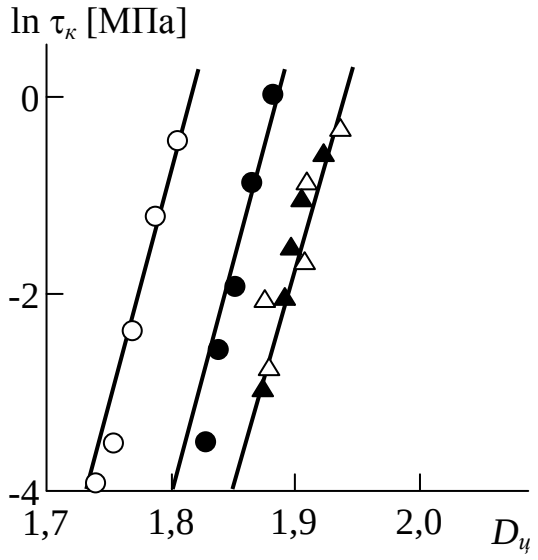



Рис. 3.32. Зависимости прочности на сдвиг $\tau_к$ от размерности участка цепи между точками ее фиксации $D_ц$ в логарифмических координатах для аутогезионных соединений ПФО-ПФО и ПС-ПС обозначения те же, что и на рис. 3.30 [63]

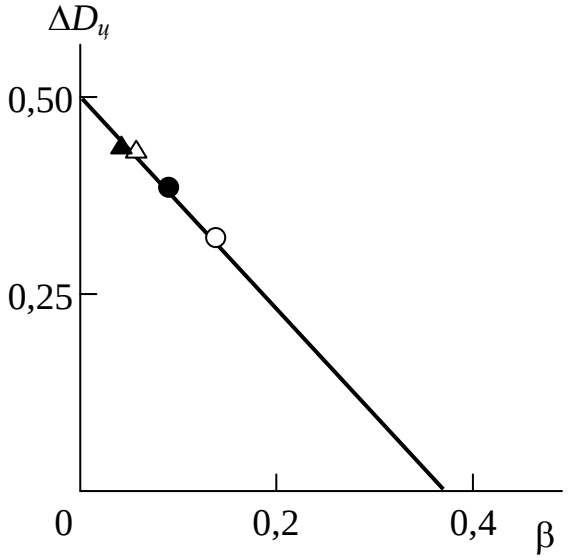



Рис. 3.33. Зависимость смещения размерности $\Delta D_ц$ от показателя аномальной (медленной) диффузии $\beta$ для аутогезионных соединений ПФО-ПФО и ПС-ПС обозначения те же, что и на рис. 3.30 [63]

теля $\beta$ в уравнении (3.19) по мере смещения прямых $\ln \tau_к (D_ц)$ в сторону более высоких $D_ц$, т.е. ослаблением интенсивности взаимодиффузии. На рис. 3.33 показана зависимость величины указанного смещения $\Delta D_ц$, определенного как $(D_ц - 1{,}50)$ при $\ln \tau_к = 0$ от показателя $\beta$, т.е. интенсификация процессов взаимодиффузии, приводит к снижению $\Delta D_ц$ или, другими словами, наблюдается тенденция $D_ц - 1{,}50$. При $\beta = 0$ или отсутствии взаимодиффузии для формирования минимальной прочности контакта $\tau_к$ требуется реализация максимально возможного уровня молекулярной подвижности, т.е. $\Delta D_ц = 0{,}5$ или $D_ц = 2{,}0$, а при $\beta = 0{,}375$, что соответствует $d_f = 2{,}25$ и $D_f = 1{,}50$ согласно уравнениям (3.19) и (3.8), величина $\Delta D_ц = 0$ или $D_ц = 1{,}50$. Указанное выше значение размерности $D_f = 1{,}50$ соответствует протекаемым макромолекулярным клубкам, т.е. клубкам, свободно проходящим друг через друга [61], что не создает никаких препятствий для их взаимодиффузии.

Таким образом, выше исследовано влияние двух факторов, а именно, уровня молекулярной подвижности и интенсивности взаимодиффузии макромолекулярных клубков в граничном слое, на развитие прочности аутогезионного соединения. С использованием методов фрактального анализа показано, что повышение обоих факторов приводит к увеличению прочности на сдвиг указанного соединения. Однако, зависимость этих факторов от структурных характеристик полимера носит разнонаправленный характер: увеличение размерности макромолекулярного клубка одновременно повышает уровень молекулярной подвижности и снижает интенсивность взаимодиффузии.

## 3.3 Аутогезия в полимер-полимерных композитах

Проблемы аутогезии приобретают особую важность в связи с появлением нового класса композитов (нанокомпозитов) - полимер-полимерных [32, 33]. Для композитов полиэтилен низкой плотности/сверхвысокомолекулярный полиэтилен (ПЭНП/СВМПЭ было показано [64], что модуль упругости этих материалов соответствует своей верхней границе. Оценку уровня межфазной аутогезии в композитах ПЭНП/СВМПЭ можно выполнить с помощью уравнения [32]:

$$\frac{E_{\text{к}}}{E_{\text{м}}} = 1 + 11(\varphi_{\text{н}} b_{\alpha})^{1.7}, \qquad (3.49)$$

где $E_{\text{к}}$ и $E_{\text{м}}$ - модули упругости композита и матричного полимера (ПЭНП), соответственно, $\varphi_{\text{н}}$ - объемное содержание наполнителя (СВМПЭ), $b_{\alpha}$ - параметр, характеризующий уровень аутогезии ПЭНП-СВМПЭ.

Оценки согласно уравнению (3.49) показали, что величина $b_{\alpha} \approx 1{,}0$, т.е. соответствует совершенной адгезии по Кернеру [32]. Это означает, что прочность аутогезионного соединения ПЭНП-СВМПЭ близка к прочности полимерной матрицы (ПЭНП). Рассмотрим трактовку этого эффекта в рамках фрактального анализа.

Как известно, ПЭНП является разветвленным полимером, а СВМПЭ - линейным. В рамках фрактального анализа степень разветвленности полимерной цепи характеризуется ее спектральной размерностью $d_s$, которая варьируется от 1,0 для линейной цепи до 1,33 - для сильно разветвленной или сшитой макромолекулы [18]. Авторы работы [65] приняли $d_s = 1{,}0$ для СВМПЭ и $d_s = 1{,}30$ - для ПЭНП. Далее можно определить фрактальную размерность макромолекулярного клубка $D_f$ из уравнения (3.5), согласно которому величина $D_f = 1{,}667$ для СВМПЭ и $D_f = 1{,}970$ - для ПЭНП. Поскольку на границе между указанными полиэтиленами образуется смесь их макромолекулярных клубков вследствие процесса взаимодиффузии, то величину $D_f$ для такой смеси $D_f^{\text{см}}$ можно рассчитать согласно уравнению (3.39), которое дает величину $D_f^{\text{см}} = 1{,}891$ [65].

Для рассматриваемых полиэтиленов средневесовая молекулярная масса $M_w = 3 \cdot 10^5$ для ПЭНП и $M_w = 2 \cdot 10^6$ для СВМПЭ.

Принимая среднюю величину $M_w^{\text{ср}} = 1{,}15 \cdot 10^6$ и молекулярную массу мономерного звена $M_{\text{мон}} = 28$, получим среднюю степень полимеризации $N_{\text{пол}}$:

$$N_{\text{пол}} = \frac{M_w^{\text{ср}}}{M_{\text{мон}}}, \qquad (3.50)$$

которая равна 41 071.

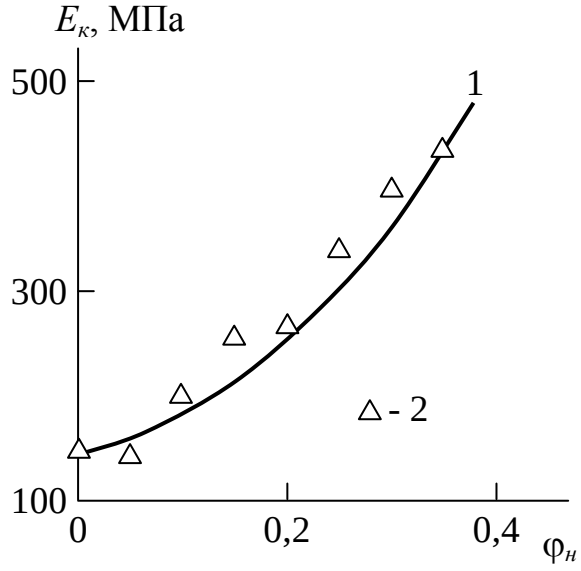



Рис. 3.34. Зависимость модуля упругости композита ПЭНП/СВМПЭ $E_к$ от объемного содержания СВМПЭ $\varphi_н$. 1 - расчет согласно уравнению (3.49); 2 - экспериментальные данные [65]

Далее можно определить радиус инерции макромолекулярного клубка $R_g$ согласно уравнению (3.29), который равен ~276 относительных единиц. Затем рассчитывалось число пересечений (контактов) $N_к$ макромолекулярных клубков в граничном слое аутогезионного соединения ПЭНП-СВМПЭ согласно формуле (3.3), которое оказалось равным $N_к \approx 81$.

И наконец, прочность аутогезионного соединения на сдвиг $\tau_к$ можно определить согласно уравнению (3.13), что дает величину $\tau_к = 8{,}17$ МПа. В свою очередь, прочность полимерной матрицы (ПЭНП), оцененная из уравнения (3.21), $\tau_м$ равна 8,67 МПа. Иначе говоря, полученные сравнимые величины $\tau_к$ и $\tau_м$ (их расхождение менее 6%) подтверждают корректность условия $b_\alpha \approx 1{,}0$, оцененного согласно уравнению (3.49).

Корректность указанного условия позволяет теоретический расчет $E_к$ согласно уравнению (3.52) при $E_м = 150$ МПа, $b_\alpha = 1{,}0$, а величина $\varphi_н$ принята равной массовому содержанию СВМПЭ, поскольку плотность полиэтиленов близка к 1000 кг/м$^3$. Как следует из приведенного на рис. 3.34 сравнения, получено хорошее соответствие теории и эксперимента (их среднее расхождение составляет ~9%), что еще раз подтверждает корректность условия $b_\alpha \approx 1{,}0$ (совершенная адгезия по Кернеру) [65].

## 3.4. Прикладные аспекты фрактальной модели аутогезии

Полимерные смеси представляют большой практический и теоретический интерес, поскольку позволяют получать новые полимерные материалы, не прибегая к синтезу новых полимеров. Отметим, что еще 35 лет тому назад Пол [66] предложил рассматривать полимерные смеси как полимер-полимерные композиты и в дальнейшем эта идея получила свое развитие [32]. Перспективы применения предложенных в настоящей главе фрактальных моделей аутогезии для описания этого класса полимерных материалов очевидны.

Полиэтилентерефталат (ПЭТ) и полибутилентерефталат (ПБТ) используются много лет в качестве конструкционных материалов, обладающих многими полезными свойствами. Смеси ПЭТ/ПБТ вызывают особый интерес в силу их хороших химических, механических и термических свойств, что дает широкую перспективу их практического применения [67-70]. В работе [71] были исследованы указанные смеси, полученный двумя способами: непосредственно инжекционным литьем и сначала экструзией, а затем инжекционным литьем. Было показано, что эти способы дают смеси ПЭТ/ПБТ с сильно различающимися свойствами. Поэтому ниже будет выполнено исследование причин этого сильного различия свойств для двух способов получения смесей ПЭТ/ПБТ [71].

Ударные испытания показали, что ударная вязкость $A_p$ смесей ПЭТ/ПБТ, полученных двумя указанными выше способами, сильно различается - полученные только инжекционным литьем образцы имеют значения $A_p$ в среднем в 3,5 раза ниже, чем аналогичные образцы, полученные экструзией и затем инжекционным литьем. Рассмотрим причины столь большого различия более подробно.

Следует предположить, что указанные различия обусловлены изменением уровня взаимодействия полимерных компонент смеси, поскольку ПЭТ и ПБТ имеют разные температуры плавления $T_{\text{пл}}$ (527,3 и 498,2 К, соответственно [71]), но увеличение содержания ПБТ в смеси резко снижает ее $T_{\text{пл}}$, которая приближается к соответствующей величине для ПБТ. Оценить указанный уровень можно с помощью параметра взаимодействия Флори-Хаггинса

$\chi_{AB}$ [16], который оценивается применением следующего уравнения [72]:

$$D_f = 1{,}50 + 0{,}45\chi_{AB}, \tag{3.51}$$

где $D_f$ - фрактальная размерность макромолекулярного клубка полимера.

Для определения размерности $D_f$ сначала оценим фрактальную размерность структуры смеси $d_f$ с помощью уравнения [73]:

$$\frac{H_{\text{в}}}{\sigma_{\text{т}}} = \left[0{,}07 + 0{,}6\ln\left(\frac{3d}{3 - d_f}\right)\right], \tag{3.52}$$

где $H_{\text{в}}$ - микротвердость по Бринеллю, $\sigma_{\text{т}}$ - предел текучести.

Затем можно определить величину $D_f$ согласно уравнению (3.8), полученному для линейных полимеров [8].

На рис. 3.35 приведены зависимости параметра взаимодействия Флори-Хаггинса $\chi_{AB}$ от состава рассматриваемых смесей для двух способов их получения. Как можно видеть, экструзия и последующее инжекционное литье дают ожидаемую монотонную зависимость $\chi_{AB}(C_{\text{ПБТ}})$, которая включает и данные для исходных полимеров, тогда как только инжекционное литье резко снижает уровень взаимодействия компонентов в смесях ПЭТ/ПБТ. Следует ожидать, что именно этот фактор определяет различие механических свойств смесей ПЭТ/ПБТ, особенно ударной вязкости, при использовании указанных методов их переработки.

Для подтверждения этого предположения на рис. 3.36. приведена зависимость ударной вязкости $A_p$ от параметра взаимодействия Флори-Хаггинса $\chi_{AB}$ для рассматриваемых смесей. Указанная зависимость линейна и демонстрирует рост $A_p$ по мере увеличения $\chi_{AB}$. Характерно, что для смесей, полученных только инжекционным литьем, наблюдаются только отрицательные значения $\chi_{AB}$, а для полученных экструзией и последующим инжекционным литьем - только положительные значения $\chi_{AB}$ в интервале 0,133÷0,296. Как известно [16], величина $\chi_{AB}$ для хороших растворителей варьируется в пределах 0,2÷0,3, что хорошо согласуется с указанным выше интервалом $\chi_{AB}$ для смесей с двухстадийным получением, который показан на рис. 3.36 заштрихованной областью.

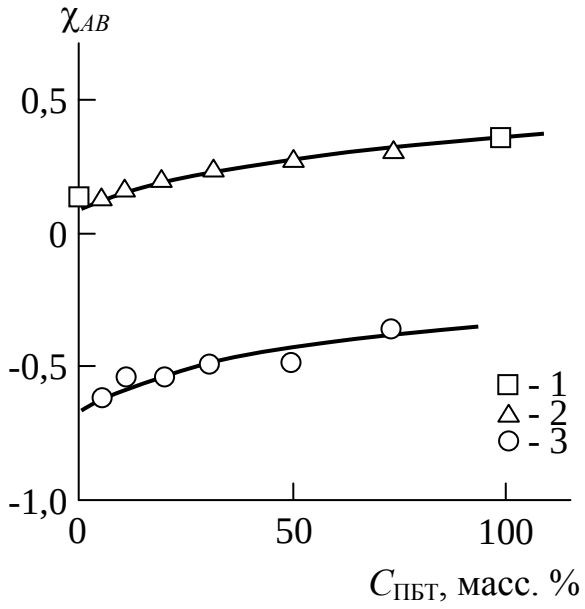



Рис. 3.35. Зависимости параметра взаимодействия Флори-Хаггинса $\chi_{AB}$ от содержания ПБТ $C_{\text{ПБТ}}$ в смесях ПЭТ/ПБТ для исходных полимеров (1) и образцов смесей, полученных экструзией и инжекционным литьем (2) и только инжекционным литьем (3) [74]

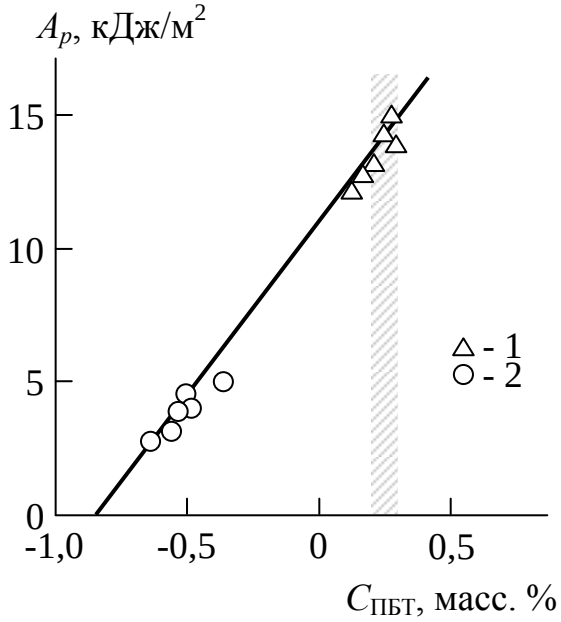



Рис. 3.36. Зависимость ударной вязкости $A_p$ от параметра взаимодействия Флори-Хаггинса $\chi_{AB}$ для смесей ПЭТ/ПБТ, полученных экструзией и инжекционным литьем (1) и только инжекционным литьем (2). Заштрихованная область указывает интервал $\chi_{AB}$ для совместимых полимеров [74]

Это соответствие предполагает, что предварительная экструзия обеспечивает смесям ПЭТ/ПБТ хорошую совместимость. Применение только инжекционного литья смещает величину $\chi_{AB}$ для этих смесей в область отрицательных значений, где при $\chi_{AB} < -0{,}5$ совместимость невозможна [16].

В рамках фрактального анализа число пересечений (контактов) макромолекулярных клубков $N_к$ определяется согласно соотношению (3.3). Полагая в первом приближении $R_g = 10$ нм [24], можно оценить величину $N_к$ в относительных единицах. На рис. 3.37 приведена зависимость $A_p(N_к^{1/2})$ (такая форма зависимости выбрана с целью ее линеаризации) для рассматриваемых смесей. Как и следовало ожидать, увеличение числа контактов макромолекулярных клубков смесей полимеров приводит к росту их ударной вязкости. Экстраполяция к $A_p = 0$ дает величину $N_к^{1/2} \approx 0{,}35$ или $N_к \approx 0{,}123$, что согласно соотношению (3.3) означает $D_f \approx 1.0$. Величина $D_f \approx 1{,}0$ определяет полностью вытянутую полимерную макромолекулу и это объясняет причину снижения величины $A_p$ для полученных инжекционным литьем смесей, поскольку этот метод предполагает существенную ориентацию полимерных цепей [29]. Предварительная экструзия, образуя контакты (пересечения) макромолекулярных клубков, препятствует избыточной ориентации в процессе последующего инжекционного литья и сохраняет хороший уровень совместимости этих полимеров. Это предположение подтверждается данными рис. 3.38, где приведена зависимость $\chi_{AB}(N_к^{1/2})$ для смесей ПЭТ/ПБТ, которая демонстрирует увеличение параметра взаимодействия Флори-Хаггинса $\chi_{AB}$ по мере роста $N_к$ вплоть до интервала $\chi_{AB} = 0{,}2 \div 0{,}3$, характеризующего хорошую совместимость компонентов полимерных смесей.

Рассмотрим причину увеличения параметра $N_к$ при экструзии смесей. По существу, это является хорошо известным эффектом повышения прочности на сдвиг аутогезионного соединения по мере увеличения продолжительности формирования этого соединения $t_к$. Как известно, и теория рептации [47], и фрактальный анализ [58] предсказывают повышение указанной прочности как функции $t_к^{1/4}$. При типичной продолжительности экструзии 5 мин.

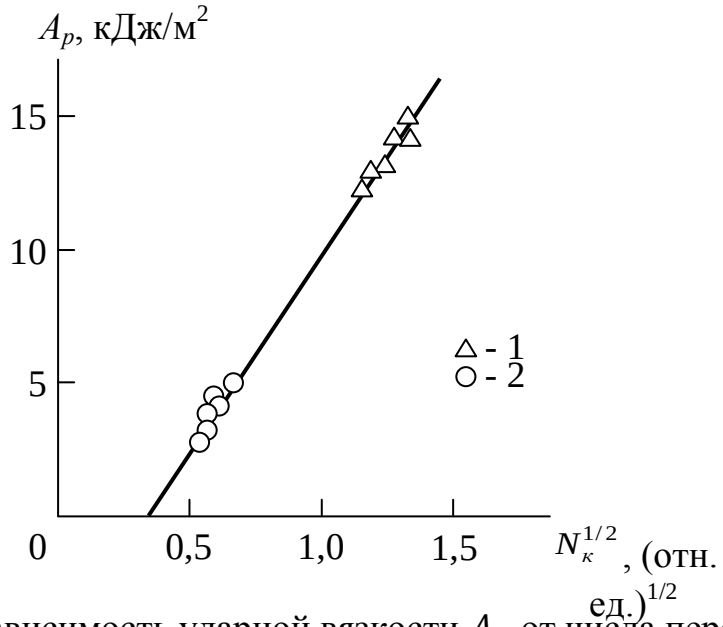



Рис. 3.37. Зависимость ударной вязкости $A_p$ от числа пересечений (контактов) макромолекулярных клубков $N_к$ для смесей ПЭТ/ПБТ. Обозначения те же, что и на рис. 3.36 [74]

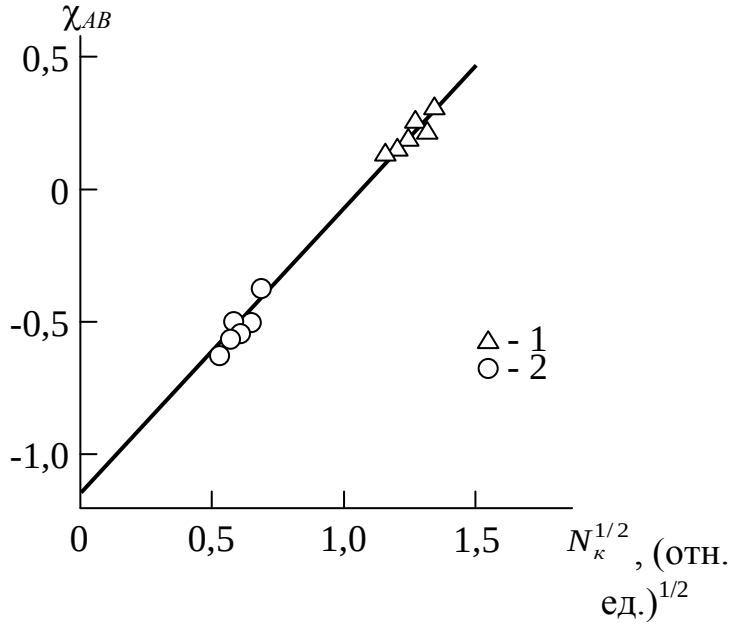



Рис. 3.38. Соотношение между параметром взаимодействия Флори-Хаггинса $\chi_{AB}$ и числом пересечений (контактов) макромолекулярных клубков $N_к$ для смесей ПЭТ/ПБТ. Обозначения те же, что и на рис. 3.36 [74]

(300 с) это приводит к росту $N_к$ примерно в 4,2 раза, что практически точно соответствует увеличению этого параметра для рассматриваемых смесей согласно соотношению (3.3) (см. рис. 3.37 и 3.38).

Таким образом, выше предложено теоретическое обоснование экспериментально наблюдаемого большого различия механических свойств смесей ПЭТ/ПБТ при разных способах получения этих смесей. Применение только инжекционного литья существенно снижает уровень взаимодействия между компонентами смеси вследствие ориентационных эффектов. Предварительная обработка смесей в экструдере обеспечивает достаточно большое число пересечений (контактов) макромолекулярных клубков полимерных компонентов для нивелирования эффекта ориентации. Максимальная ударная вязкость смесей ПЭТ/ПБТ достигается в интервале значений параметра взаимодействия Флори-Хаггинса, соответствующих совместимым полимерам. Наиболее важным выводом является то, что совместимость полимеров может быть достигнута изменением структуры их макромолекулярных клубков. Еще одним важным выводом является применимость фрактальной модели аутогезии для прикладных целей.

## ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ 3


1) Boiko Yu. M., Prud'homme R.E. Bonding at symmetric polymer/polymer interfaces below the glass transition temperature. Macromolecules, 1997, v.30, №12, p.3708-3710.
2) Boiko Yu. M., Prud'homme R.E. Strength development at the interface of amorphous polymers and their miscible blends, below the glass transitions temperature. Macromolecules, 1998, v. 31, №19, p.6620-6626.
3) Boiko Yu. M., Prud'homme R.E. Surface mobility and diffusion at interfaces of polystyrene in the vicinity of glass transition. J. Polymer Sci.: Polymer Phys. Ed., 1998, v. 36, №4, p.567-572.
4) Бойко Ю.М. Аутогезия аморфных полимеров и их совместимых смесей. Механика композитных материалов, 2000, Т. 36, №1, с. 127-134
5) Mandelbrot B.B. The Fractal Geometry of Nature. New York. W.N. Freeman and Company, 1982, 459 p.

6) Vilgis T.A. A Flory theory of polymeric fractals - intersection, saturation and condensation. Physica A, 1988, v. 153, №2, p. 341-354.
7) Rammal R., Toulouse G. Random walks on fractal structures and percolation clusters. J. Phys. Lett. (Paris), 1983, v. 44, №1, p. L13-L22.
8) Kozlov G.V., Temiraev K.B., Shustov G.B., Mashukov N.I. J. Appl. Polymer Sci., 2002, v. 85, №6, p. 1137-1140.
9) Козлов Г.В., Новиков В.У. Кластерная модель аморфного состояния полимеров. Успехи физических наук, 2001, Т.171, №7, с.717-764.
10) Kozlov G.V., Zaikov G.E. Structure of the Polymer Amorphous State. Utrecht-Boston, Brill Academic Publishers, 2004, 465 p.
11) Козлов Г.В., Овчаренко Е.Н., Микитаев А.К. Структура аморфного состояния полимеров. М., Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2009, 392с.
12) Kozlov G.V., Mikitaev A.K. Polymers as Natural Nanocomposites: Unrealized Potential. Saarbrücken, Lambert Academic Publishing, 2010, 323p.
13) Козлов Г.В., Газаев М.А., Новиков В.У., Микитаев А.К. Моделирование структуры аморфных полимеров как перколяционного кластера. Письма в ЖТФ, 1996, Т.22, №16, с.31-38.
14) Магомедов Г.М., Яхьяева Х.Ш., Козлов Г.В. Зависимость аутогезии полимеров от их молекулярной структуры. Фундаментальные и прикладные проблемы техники и технологии, 2012, №5, с.8-13.
15) Aharoni S. Correlation between chain parameters and failure characteristics of polymers below their glass transition temperature. Macromolecules, 1985, v.18, №12, p.2624-2630.
16) Будтов В.П. Физическая химия растворов полимеров. СПб., Химия, 1992, 384с.
17) Wu S. Chain structure and entanglement. J. Polymer Sci.: Part B: Polymer Phys., 1989, v.27, №4, p. 723-741.
18) Alexander S., Orbach R. Density of states on fractals: «fractions». J. Phys. Lett. (Paris), 1982, v.43, №17, p. L625-L631.
19) Aharoni S.M. On entanglements of flexible and rodlike polymers. Macromolecules, 1983, v.16, №9, p.1722-1728.

20) Козлов Г.В., Сандитов Д.С. Ангармонические эффекты и физико-механические свойства полимеров. Новосибирск, Наука, 1994, 261с.
21) Баланкин А.С. Синергетика деформируемого тела. М., Изд-во Министерства обороны СССР, 1991, 404с.
22) Yakh'yaeva Kh. Sh., Kozlov G.V., Magomedov G.M., Zaikov G.E. Polymer processing and formation: part 1. In book: Nanopolymers and Modern Materials. Preparation, Properties and Applications. Ed. Stoyanov O.V., Haghi A.K., Zaikov G.E., Toronto, New Jersey, Apple Academic Press, 2014, p.24-28.
23) Яхьяева Х.Ш., Козлов Г.В., Магомедов Г.М. Аутогезия аморфных полимеров: фрактальная модель. Клеи. Герметики. Технологии, 2012, №9, с.2-5.
24) Schnell R., Stamm M., Creton C. Direct correlation between interfacial width and adhesion in glassy polymers. Macromolecules, 1998, v. 31, №7, p.2284-2292.
25) Зеленый Л.М., Милованов А.В. Фрактальная топология и странная кинетика: от теории перколяции к проблемам космической электродинамики. Успехи физических наук, 2004, Т.174, №8, с.809-852.
26) Козлов Г.В., Заиков Г.Е., Микитаев А.К. Фрактальный анализ процесса газопереноса в полимерах. М., Наука, 2009, 199с.
27) Kozlov G.V., Zaikov G.E., Mikitaev A.K. The Fractal Analysis of Gas Transport in Polymers. The Theory and Practical Applications. New York, Nova Science Publishers, Inc., 2008, 238p.
28) Яхьяева Х.Ш., Козлов Г.В., Магомедов Г.М. Взаимосвязь пересечений макромолекулярных клубков и плотности зацеплений для аутогезии аморфных полимеров. Фундаментальные проблемы современного материаловедения, 2014, Т.11, №2, с.206-209.
29) Калинчев Э.Л., Саковцева М.Б. Свойства и переработка термопластов. Л., Химия, 1983, 288с.
30) Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М., Химия, 1978, 322с.
31) Hentschel H.G.E., Deutch J.M. Flory-type approximation for the fractal dimension of cluster-cluster aggregates. Phys. Rev. A, 1984, v.29, №12, p.1609-1611.

32) Микитаев А.К., Козлов Г.В., Заиков Г.Е. Полимерные нанокомпозиты: многообразие структурных форм и приложений. М., Наука, 2009, 278с.
33) Mikitaev A.K., Kozlov G.V., Zaikov G.E. Polymer Nanocomposites: Variety of Structural Forms and Applications. New York, Nova Science Publishers, Inc., 2008, 319p.
34) Буря А.И., Козлов Г.В. Синергетика и фрактальный анализ полимерных композитов, наполненных короткими волокнами. Днепропетровск, Пороги, 2008, 258с.
35) Kozlov G.V., Yanovsky Yu. G., Zaikov G.E. Synergetics and Fractal Analysis of Polymer Composites Filled with Short Fibers. New York, Nova Science Publishers, Inc., 2011, 223p.
36) Козлов Г.В., Яновский Ю.Г., Карнет Ю.Н. Структура и свойства дисперсно-наполненных полимерных композитов: фрактальный анализ. М., Альянстрансатом, 2008, 363с.
37) Kozlov G.V., Yanovsky Yu. G., Zaikov G.E. Structure and Properties of Particulate-Filled Polymer Composites: the Fractal Analysis. New York, Nova Science Publishers, Inc., 2010, 282p.
38) Яхьяева Х.Ш., Козлов Г.В., Магомедов Г.М. Фрактальная модель граничного слоя для аутогезии аморфных полимеров. Пластические массы, 2015, №1-2 , с. 34-35.
39) Воюцкий С.С. Аутогезия и адгезия полимеров. М., Ростехиздат, 1960, 244с.
40) Voyutskii S.S. Autohesion and Adhesion of High Polymers. New York, Interscience, 1963, 279p.
41) Яхьяева Х.Ш., Козлов Г.В., Магомедов Г.М. Теоретический анализ влияния степени связности макромолекулярного клубка на прочность аутогезии. Матер. VIII Междунар. научн.-практ.конф. «Education and Science», Praha, 2012, p.70-73.
42) Yakh'yaeva Kh. Sh., Kozlov G.V., Magomedov G.M., Zaikov G.E. Theoretical analysis of macromolecular coil connectivity degree influence on autohesion strength. Polymer Research J., 2012, v.6, №1, p.33-37.
43) Mikos A.G., Peppas N.A. Polymer chain entanglements and brittle fracture. J. Chem. Phys., 1988, v.88, №2, p. 1337-1342.
44) Tanaka K., Nagamura T. Mater. International Conf. on Polymers and Advanced Materials. POLYMEX-2006, Huatulko, Mexico. November 5−9, 2006. Session 1. p. 51

45) Яхьяева Х.Ш., Козлов Г.В., Магомедов Г.М. Молекулярная модель эффекта аутогезии. Сборн. статей VI Междунар. научн. - техн. конф. «Математическое и компьютерное моделирование естественнонаучных и социальных проблем». Пенза, ПГУ, 2012, с.136-139.
46) Vorenkamp E.J., Ruiten J., van Kroesen F.A., Meyer J.G., Hoekstra J., Chala G. Polymer Commun., 1989, v. 30, №4, p. 116-120.
47) Doi M., Edwards S.F. The Theory of Polymer Dynamics. Oxford, Clarendon Press, 1986, 392 p.
48) Яхьяева Х.Ш., Козлов Г.В., Магомедов Г.М., Стоянов О.В., Заиков Г.Е. Зависимость прочности аутогезии от давления формирования контакта для полистирола. Вестник Казанского технологического университета, 2014, Т.17, №14, с.324-327.
49) Саидитов Д.С., Бартенев Г.М. Физические свойства неупорядоченных структур. Новосибирск, Наука, 1982, 257с.
50) Козлов Г.В., Саидитов Д.С., Овчаренко Е.Н., Микитаев А.К. Теоретическое описание зависимости параметров свободного объема эпоксиполимера от давления в рамках флуктуационной концепции. Физика и химия стекла, 1997, Т.23, №4, с.369-373.
51) Козлов Г.В., Нафадзюкова Л.Х., Заиков Г.Е., Яруллин А.Ф. Физические аспекты разделения газов непористыми полимерными мембранами: фрактальный анализ. Вестник Казанского технологического университета, 2012, Т.15, №9, с.97-100.
52) Яхьяева Х.Ш., Козлов Г.В., Магомедов Г.М., Заиков Г.Е. Структурные основы межфазной адгезии (наноадгезии) в полимерных композитах. Энциклопедия инженера-химика, 2012, №10, с.11-16.
53) Яхьяева Х.Ш., Козлов Г.В., Магомедов Г.М. Температурная зависимость прочности аутогезионного контакта для совместимых полимерных пар. Труды Междунар. междисциплинарного симпозиума «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы». Ростов-на-Дону, Изд-во СКНЦ ВШ ЮФУ АПСН, 2012, с.75-77.
54) Yakh'yaeva Kh. Sh., Kozlov G.V., Magomedov G.M., Zaikov G.E. The temperature dependence of selfadhesion bonding strength for miscible polymers. Mater 15th International conf. «Polymeric Materials». September 12-14 2012, Halle (Saale), p. P-78.

55) Yakh'yaeva Kh. Sh., Kozlov G.V., Magomedov G.M., Zaikov G.E. The temperature dependence of autohesional bonding strength for miscible polymer pairs. Polymer Research J., 2012, v.6, №2, p.97-100.
56) Яхьяева Х.Ш., Козлов Г.В., Магомедов Г.М., Заиков Г.Е. Зависимость прочности аутогезионного контакта от длительности его формирования для совместных аморфных полимеров. Химическая физика и мезоскопия, 2014, Т.16, №2, с.301-307.
57) Яхьяева Х.Ш., Козлов Г.В., Магомедов Г.М. Временная зависимость прочности аутогезионного контакта аморфных полимеров. Конденсированные среды и межфазные границы, 2014, Т.16, №2, с.228-231.
58) Яхьяева Х.Ш., Козлов Г.В., Магомедов Г.М., Заиков Г.Е. Временная зависимость прочности аутогезионного соединения: диффузионная модель. Клеи. Герметики. Технологии, 2015, № 9, с.
59) Wool R.P. Polymer Interfaces: New York, Hanser Press, 1995, 384 p.
60) Магомедов Г.М., Яхьяева Х.Ш., Козлов Г.В., Стоянов О.В., Дебердеев Р.Я., Заиков Г.Е. Теоретическая фрактальная модель аутогезии аморфных полимеров. Вестник Казанского технологического университета, 2014, Т.17, №2, с.30-33.
61) Баранов В.Г., Френкель С.Я., Бресткин Ю.В. Мерность различных состояний линейной макромолекулы. Доклады АН СССР, 1986, Т.290, №2, с.369-372.
62) Яхьяева Х.Ш., Козлов Г.В., Магомедов Г.М. Зависимость прочности аутогезионного контакта от длительности его формирования на начальной стадии. Матер. 32-й Международной конф. «Композиционные материалы в промышленности», Ялта, 4-8 июня 2012, с. 205-208.
63) Яхьяева Х.Ш., Козлов Г.В., Алоев В.З., Магомедов Г.М. Молекулярная подвижность и взаимодиффузия в граничном слое аутогезионного контакта аморфных полимеров. Известия Кабардино-Балкарского государственного аграрного университета, 2014, №1, с.195-199.
64) Козлов Г.В., Шоранова Л.О., Микитаев А.К. Усиление полимер-полимерных композитов. Сборн. статей VI Междунар.

научн.-техн. конф. «Проблемы исследования и проектирования машин», Пенза, ПГУ, 2010, с.96-100.
65) Яхьяева Х.Ш., Козлов Г.В., Магомедов Г.М. Аутогезия в полимер-полимерных композитах. В сборн. научных трудов Междунар. заочной научн. - практ. конф. «Наука сегодня: теоретические аспекты и практика применения». Тамбов, Изд-во ТРОО «Бизнес-Наука-Общество», 2011, с.160-162.
66) Пол Д. Основные положения и перспективы. В кн.: Полимерные смеси, Т.1. Ред. Пол Д., Ньюмен С. М., Мир, 1981, с.11-25.
67) Avramova N. Amorphous poly (ethylene terephthalate)/poly (butylene terephthalate) blends: miscibility and properties Polymer, 1995, v. 36, №4, p.801-808.
68) Lee S.-S., Kim J., Park M., Lim S., Choe C.R. Transesterification reaction of the $BaSO_4$ - filled PBT/poly (ethylene terephthalate) blend. J, Polymer Sci.: Part B: Polymer Phys., 2001, v.39, №12, p.2589-2597.
69) Aravinthan G., Kale D.D. Blends of poly (ethylene terephthalate) and poly (butylene terephthalate). J. Appl. Polymer Sci., 2005, v. 98, №1, p. 75-82.
70) Guezzica - Echevazzia G., Equiazabal J.I. Structure and mechanical properties of impact modified poly (butylene terephthalate)/ poly (ethylene terephthalate) blends. Polymer Engng. Sci., 2009, v.49, №11, p. 1013-1021.
71) Szostak M. Mechanical and thermal properties of PET/PBT blends. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 2004, v. 416, №2, p. 209-215.
72) Козлов Г.В., Микитаев А.К. Фрактальная физика синтеза полимеров. М., изд-во РХТУ им. Д.И. Менделева, 2014, 341с.
73) Джангуразов Б.Ж., Козлов Г.В., Микитаев А.К. Структура и свойства нанокомпозитов полимер/органика. М., Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2013, 316с.
74) Микитаев М.А., Яхьяева Х.Ш., Козлов Г.В. Влияние типа переработки смесей полиэтилентерефталат/ полибутилентерефталат на их ударную вязкость. Известия Кабардино-Балкарского государственного университета, 2014, Т.4., №6, с. 57-61.

# ГЛАВА 4. ФРАКТАЛЬНЫЕ МОДЕЛИ МЕЖФАЗНОЙ АДГЕЗИИ В ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТАХ

## 4.1. Структурный анализ межфазной адгезии в системе полимерная матрица-волокно

Как известно [1], при постановке контактных задач о разрушении адгезионных соединений всегда предполагается, что поверхность контакта двух сред представляет собой некоторую идеально гладкую (или кусочно-гладкую) поверхность. В реальных изделиях это далеко не так – обычно поверхность субстрата является шероховатой. Шероховатость может быть различной по форме и испытания образцов из одних и тех же материалов с различной шероховатостью субстрата приводят к различающимся результатам.

В научной литературе нет количественной трактовки, позволяющей учесть влияние указанного фактора на прочность адгезионных соединений. В настоящее время ключ к понимаю таких эффектов могут дать методы фрактального анализа, позволяющие идентификацию структуры поверхности субстрата с помощью ее фрактальной размерности [2]. Так, в работе [1] было показано, что полировка поверхности борного волокна приводит к повышению адгезионной прочности на сдвиг $\tau_к$ в контакте с эпоксидной матрицей примерно на 10÷20 МПа. Кроме того, для этого же адгезионного соединения был обнаружен сильный масштабный эффект – увеличение площади контакта $S_к$ от 0,02 до 0,18 мм$^2$ приводит к снижению $\tau_к$ примерно в 2,5 раза. Авторы [3] выполнили количественная трактовка указанных эффектов с привлечением методов фрактального анализа.

Авторы [1] определяли площадь контакта эпоксиполимер-борное волокно $S_к$ в рамках евклидовой геометрии с использованием хорошо известного геометрического соотношения для определения площади поверхности цилиндра:

$$S_к = \pi d_в l_к, \tag{4.1}$$

где $d_в$ - диаметр борного волокна, $l_к$ - длина контакта.

Однако, в рамках фрактального анализа формула для оценки $S_к$ ($S_к^{фр}$) существенно отличается от соотношения (4.1) и имеет следующий вид [4]

$$S_к^{фр} = l_к^{d_n} a^{2-d_n}, \tag{4.2}$$

где $d_n$ - фрактальная размерность поверхности борного волокна, а – линейный масштаб фрактального поведения.

Расчет размерности $d_n$ выполнен следующим образом. Сначала рассчитывалась удельная поверхность волокна $S_u$ в месте контакта с эпоксиполимером согласно формуле [5]:

$$S_u = \frac{6}{\rho_{\text{н}} l_{\text{к}}}, \tag{4.3}$$

где $\rho_{\text{н}}$ - плотность борного волокна, равная ~ 2000 кг/м$^2$ [10].

Далее можно определить размерность $d_n$ с помощью уравнения [6]:

$$S_u = 410 \left(\frac{d_{\text{в}}}{2}\right)^{d_n - d}, \tag{4.4}$$

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

Для шероховатого борного волокна согласно уравнению (4.4) было получено значение $d_n = 2{,}46$. С учетом того, что полировка этого волокна сглаживает микронеровности, для полированного борного волокна было принято $d_n = 2{,}20$ и именно эти величины $d_n$ были использованы для расчета $S_{\text{к}}^{\text{фр}}$ согласно уравнению (4.2). Кроме того, поскольку в настоящее время строгие критерии определения линейного масштаба а отсутствуют, то в дальнейшем было принято [3]:

$$a = 0{,}2 l_{\text{к}} \tag{4.5}$$

На рис. 4.1 приведена зависимость прочности на сдвиг адгезионного контакта $\tau_{\text{к}}$ от величины $S_{\text{к}}^{\text{фр}}$ в логарифмических координатах. Как можно видеть, эта зависимость линейна, что позволяет получить ее аналитическое выражение в форме уравнения [3]:

$$\tau_{\text{к}} = 60 - 15\, ln\, S_{\text{к}}^{\text{фр}}, \text{МПа}. \tag{4.6}$$

Отметим, что подобная форма зависимости типична для корреляций прочность на сдвиг – площадь контакта адгезионного соединения [1]. На этом же рисунке штриховой линией показана аналогичная зависимость $\tau_{\text{к}}\,(S_{\text{к}}^{\text{фр}})$ для адгезионного соединения эпоксидиановый полимер ЭДТ-10-борное волокно по данным работы [7] (ниже эта зависимость будет приведена полностью). Как следует из приведенного сравнения, наклон приведенных на рис.

4.1 прямых одинаков, но при равных значениях $S_{\text{к}}^{\text{фр}}$ величина $\tau_{\text{к}}$ примерно на 35 МПа выше для соединения ЭДТ-10-борное волокно. Данные рис. 4.1 позволяют сделать два важных вывода. Во-первых, кроме реальной площади контакта, характеризуемой параметром $S_{\text{к}}^{\text{фр}}$, существует по крайней мере еще один фактор, влияющий на величину $\tau_{\text{к}}$. Следует предположить, что этим фактором будет уровень межфазных физических и/или химических взаимодействий полимерная матрица – волокно. Во-вторых, полировка поверхности борного волокна, изменяющая ее структуру, характеризующую размерностью $d_n$, не приводит к изменению уровня взаимодействий полимерная матрица-волокно, а изменяет только реальную (фрактальную) площадь контакта, а именно, уменьшает ее.

Далее выполним оценку теоретических значений $\tau_{\text{к}}$ ($\tau_{\text{к}}^{\text{Т}}$) согласно уравнению (4.6) и сравним ее с соответствующими экспериментальными величинами этого параметра. На рис. 4.2 приведено такое сравнение адгезионной прочности $\tau_{\text{к}}^{\text{Т}}$ и $\tau_{\text{к}}$ для системы ЭД-20-борное волокно. Как следует из данных этого рисунка, приведенное сравнение демонстрирует

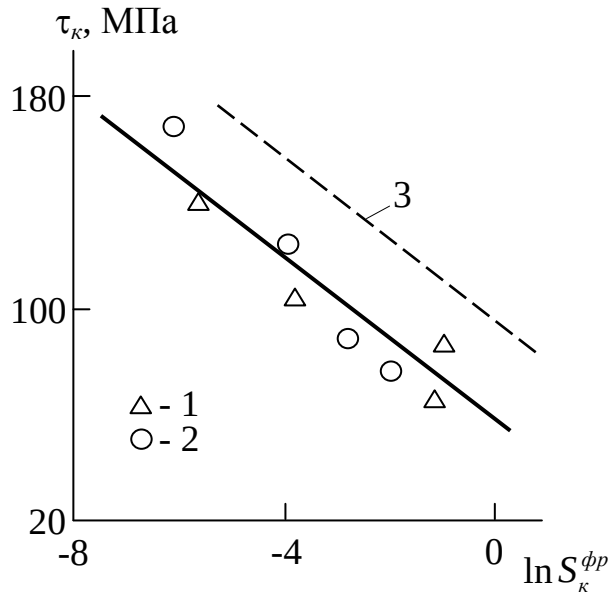



Рис. 4.1. Зависимости адгезионной прочности на сдвиг $\tau_{\text{к}}$ от реальной площади контакта $S_{\text{к}}^{\text{фр}}$ для систем эпоксиполимер-борное волокно. 1 - ЭД-20-шероховатое волокно, 2 - ЭД-20 – полированное волокно [3], 3 - ЭД-10- борное волокно [7]

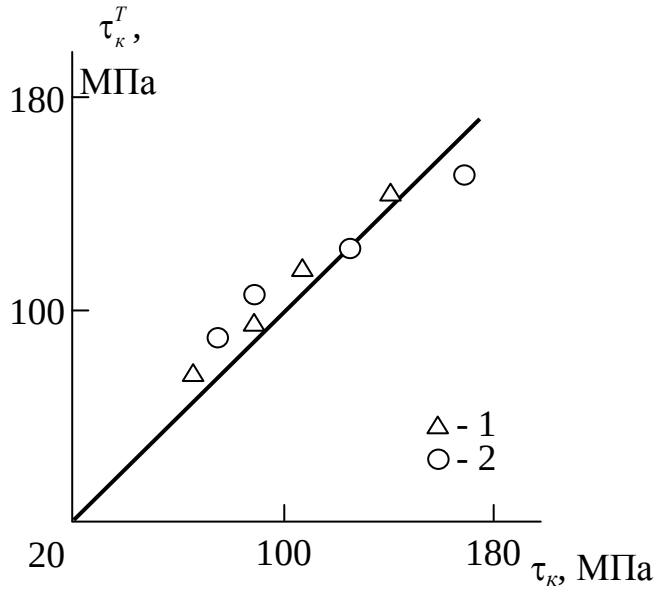



Рис. 4.2. Сравнение экспериментальных $\tau_к$ и рассчитанных согласно уравнению (4.6) $\tau_к^Т$ значений прочности на сдвиг адгезионного соединения эпоксиполимер ЭД-20-борное волокно (1 - шероховатое волокно, 2 - полированное волокно) [3]

хорошее соответствие теории и эксперимента (среднее расхождение $\tau_к$ и $\tau_к^Т$ составляет 11,8%).

Далее можно рассчитать максимальные значения $\tau_к$ ($\tau_к^{max}$) при условии $d_n = 2{,}0$, т.е. абсолютно гладкой евклидовой поверхности борного волокна. Поскольку для евклидовой поверхности масштаб а не имеет физического смысла (при любых значениях а $a^{d_n-2} = a^0 = 1{,}0$), то такие оценки дают значения $\tau_к^{max}$ всего на 6% выше величины $\tau_к$ для полированного борного волокна или на 17% выше соответствующих значений $\tau_к$ для шероховатого волокна. Иначе говоря, полировка поверхности борного волокна позволяет практически реализовать (в пределах погрешности эксперимента) максимальную прочность на сдвиг адгезионного соединения [3].

Таким образом, выполненный в рамках фрактальной модели анализ прочности адгезионного соединения эпоксиполимер-борное волокно показал, что указанная прочность является функцией реальной площади контакта полимерная матрица-волокно. Уменьшение реальной площади контакта в 82 раза приводит к росту прочности адгезионного соединения на сдвиг в 2,6 раза. По-

лученные выше результаты предполагают, что еще одним фактором (кроме структурного), определяющим прочность адгезионных соединений, является уровень межфазных физических и/или химических взаимодействий.

Свойства полимерных композитов, наполненных короткими волокнами, в значительной степени определяются уровнем адгезии на межфазной границе полимер-волокно [8]. В последние годы все большее распространение получают композиты, в которых полимерной матрицей служит термопластичный полимер, а наполнителем – органические волокна. В качестве меры уровня адгезии обычно принимается прочность на сдвиг $\tau_к$ адгезионного контакта, для определения которой в настоящее время разработан ряд методов [8, 9]. Для теоретического прогнозирования величины $\tau_к$ авторы [3] предложили фрактальную модель, которая учитывает наиболее важный показатель адгезионного контакта – его реальную площадь (см. уравнение (4.2)). Ниже будет рассмотрено теоретическое описание адгезионной прочности в системе полисульфон – органическое волокно на основе поли-п-амидобензимидазола (ПСФ-СВМ) [8].

Как отмечалось выше, для всех адгезионных контактов моноволокно-полимер наблюдается сильный масштабный эффект, который заключается в существенном снижении прочности указанного контакта $\tau_к$ по мере роста его площади $S_к$. Для расчета величины $\tau_к$ в рамках фрактального анализа может быть использован обобщенный вариант формулы (4.6) следующего вида [10]:

$$\tau_к = A \pm B \ln S_к^{фр}, \text{МПа}, \qquad (4.7)$$

где $A$ и $B$ – константы, зависящие от природы пары волокно-полимер.

Как показали предварительные оценки, величина $\tau_к$ для системы полисульфон-волокно СВМ корректно описывается с помощью уравнения (4.7) при использовании следующих констант: A=0, B=±10, где знак «минус» справедлив для отрицательных значений $\ln S_к^{фр}$, а знак «плюс» - для положительных. На рис. 4.3 приведено сравнение экспериментальных $\tau_к$ [8] и рассчитанных согласно уравнению (4.7) $\tau_к^{Т}$ величин прочности на сдвиг адгезионного контакта ПСФ-СВМ как функция евклидовой площади контакта $S_к$ (уравнение (4.1)). Как и следовало ожидать, наблюда-

ется реализация масштабного эффекта и в данном случае, т.е. снижение $\tau_к$ ($\tau_к^Т$) по мере роста $S_к$. Получено хорошее соответствие теории (уравнения (4.7)) при указанных выше значениях А и В и эксперимента – среднее расхождение $\tau_к$ и $\tau_к^Т$ составляет примерно 10%.

Ранее было показано [3], что константа А равна 60 для системы ЭД-20-борное волокно и 100 – для системы полиарилат-стекловолокно. Как известно [9], в настоящее время, предполагается, что адгезионная прочность зависит от двух факторов: химического сродства адгезива и субстрата, а также способности полимера диффундировать в волокно. В общем случае оба указанных фактора модно учесть с помощью числа пересечений $N_к$ двух фрактальных объектов: поверхности волокна и макромолекулярного клубка полимера, имеющего размерность $D_f$. В этом случае величина $N_к$ дается следующим соотношением (аналог соотношения (3.2)) [10]:

$$N_к \sim R_g^{d_n + D_f - d}, \tag{4.8}$$

где $R_g$ - радиус инерции макромолекулярного клубка. Поскольку точные значения $R_g$ не известны, то в дальнейшем в качестве первого приближения будет принято $R_g = 10$ нм.

Для плотносшитого ЭД-20 величина $D_f = 2{,}0$ , для полиарилата - $D_f = 1{,}90$ и для ПСФ - $D_f = 1{,}67$ [196]. Значения $d_n$ для борного волокна и стекловолокна рассчитаны согласно уравнениям (4.3) и (4.4). На рис. 4.4 приведено соотношение между константой А и параметром $N_к$ для указанных выше систем, которое аналитически можно выразить следующим эмпирическим уравнением [10]:

$$A = 15{,}2(N_к - 7{,}2). \tag{4.9}$$

Отметим очень важный методологический аспект. Как показано в монографии [1], предсказанная континуальными моделями зависимость $\tau_к$ ($S_к$) проходит через минимум. На рис. 4.5 приведена зависимость $\tau_к$ ($S_к$) для адгезионного контакта ПСФ-СВМ, рассчитанная согласно уравнению (4.7). Как можно видеть, эта зависимость по своей форме аналогична полученной в работе [1] в рамках континуальных моделей, хотя вывод этих зависимостей основан на совершенно разных принципах.

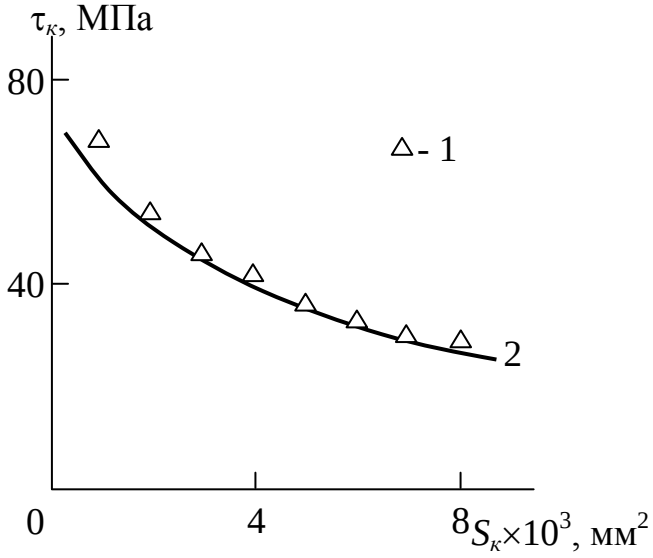



Рис. 4.3. Зависимости экспериментальных $\tau_к$ (1) и рассчитанных согласно уравнению (4.7) $\tau_к^Т$ (2) значений прочности на сдвиг адгезионного контакта от евклидовой площади этого контакта $S_к$ для системы ПСФ-СВМ [10]

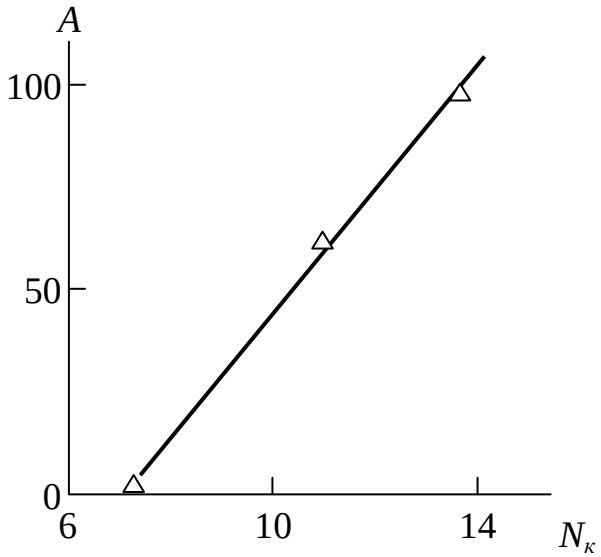



Рис. 4.4. Зависимость константы А от числа пересечений $N_к$ поверхности волокна и макромолекулярного клубка полимера [10]

Таким образом, выше предложена теоретическая трактовка адгезионной прочности для системы полисульфон-органическое волокно на основе поли-п-амидобензимидазола в рамках фрактального анализа.

Обнаружено, что теоретическая зависимость указанной прочности этой системы хорошо согласуется с экспериментальными данными, т.е. воспроизводит общественный масштабный эффект. Кроме реальной площади контакта величина адгезионной прочности зависит также от числа пересечений поверхности волокна и макромолекулярных клубков полимера, формирующих адгезионный контакт, т.е. от чисто структурных факторов.

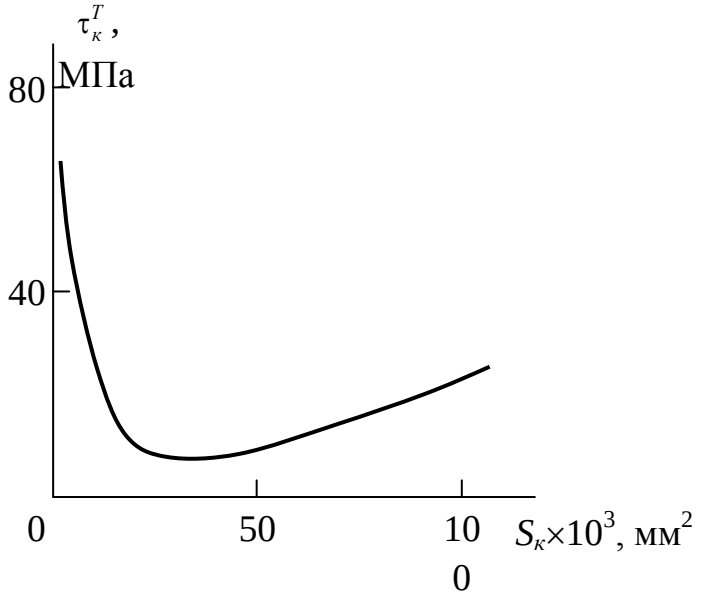



Рис. 4.5. Теоретическая зависимость прочности на сдвиг $\tau_к^Т$ адгезионного контакта от евклидовой площади этого контакта $S_к$ для системы ПСФ-СВМ [10]

В настоящее время существует ряд теоретических моделей, позволяющих определить величину прочности на сдвиг адгезионного соединения в рамках континуального подхода [11-14]. Кроме того, выше рассмотрена фрактальная модель адгезионной прочности, описывающая хорошо известный масштабный эффект адгезии [1] (рис. 4.5). Как правило, величина адгезионной прочности на сдвиг $\tau_к$ определяется методом выдергивания моноволокна (pull-out) [15]. Поэтому представляет интерес исследование двух вопросов: сравнительного анализа континуального и фрактального методов теоретической оценки величины $\tau_к$ в случае реальных полимерных композитов, наполненных короткими волокнами, и

оценка влияния адгезионной прочности на макроскопические свойства указанных композитов. Ниже будет выполнено решение этих вопросов на примере композитов на основе полиарилата [16].

Модель Келли-Тайсона [11] предполагает, что полимерная матрица композита является абсолютно пластичной и передающей только касательные напряжения. Кроме того, прочность на сдвиг на границе раздела считается постоянной величиной, характеризующей эффективность адгезионного взаимодействия матрица-волокно; данное приближение позволяет рассчитать ее по формуле Келли [11]:

$$\tau_{\text{к}}^{\text{Келли}} = \frac{\sigma_{\text{с}}\bar{d}}{2l_c}, \tag{4.10}$$

где $\bar{d}$ - диаметр волокна, $l_c$ - критическая длина волокна, $\sigma_{\text{с}}$ - прочность волокна на базовой длине.

Оценку критической длины волокна $l_c$ можно выполнить с помощью уравнения [17]:

$$\sigma_{\text{р}}^{\text{к}} = \sigma_{\text{н}}\varphi_{\text{н}}\left(1 - \frac{lc}{2\bar{l}}\right) + \sigma_{\text{р}}^{\text{м}}(1 - \varphi_{\text{н}}), \tag{4.11}$$

где $\sigma_{\text{р}}^{\text{к}}$, $\sigma_{\text{н}}$ и $\sigma_{\text{р}}^{\text{м}}$ - прочность композита, волокна наполнителя и полимерной матрицы, соответственно, $\varphi_{\text{н}}$ - объемное содержание волокон, $\bar{l}$ - средняя длина волокна.

Величина $\varphi_{\text{н}}$ определена согласно хорошо известной формуле [17]:

$$\varphi_{\text{н}} = \frac{W_{\text{н}}}{\rho_{\text{н}}}, \tag{4.12}$$

где $W_{\text{н}}$ и $\rho_{\text{н}}$ - массовое содержание и плотность наполнителя, соответственно.

Как отмечалось выше, адгезионная прочность $\tau_{\text{к}}$ обладает ярко выраженным масштабным эффектом: оно снижается по мере роста площади контакта волокно-матрица $S_{\text{к}}$. Нетрудно видеть, что формула Келли (уравнение (4.10)) отражает этот эффект. Величину $\tau_{\text{к}}$ в рамках фрактальной модели можно определить согласно уравнению (4.6).

В настоящей работе при расчете $S_{\text{к}}^{\text{фр}}$ согласно уравнению (4.2) в качестве $\bar{l}$ использована критическая длина волокна $l_c$ с целью согласования результатов фрактальной модели с полученны

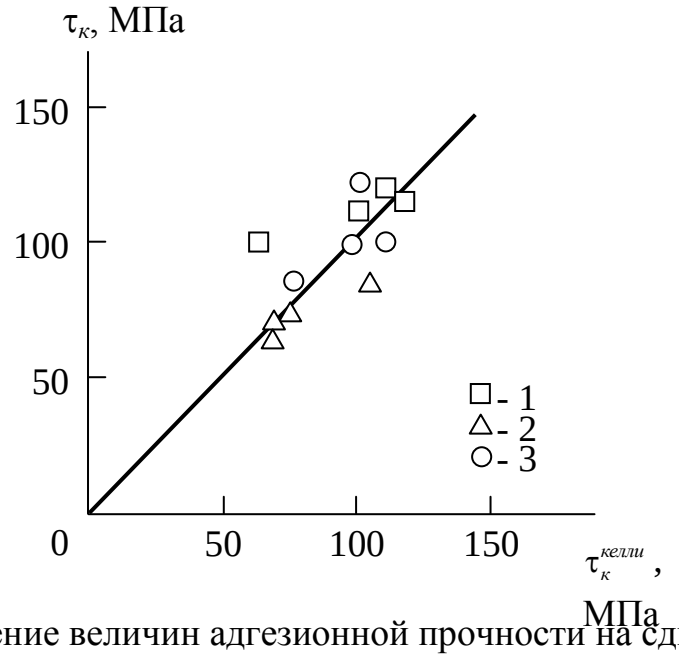



Рис. 4.6. Сравнение величин адгезионной прочности на сдвиг, полученных в рамках континуального ($\tau_{\text{к}}^{\text{Келли}}$) и фрактального ($\tau_{\text{к}}$) подходов для композитов ПАр/углен (1), ПАр/вниивлон (2) и ПАр/стекловолокно (3) [18]

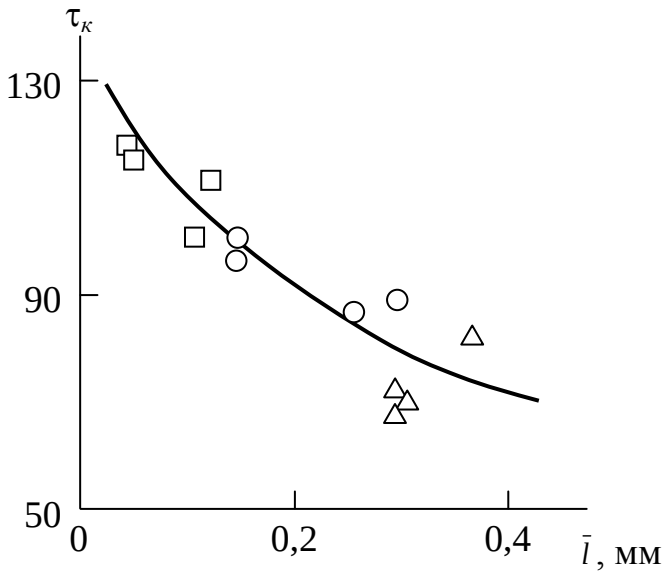



Рис. 4.7. Зависимость адгезионной прочности на сдвиг $\tau_{\text{к}}$, рассчитанной согласно уравнению (4.6), от средней длины волокна $\bar{l}$ для композитов на основе ПАр. Обозначения те же, что и на рис. 4.6 [18]

ми согласно формуле Келли. Сравнение величин $\tau_{\text{к}}^{\text{Келли}}$ и $\tau_{\text{к}}$, рассчитанных согласно уравнениям (4.10) и (4.6), соответственно, приведено на рис. 4.6. Как можно видеть, оба используемых подхода (континуальный и фрактальный) показали хорошее соответствие (среднее расхождение $\tau_{\text{к}}^{\text{Келли}}$ и $\tau_{\text{к}}$ составляет 11,6%).

На рис. 4.7 приведена зависимость адгезионной прочности на сдвиг $\tau_{\text{к}}$, рассчитанной согласно фрактальной модели (уравнение 4.6) от средней длины волокна $\bar{l}$ для рассматриваемых композитов на основе ПАр. Как можно видеть, наблюдается тенденция снижения $\tau_{\text{к}}$ по мере роста $\bar{l}$, что и предполагает масштабный эффект адгезионной прочности [1]. Отметим, что в предложенной фрактальной модели критическая длина волокна не является какой-либо граничной величиной.

Как отмечалось выше, уровень адгезионной прочность полимерная матрица-наполнитель во многом определяет свойства композитов. Этот аспект проблемы можно продемонстрировать на примере модуля упругости композитов $E_{\text{к}}$. Авторы [19] получили следующую эмпирическую формулу для оценки теоретического значения $E_{\text{к}}$ ($E_{\text{к}}^{\text{Т}}$):

$$E_{\text{к}}^{\text{Т}} = 900 + 56\varphi_{\text{н}}\tau_{\text{к}}, \text{ МПа.} \qquad (4.13)$$

На рис. 4.8. приведено сравнение экспериментальных $E_{\text{к}}$ и рассчитанных согласно уравнению (4.13) $E_{\text{к}}^{\text{Т}}$ (где величина $\tau_{\text{к}}$ оценена в рамках фрактальной модели, т.е. по уравнению (4.6)) значений модуля упругости для рассматриваемых композитов. Как можно видеть, и в этом случае получено достаточно хорошее соответствие теории и эксперимента: среднее расхождение $E_{\text{к}}$ и $E_{\text{к}}^{\text{Т}}$ составляет 18,8%, что является достаточной точностью для предварительных оценок.

Таким образом, предложенная выше фрактальная модель адгезионной прочности хорошо описывает данные для композитов на основе полиарилата, наполненных короткими волокнами разных типов. Результаты указанной модели хорошо согласуются с полученными в рамках континуального подхода (модели Келли-Тайсона). Показано влияние уровня адгезионной прочности на модуль упругости композитов.

Как отмечалось выше, адгезионная прочность соединений полимерная матрица-наполнитель имеет ярко выраженный мас

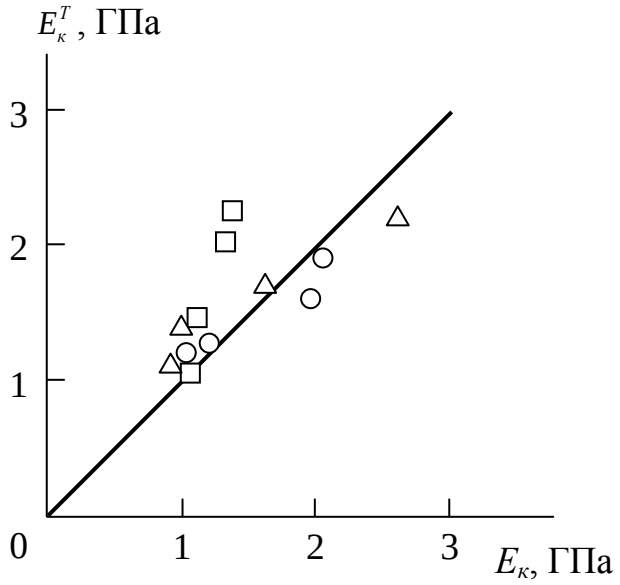



Рис. 4.8. Сравнение экспериментальных $E_к$ и рассчитанных согласно уравнению (4.13) $E_к^Т$ значений модуля упругости для композитов на основе ПАр. Обозначения те же, что и на рис. 4.6 [18]

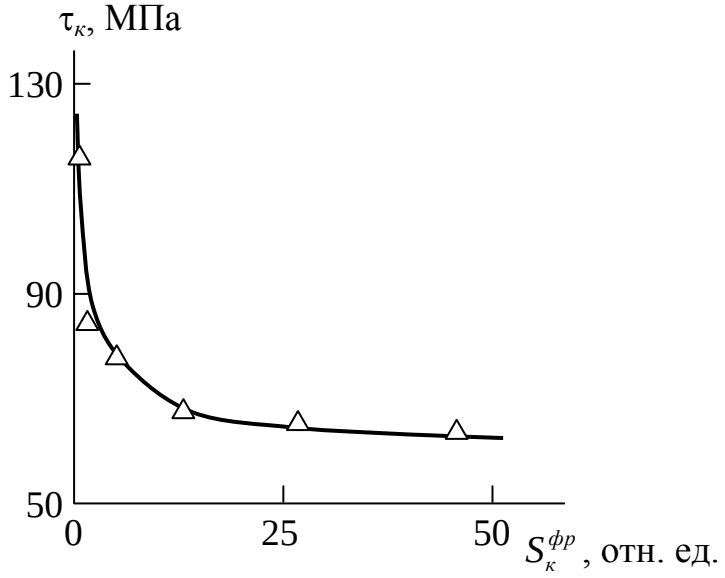



Рис. 4.9. Зависимость адгезионной прочности на сдвиг $\tau_к$ от реальной площади контакта $S_к^{фр}$ для системы эпоксиполимер ЭДТ-10 – борное волокно [21]

штабный эффект, который заключается в уменьшении адгезионной прочности на сдвиг $\tau_к$ [15] или уровня межфазной адгезии, характеризуемой параметром $b_\alpha$ [6], по мере роста площади контакта $S_к$ указанных соединений. Это правило в равной степени справедливо как для микро-, так и нанокомпозитов [6, 15]. В связи с этим возникает важный методологический вопрос. В настоящее время хорошо известно [20], что подавляющее число частиц, используемых в качестве наполнителя (нанонаполнителя), не зависимо от их формы и размера, имеют фрактальную поверхность. В то же время оценки величины $S_к$ выполняются в рамках евклидовой геометрии [15], что приводит к существенному расхождению номинальной и реальной величины $S_к$ [4]. Поэтому ниже будет выполнено дополнительной исследование зависимости адгезионной прочности от площади контакта для системы эпоксидиановый полимер - борное волокно [15] в рамках фрактального анализа для выяснения ряда особенностей эффекта межфазной адгезии [21, 22].

На рис. 4.9 приведена зависимость адгезионной прочности на сдвиг $\tau_к$ от реальной площади контакта полимерная матрица – волокно $S_к^{фр}$, определенной согласно уравнению (4.2), для системы эпоксидиановый полимер ЭДТ-10 – борное волокно, которая даже по форме отличается от зависимости $\tau_к(S_к)$ для этой же системы, приведенной в работе [15]: наблюдается гораздо более сильный спад $\tau_к$ по мере роста $S_к^{фр}$ по сравнению с корреляцией $\tau_к(S_к)$, что обусловлено гораздо большей вариацией величины $S_к^{фр}$ по сравнению с $S_к$ - если вторая из указанных величин изменяется примерно в 14 раз, то первая в 220 раз [22].

Перестроение приведенной на рис. 4.9 зависимости $\tau_к(S_к^{фр})$ в логарифмических координатах (рис. 4.10) позволяет получить линейную зависимость $\tau_к$ от $\ln S_к^{фр}$, которая аналитически описывается следующим эмпирическим уравнением [22]:

$$\tau_к = 100 - 11{,}5\ \ln S_к^{фр}, \text{ МПа}. \qquad (4.14)$$

Уравнение (4.14) позволяет оценку предельных значений $\tau_к$ для систем, у которых уровень физических и/или химических взаимодействий идентичен указанным взаимодействиям для системы эпоксиполимер ЭДТ-10 – борное волокно [6, 23]. Так, в нас-

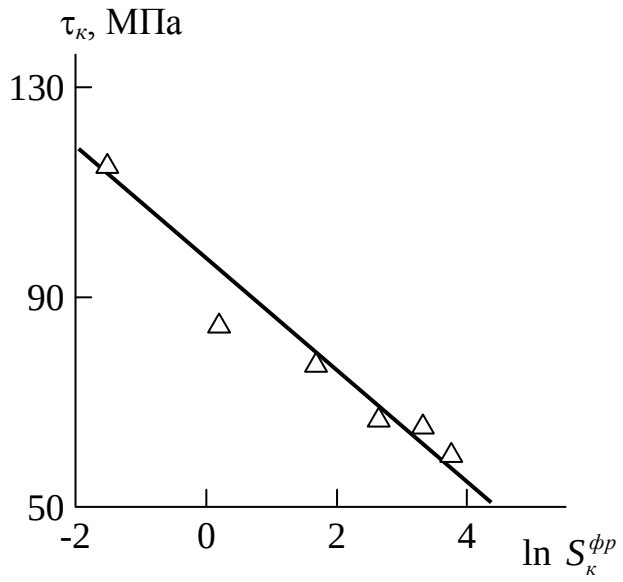



Рис. 4.10. Зависимость адгезионной прочности на сдвиг $\tau_к$ от реальной площади контакта $S_к^{фр}$ в логарифмических координатах для системы эпоксиполимер ЭДТ-10 – борное волокно [22]

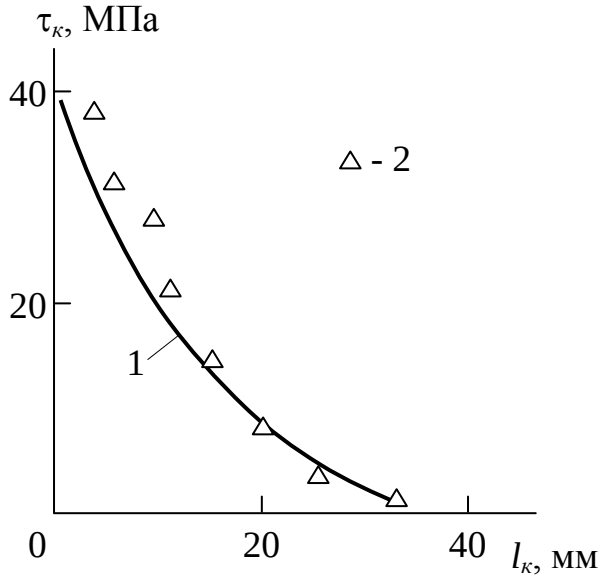



Рис. 4.11. Зависимости прочности адгезионного соединения на сдвиг $\tau_к$ от его длины $l_к$ для контакта эпоксиполимер-сталь. 1 – экспериментальные данные [10], 2 – расчет согласно уравнению (4.14) [26]

тоящее время известно [24], что минимальный размер дисперсных наночастиц, приводящих к усилению полимерных нанокомпозитов, равен 10 нм. При диаметре наночастиц меньше указанного наблюдается резкий спад степени усиления. Расчет величины $S_{\text{к}}^{\text{фр}}$ согласно уравнению (4.2) при $l_{\text{к}} = 10$ нм, $d_n = 2{,}95$ [6] и $a = 2$ нм и последующая оценка прочности адгезионного соединения согласно уравнению (4.14) дает максимальную величину $\tau_{\text{к}} = 483$ МПа. В то же время аналогичный расчет при $l_{\text{к}} = 2$ нм, $d_n = 2{,}95$ [6] и $a = 0{,}4$ нм дает $\tau_{\text{к}} = 66{,}4$ МПа, т.е. практически на порядок ниже. Оценку максимального размера частиц наполнителя $l_{\text{к}}^{max}$, способных повышать модуль упругости композита, также можно выполнить с помощью уравнений (4.2) и (4.14) при условии $\tau_{\text{к}} = 0$, $a = 0{,}05$ мм, $d_n = 2{,}0$. Тогда указанная верхняя граница размера частиц наполнителя равна ~2,1 мм.

Ранее был обнаружен эффект наноадгезии, который заключается в резком повышении уровня межфазной адгезии для нанокомпозитов по сравнению с микрокомпозитами [6]. Уравнение (4.14) позволяет объяснить указанный эффект. Как известно [25], в настоящее время считается, что наночастицами являются частицы с размерами в интервале 10÷100 нм. Расчет согласно уравнению (4.2) дает для таких частиц величину $S_{\text{к}}^{\text{фр}} = 2{,}8 \cdot 10^{-8} \div 3{,}45 \cdot 10^{-15}$ относительных единиц, что на 7÷14 порядков меньше величины $S_{\text{к}}^{\text{фр}}$ для системы эпоксиполимер ЭДТ-10 – борное волокно. Соответствующие оценки $\tau_{\text{к}}$ согласно уравнению (4.14) для наночастиц дают интервал 300÷483 МПа, что существенно больше интервала $\tau_{\text{к}} = 62 \div 116$ МПа для системы эпоксиполимер ЭДТ-10-борное волокно. Это означает, что наноадгезия является чисто размерным эффектом, т.е., истинным наноэффектом.

Таким образом, выполненный в рамках фрактальной модели анализ прочности адгезионного соединения эпоксиполимер ЭДТ-10 – борное волокно еще раз продемонстрировал, что указанная прочность является функцией реальной площади контакта наполнитель – полимерная матрица. Уменьшение размера частиц наполнителя приводит к резкому (на несколько порядков) снижению площади контакта и, как следствие, к существенному (в 4÷5 раз) повышению прочности адгезионного соединения. Эффект наноад-

гезии имеет чисто размерное происхождение, т.е. является истинным наноэффектом.

Авторы [26] использовали экспериментальные данные по масштабной зависимости адгезионной прочности на сдвиг $\tau_{\text{к}}$ от длины адгезионного соединения $l_{\text{к}}$ пары сталь-эпоксидный компаунд К-115 [1]. Величина $l_{\text{к}}$ варьировалась в пределах от 2 до 32 мм, что приводило к снижению $\tau_{\text{к}}$ от 32 МПа практически до нуля [1].

Теоретическая величина $\tau_{\text{к}}$ была получена в рамках фрактальной модели согласно уравнению (4.14). Для оценки реальной площади контакта $S_{\text{к}}^{\text{фр}}$ согласно уравнению (4.2) величина $d_n$ была принята равной 2,3 [26]. Выбор такого низкого значения $d_n$ ($2{,}0 \leq d_n \leq 3{,}0$ [27]) обусловлен известным фактом очень хорошей обработки поверхностей, применяемых в испытаниях для определения адгезионных характеристик.

На рис. 4.11 приведено сравнение экспериментальной и рассчитанной согласно уравнению (4.14) зависимостей $\tau_{\text{к}}$ ($l_{\text{к}}$), которое показало хорошее соответствие теории и эксперимента, как качественное, так и количественное. Отметим наличие очень сильного масштабного эффекта – увеличение $l_{\text{к}}$ от 2 до 25 мм, т.е. в 12,5 раз, приводит к снижению $\tau_{\text{к}}$ от 32 до 5 МПа, т.е. почти в 7 раз.

И в заключение рассмотрим простую теоретическую оценку размерности $d_n$ для проверки корректности выбора этого параметра. Указанную размерность можно оценить с помощью уравнения (4.4), где величина $S_u$ рассчитывалась согласно формуле (4.3) при $\rho_{\text{н}} = 7\,800$ кг/м$^3$. Расчет согласно уравнениям (4.3) и (4.4) показал, что в рассматриваемом случае значения $d_n$ варьируются в пределах 2,34÷2,41, т.е. сделанный выбор $d_n$ является корректным и приближение $d_n = const$ также корректно вследствие малой вариации $d_n$.

Таким образом, результаты выполненного выше анализа подтвердили наличие сильного масштабного эффекта адгезионной прочности и возможность его корректного описания с учетом реальной (фрактальной) площади поверхности адгезионного контакта [26].

До сих пор масштабный эффект адгезионной прочности рассматривался как зависимость адгезионной прочности на сдвиг $\tau_к$ от длины контакта $l_к$. Однако, существующие модели описания масштабного эффекта [28] предполагают также зависимость $\tau_к$ от диаметра волокна $d_в$, причем эти модели дают увеличении $\tau_к$ по мере понижения $d_в$ при прочих равных условиях. Авторы [29] выполнили сравнение двух теоретических моделей (континуальной [11] и фрактальной [3]), позволяющих оценить зависимость адгезионной прочности от диаметра волокна, а именно, уравнений (4.10) и (4.6), соответственно.

На рис. 4.12 приведено сравнение зависимостей адгезионной прочности на сдвиг $\tau_к^{Келли}$ и $\tau_к$, рассчитанных согласно континуальной и фрактальной моделям от диаметра полибензотиазольных волокон $d_в$. Как можно видеть, оба использованных подхода демонстрируют хорошее соответствие (среднее расхождение $\tau_к^{Келли}$ и $\tau_к$ составляет ~5%). Уравнение (4.6) предполагает, что приведенное на рис. 4.12 снижение $\tau_к$ по мере роста $d_в$ обусловлено увеличением реальной площади контакта $S_к^{фр}$ и, как следствие, повышением вероятности появления дефектов на площади контакта полимер-волокно. Следовательно, повышение диаметра волокон наполнителя приводит к снижению адгезионной прочности на границе раздела, что снижает механические характеристики полимерных композитов [29].

Как хорошо известно [30], уровень межфазной адгезии полимерная матрица-наполнитель во многом определяет свойства полимерных композитов. При хорошей межфазной адгезии наблюдается существенное повышение модуля упругости композита по сравнению с матричным полимером, при слабой связи полимерная матрица-наполнитель повышение модуля упругости композита невелико, а при отсутствии межфазной адгезии модуль упругости композита становится меньше соответствующего параметра для матричного полимера. Авторы [31] исследовали зависимость адгезионной прочности на сдвиг $\tau_к$ от площади контакта $S_к$ в системе эпоксиполимер-борное волокно и обнаружили снижение $\tau_к$ по мере роста $S_к$, что является общим эффектом для композитов, наполненных короткими волокнами [32, 33]. Авторы [31] объяснили указанный эффект неоднородностью распределения сдвиговых касательных напряжений на границе раздела полимер-волокно. Однако, общий характер этого

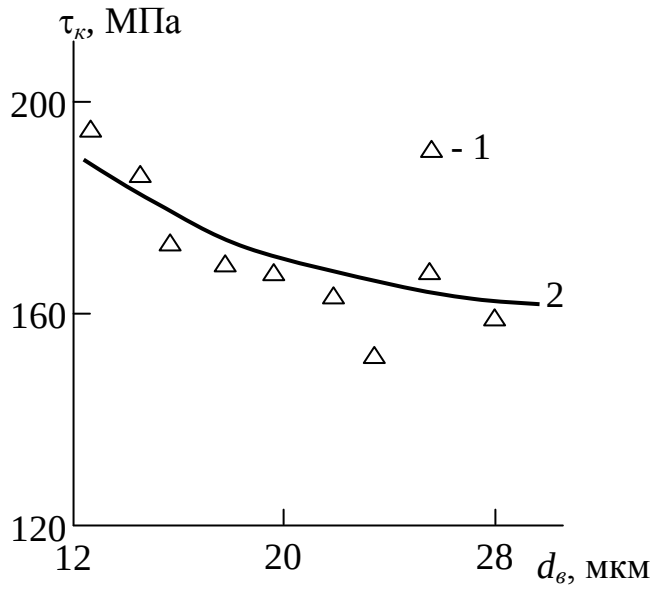



Рис. 4.12. Зависимости адгезионной прочности на сдвиг $\tau_к$, рассчитанной согласно уравнениям (4.10) (1) и (4.6) (2), от диаметра полибензотиазольных волокон $d_в$ [29]

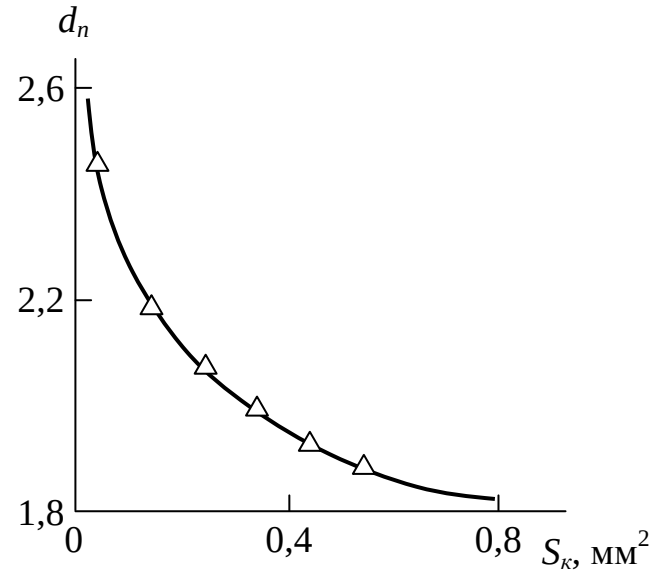



Рис. 4.13. Зависимость эффективной размерности поверхности борного волокна $d_n$ от площади контакта борное волокно-эпоксиполимер $S_к$ [34]

эффекта предполагает его более фундаментальную физическую основу. Поэтому авторы [34] выполнили описание снижения адгезионной прочности по мере роста площади контакта полимер-волокно в рамках фрактального анализа.

Очевидно, что изменение площади контакта $S_к$ может привести к вариации эффективной (реальной) структуры поверхности борного волокна, контактирующей с эпоксиполимером: чем больше $S_к$, тем больше вероятность обнаружения на указанной поверхности разного рода дефектов, уменьшающих площадь контакта и снижающих этим адгезионную прочность $\tau_к$. Реальную структуру поверхности борного волокна можно охарактеризовать ее фрактальной размерностью $d_n$ [35]. Расчет $d_n$ выполнен следующим образом. Сначала рассчитывалась удельная поверхность волокна $S_u$ в месте контакта с эпоксиполимером согласно формуле [5]:

$$S_u = \frac{6}{\rho_н D_ч}, \tag{4.15}$$

где $\rho_н$ - плотность наполнителя, $D_ч$ - диаметр его частиц.

Поскольку диаметр волокна $d_в$ - величина постоянная ($d_в = 0{,}135$ мм), то в качестве $D_ч$ использована длина контакта $l_к$, которая определяется из геометрических соображений согласно уравнению (4.1). Далее можно определить размерность $d_n$ согласно уравнению (4.4).

На рис. 4.13 приведена зависимость размерности $d_n$, рассчитанной указанным образом, от площади контакта эпоксиполимер-борное волокно $S_к$. Как можно видеть, наблюдается снижение $d_n$ по мере роста $S_к$, т.е. полимерная матрица «воспринимает» поверхность волокна как все более гладкую. Этот эффект обусловлен ростом количества дефектов, по которым адгезионный контакт невозможен, по мере увеличения $S_к$. Более того, при $S_к > 0{,}35$ мм$^2$ размерность $d_n < 2$, что означает появление на поверхности волокон зон , в которые не может проникнуть обладающая конечной жесткостью полимерная макромолекула [34].

Рис. 4.13 дает качественное объяснение эффекта наноадгезии, т.е. резкого повышения уровня межфазной адгезии для нанообъектов [6]. Нетрудно видеть, что для $S_к \to 0$, что типично для наночастиц, величина $d_n$ быстро стремится к предельной величине 2,95 [36]. Это приводит к повышению величины $\tau_к$, т.е. уровня межфазной адгезии.

Такой характер зависимости $d_n(S_к)$ предполагает уменьшение $\tau_к$ по мере снижения $d_n$. Это предположение подтверждает корреляция $\tau_к(d_n)$, приведенная на рис. 4.14. Как можно видеть, эта корреляция линейна и аналитически описывается следующим эмпирическим уравнением [34]:

$$\tau_к = 73(d_n - 1), \text{МПа}. \quad (4.16)$$

Как следует из уравнения (4.16), прочность адгезионного контакта волокно-полимер становится нулевой при $d_n = d = 1{,}0$. Условие $d = 1{,}0$ определяет линию, имеющую только одно конечное измерение (длину) и нулевые толщину и ширину [207]. В свою очередь, это означает отсутствие площади контакта и, как следствие, $\tau_к = 0$. Максимальная величина $\tau_к$ достигается при максимальном для реальных твердых тел значении $d_n = 2{,}95$ [36] и равна ~142 МПа [34].

Авторы [6] предложили следующее уравнение для расчета степени усиления $E_к/E_м$:

$$E_к/E_м = 1 + 15\left[1 - (d - d_n)^{1/1.7}\right], \quad (4.17)$$

где $E_к$ и $E_м$ - модуль упругости композита и матричного полимера, соответственно.

Из уравнения (4.17) следует снижение $E_к/E_м$ (уменьшение уровня межфазной адгезии [30]) по мере уменьшения $d_n$. При $d_n = 2{,}95$ величина $E_к/E_м$ максимальна и равна 12,4, что близко к предельной величине $E_к/E_м = 12{,}0$, полученной в рамках перколяционной модели [5]. При совершенно гладкой поверхности, которая определяется условием $d_n = 2{,}0$, величина $E_к/E_м = 1{,}0$, т.е. усиление композита отсутствует.

Таким образом, изложенные выше результаты показали, что масштабный эффект прочности адгезионного соединения реализуется за счет снижения эффективной размерности поверхности волокна по мере роста площади контакта, обусловленного повышением вероятности обнаружения дефектов на указанной поверхности. Прочность адгезионной связи является линейной функцией реальной структуры поверхности волокна, характеризуемой ее фрактальной размерностью. При достаточно больших площадях контакта полимер-волокно вероятность наличия макроскопических дефектов возрастает, что является важным различием микро- и нанокомпозитов [34].

Как отмечалось выше, для описания масштабного эффекта адгезионной прочности может быть использовано уравнение (4.7), полученное в рамках фрактального анализа. До настоящего времени выбор констант в указанном уравнении для разных систем полимер-волокно осуществлялся чисто эмпирически, в результате чего получена следующая вариация констант: $A = 0 \div 100$ , $B = 10 \div 15$ [38]. Очевидно что для целенаправленного применения уравнения (4.7) необходимо понять физический смысл констант А и В и получить методы их расчета с учетом конкретных характеристик исследуемой системы полимер-волокно. Ниже будет представлено решение этих задач с привлечением представлений фрактального анализа [39].

Как отмечалось выше, в настоящее время предполагается [9], что адгезионная прочность системы полимер-волокно определяется двумя факторами: химическим сродством адгезива и субстрата и способностью полимера диффундировать в волокно. В рамках фрактального анализа первый из указанных факторов можно учесть использованием числа пересечений (контактов) $N_{\text{к}}$ двух фрактальных объектов – поверхности волокна и макромолекулярного клубка полимера, имеющих размерности $d_n$ и $D_f$, соответственно. В этом случае величина $N_{\text{к}}$ определяется соотношением (4.8), в котором радиус инерции макромолекулярного клубка $R_g$ может быть оценен согласно уравнению (3.16). На рис. 4.4 приведена зависимость константы $A$ от параметра $N_{\text{к}}$ для трех систем полимер-волокно по данным работ [3, 26]. Эта зависимость хорошо аппроксимируется линейной корреляцией, которую аналитически можно выразить эмпирическим уравнением (4.9).

Способность полимера диффундировать в волокно также можно трактовать в рамках фрактального анализа. Как известно [40], глубина диффузии $l_{\text{диф}}$ рассматривается как результат взаимодействия двух фрактальных объектов (полимера и поверхности волокна), для которого существует единственный линейный масштаб $l$. Полагая $l_{\text{диф}} = l$, получим модифицированный вариант уравнения (3.25):

$$l_{\text{диф}} \approx a' \left(\frac{d_b}{2a'}\right)^{2(d-d_n)/3}, \qquad (4.18)$$

где $a'$ - нижний линейный масштаб фрактального поведения структуры полимера, в дальнейшем принимаемый равным длине

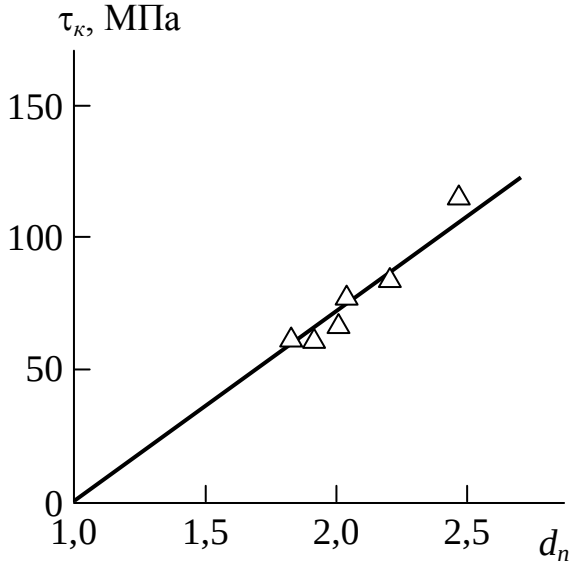



Рис. 4.14. Зависимость адгезионной прочности на сдвиг $\tau_к$ от эффективной размерности поверхности борного волокна $d_n$ для контакта эпоксиполимер-борное волокно [34]

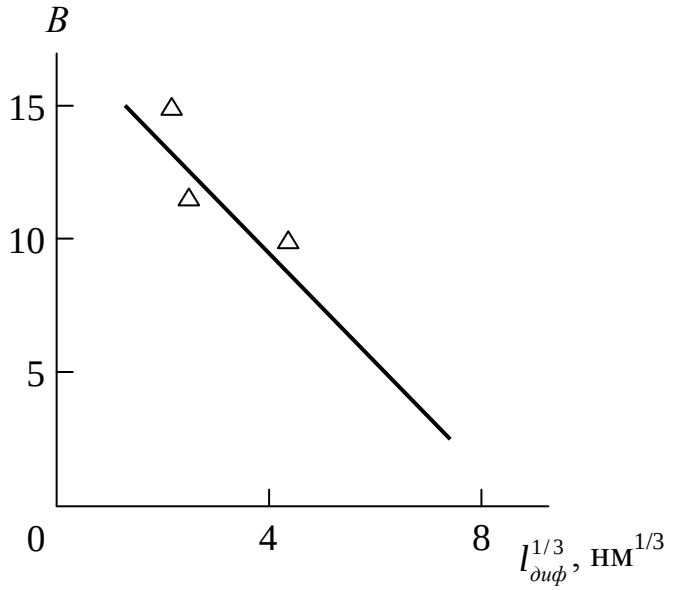



Рис. 4.15. Зависимость константы $B$ от толщины диффузионного слоя $l_{диф}$ контакта полимер-волокно [38]

его статистического сегмента $l_{\text{ст}}$. В рассматриваемом случае $l_{\text{ст}} \approx 0{,}7$ нм [6].

На рис. 4.15 приведена зависимость константы B от параметра $l_{\text{диф}}^{1/3}$ (такая форма зависимости $B\left(l_{\text{диф}}\right)$ выбрана с целью ее линеаризации). Как следует из данных рис. 4.15, наблюдается снижение B по мере роста $l_{\text{диф}}$, что аналитически можно выразить следующим образом [38]:

$$B = 18 - 2{,}08\, l_{\text{диф}}^{1/3}, \tag{4.19}$$

где $l_{\text{диф}}$ дается в нм.

Сочетание уравнений (4.7), (4.9) и (4.19) позволяет получить следующее обобщенное уравнение для оценки прочности адгезионного соединения полимер-волокно $\tau_{\text{к}}$ [38]:

$$\tau_{\text{к}} = 15{,}2\,(N_{\text{к}} - 7{,}2) - \left(18 - 2{,}08 l_{\text{диф}}^{1/3}\right) \ln S_{\text{к}}^{\text{фр}}\,. \tag{4.20}$$

Уравнение (4.20) дает возможность идентифицировать структурные факторы, определяющие величину $\tau_{\text{к}}$: диаметр $d_{\text{в}}$ и контактную длину $l_{\text{к}}$ волокна, размерности поверхности волокна $d_n$ и макромолекулярного клубка
$D_f$, молекулярные характеристики полимера $l_0, \text{C}_\infty, M_w$ и $m_0$, контролирующие величину $R_g$ согласно уравнению (3.15), а также нижние линейные масштабы фрактального поведения поверхности волокна и полимера. Эти факторы учитывают три основных процесса при образовании адгезионного соединения полимер-волокно: формирование реальной поверхности контакта и числа мест контакта, а также диффузионные процессы в граничном слое.

С учетом цитированных выше данных уравнение (4.20) можно записать следующим образом: для системы ЭДТ-10- борное волокно [38]:

$$\tau_{\text{к}} = 77 - 13{,}6 \ln S_{\text{к}}^{\text{фр}}, \tag{4.21}$$

и для системы ПСФ-СВМ [208]:

$$\tau_{\text{к}} = 8{,}6 - 8{,}7 \ln S_{\text{к}}^{\text{фр}}. \tag{4.22}$$

На рис. 4.16 и 4.17 приведено сравнение полученных экспериментально $\tau_{\text{к}}$ и рассчитанных согласно уравнениям (4.21) и (4.22) $\tau_{\text{к}}^{\text{Т}}$, соответственно, зависимостей прочности на сдвиг адгезионного соединения от евклидовой площади этого соединения $S_{\text{к}}$

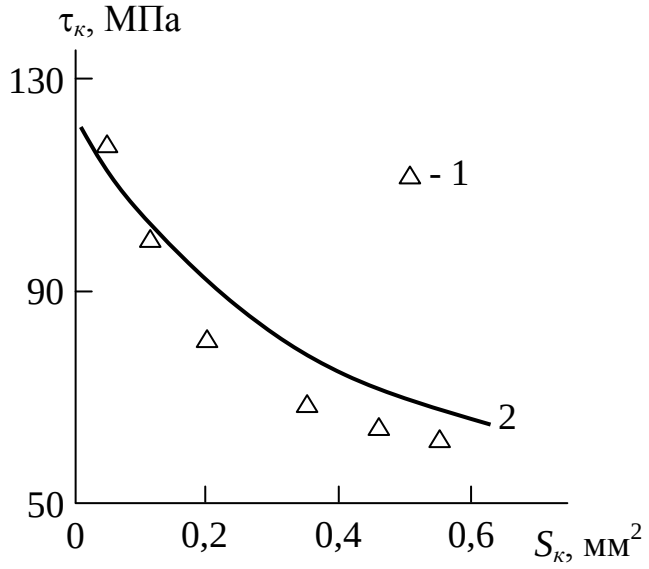



Рис. 4.16. Зависимости полученной экспериментально $\tau_{\text{к}}(1)$ и рассчитанной согласно уравнению (4.21) $\tau_{\text{к}}^{\text{Т}}(2)$ прочности на сдвиг адгезионного соединения от евклидовой площади этого соединения $S_{\text{к}}$ для системы ЭДТ-10-борное волокно [38]

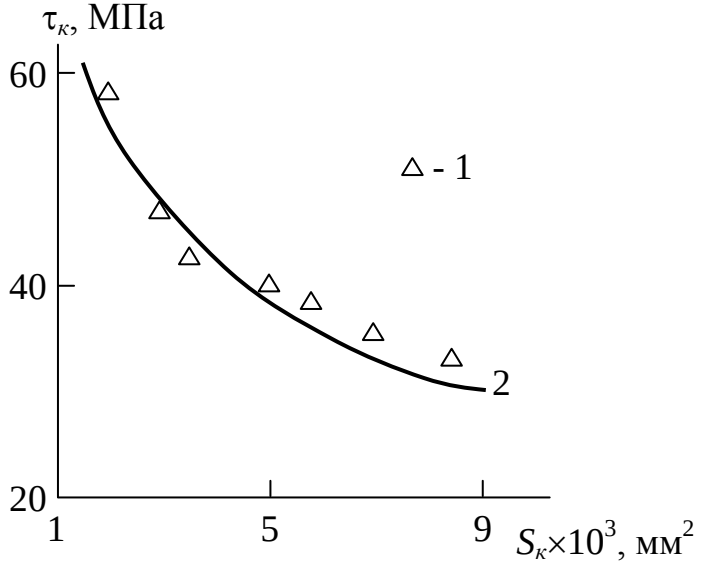



Рис. 4.17. Зависимости полученной экспериментально $\tau_{\text{к}}$ (1) и рассчитанной согласно уравнению (4.22) $\tau_{\text{к}}^{\text{Т}}$ (2) прочности на сдвиг адгезионного соединения от евклидовой площади этого соединения $S_{\text{к}}$ для системы ПСФ-СВМ [38]

для указанных выше систем. Как можно видеть, получено хорошее соответствие теории и эксперимента – среднее расхождение $\tau_к$ и $\tau_к^Т$ для системы ЭДТ-10-борное волокно составляет 10,5% для системы ПСФ-СВМ-6,5%.

Таким образом, рассмотрена обобщенная структурная модель, основанная на представлениях фрактального анализа, которая позволяет количественную оценку прочности адгезионного соединения полимер-волокно. В рамках этой модели выделена достаточно большая группа структурных и молекулярных факторов, совокупно определяющих указанную прочность. Предложенная модель адекватно описывает масштабный эффект прочности адгезионного соединения и дает хорошее соответствие с экспериментом.

Одним из интересных и важных с теоретической и практической точек зрения является вопрос о моменте установления адгезионной связи между волокном и полимерной матрицей. По этому поводу существуют две основные гипотезы. Первая из них предполагает установление адгезионной связи в тот период, когда адгезив еще жидкий, согласно согласно второй – указанная связь устанавливается в процессе реакции полимеризации полиме-ра. Вторая гипотеза подразумевает, что адгезионная прочность на сдвиг $\tau_к$ растет по мере повышения степени завершенности реакции отверждения [32]. Авторы [1] привели ряд схематических зависимостей $\tau_к$ от степени завершенности реакции отверждения α, полученных в рамках континуальных моделей. Отметим, что последние модели достаточно сложны и содержат ряд трудно определяемых параметров, что затрудняет их практическое применение. Поэтому ниже будет дано теоретическое описание зависимостей $\tau_к(\alpha)$ в рамках фрактального анализа и сравнение результатов предложенной модели с экспериментальными данными для системы эпоксиполимер ЭДТ-10-стальная проволока [32].

Поскольку описания кинетики отверждения эпоксидной смолы ЭДТ-10 в работах [1, 32] не приведено, то для теоретической трактовки зависимости $\tau_к(\alpha)$ будет использована типичная негомогенная кинетика отверждения эпоксиполимеров, предполагающая изменение структуры сшиваемого макромолекулярного клубка (микрогеля [41]) по мере роста α [42, 43]. В рамках фрактального анализа структура микрогеля характеризуется его фрактальной размерностью $D_f$ [43]. В качестве экспериментальных данных ис-

пользована зависимость $\tau_к(\alpha)$ для системы эпоксиполимер ЭДТ-10-стальная проволока, имеющая диаметр 0,15 мкн и две площади их контакта $S_к = 0{,}15$ и 1,35 мм$^2$ [1].

В рамках обобщенной фрактальной модели [38] зависимость прочности адгезионного соединения на сдвиг $\tau_к$ от его структурных характеристик и с учетом масштабного эффекта можно получить согласно уравнению (4.20). Толщина слоя диффузии полимера b поверхность волокна $l_{диф}$ определена согласно уравнению (4.18), где $a' = l_{ст}$, а длина статистического сегмента $l_{ст}$ рассчитана по уравнению (2.14), в котором характеристическое отношение $C_\infty$ контролируется размерностью $D_f$ [44]:

$$C_\infty = \frac{1}{2 - D_f}. \tag{4.23}$$

В свою очередь, величина размерности $D_f$ в случае негомогенной кинетики реакции отверждения определяется с помощью соотношения [45, 46]:

$$\alpha - t^{(3-D_f)/2}, \tag{4.24}$$

где $t$ – продолжительность указанной реакции.

Оценки согласно соотношению (4.24) показали вариацию размерности $D_f$ в интервале 1,8÷2,3 при изменении α от 0,40 до 0,98 для модельной негомогенной реакции сшивания [42, 43]. В связи с этой оценкой следует отметить следующее фундаментальное положение. Как известно [47], размерность $D_f$ связана с евклидовой размерностью пространства d и спектральной (фрактонной) размерностью микрогеля $d_s$ уравнением (3.5). При максимально возможной вариации $d_s$ от 1,0 для линейных макромолекул до 1,33 для плотносшитых микрогелей [48] и условий $d = const = 3$ величина $D_f$ изменяется в пределах 1,667÷2,0. Повышение $D_f$ больше предельной величины 2,0 означает, что микрогель «не помещается» в трехмерном евклидовом пространстве, что обусловлено эффектом исключенного объема [47]. Для фантомных микрогелей, т.е., не учитывающих указанного эффекта, справедлива следующая формула [49]:

$$\frac{D_f}{D_f + 2} = \frac{d_s}{2}, \tag{4.25}$$

которая допускает $D_f = 4{,}0$.

Максимальная величина $D_f$ для реальных сшитых полимеров может быть получена в случае максимальной размерности структуры отвержденного эпоксиполимера $d_f = 3{,}0$ согласно уравнению (3.7), что дает при номинальных величинах $D_f > 2{,}0$ эффективную размерность $D_f \approx 1{,}81$. Иначе говоря, при $D_f > 2{,}0$ наблюдается эффект «сворачивания» микрогеля, аналогичный эффекту сворачивания крови [50, 51].

На рис. 4.18 приведено сравнение полученных экспериментально и рассчитанных согласно изложенной выше методике (согласно уравнению (4.20)) зависимостей $\tau_{\text{к}}(\alpha)$ для системы эпоксиполимер-стальная проволока при $S_{\text{к}}^{\text{фр}} = S_{\text{к}} = 0{,}15$ и 1,35 мм$^2$ [52, 53]. Как можно видеть, получено хорошее соответствие указанных зависимостей по форме как с экспериментальными данными, так и со схематической зависимостью $\tau_{\text{к}}(\alpha)$, полученной в работе [1] в рамках континуальных моделей (см. рис. 5.25е в работе [1]), хотя при получении этих зависимостей использованы принципиально различающиеся постулаты. Более того, получено даже удовлетворительное количественное соответствие теории и эксперимента (их среднее расхождение составляет ~ 23%). Очевидно, последнее обстоятельство обусловлено сходством кинетики отверждения для ЭДТ-10 и модельного эпоксиполимера [42].

И в заключение необходимо сделать следующее замечание. Если выполнить расчет адгезионной прочности $\tau_{\text{к}}$ для системы эпоксиполимер-стальная проволока согласно уравнению (4.20), но в предложении $D_f < 2{,}0$ для любых $\alpha$, то можно получить теоретические зависимости $\tau_{\text{к}}(\alpha)$, приведенные на рис. 4.19. Эти зависимости подобны другому типу рассматриваемой корреляции, полученному в рамках континуальных подходов (см. рис. 5.25г и 5.25д работы [1]). Сравнение графиков рис. 4.18 и 4.19 показывает, что основным различием между ними является спад $\tau_{\text{к}}$ при условии $D_f > 2{,}0$. Следовательно, причиной этого спада является описанный выше эффект «сворачивания» микрогеля при $D_f > 2{,}0$ [52, 53].

Таким образом, выше предложено теоретическое описание изменения прочности адгезионного соединения $\tau_{\text{к}}$ по мере вариации степени завершенности реакции отверждения $\alpha$ для системы эпоксиполимер-стальная проволока в рамках обобщенной фрак-

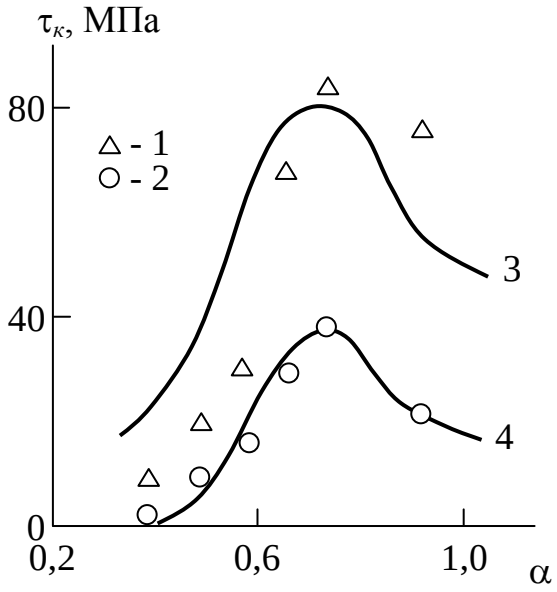



Рис. 4.18. Полученные экспериментально (1, 2) и рассчитанные согласно уравнению (4.20) (3, 4) зависимости прочности адгезионного соединения $\tau_к$ от степени завершенности реакции отверждения α при площади контакта $S_к = 0{,}15$ (1, 3) и 1,35 (2, 4) мм$^2$ для системы эпоксиполимер-стальная проволока [53]

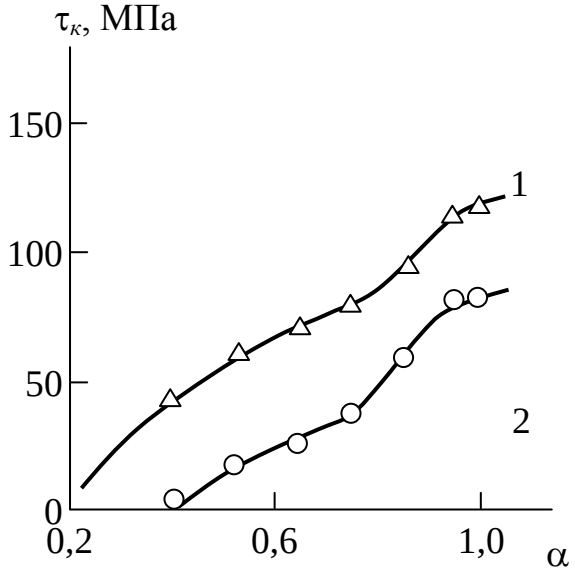



Рис. 4.19. Зависимости прочности адгезионного соединения на сдвиг $\tau_к$ от степени завершенности реакции отверждения $\alpha$, рассчитанные согласно уравнению (4.20) при $D_f < 2{,}0$ и площади контакта $S_к^{фр} = S_к = 0{,}15$ (1) и 1,35 (2) мм$^2$ для системы эпоксиполимер-стальная проволока [52]

тальной модели [38]. Обнаружено, что данная модель качественное соответствие с подходами, предложенными в рамках континуальных трактовок. Более того, эта модель показала удовлетворительное количественное соответствие с экспериментальными данными для рассматриваемой системы. Спад величины $\tau_{\text{к}}$ при больших $\alpha$, наблюдаемый экспериментально, обусловлен эффектом «сворачивания» микрогеля при его размерности $D_f > 2{,}0$. Полученные результаты предполагают установление адгезионной связи полимер-волокно в ходе реакции отверждения эпоксиполимера [53].

## 4.2. Роль межфазных областей в формировании свойств полимерных композитов

Как хорошо известно [19, 54], полимерные композиты, наполненные короткими волокнами, имеют сложную структуру, включающую следующие структурные компоненты: наполнитель, межфазные области и собственно объемная полимерная матрица. Взаимодействие указанных структурных компонент определяет макроскопические свойства полимерных композитов, наиболее важными из которых является упругость и прочность, характеризуемые модулем упругости и напряжением разрушения. Как известно [19, 54], эти параметры могут иметь противоположные тенденции изменения при вариации содержания наполнителя, что предполагает участие разных структурных компонент в их формировании. Поэтому ниже выполнено исследование вопроса, какие структурные компоненты определяют упругость и прочность композитов на основе полиарилата (ПАр), наполненных короткими волокнами разного типа: углеродным волокном (углен), органическим (вниивлон) и стекловолокном [55].

Как указано в работе [56], для исследования влияния наполнителей успешно применяется калориметрический метод, позволяющий определить ряд важных характеристик наполненных полимерных систем. Экспериментальные данные в общем показывают уменьшение скачка теплоемкости при постоянном давлении $\Delta C_{\text{p}}^{\text{к}}$ у температуры стеклования по мере роста содержания наполнителя. Это однозначно свидетельствует об исключении некоторой части макромолекул из участия в кооперативном процессе стеклования вследствие их взаимодействия с поверхностью на-

полнителя [56]. На рис. 4.20 приведена зависимость $\Delta C_{\text{р}}^{\text{к}}$ от объемного содержания наполнителя $\varphi_{\text{н}}$ , которое определено согласно уравнению (4.12).

Как следует из данных рис. 4.20, для композитов ПАр/вниивлон получено резкое увеличение $\Delta C_{\text{р}}^{\text{к}}$ по мере роста $\varphi_{\text{н}}$, причем уже малых $\varphi_{\text{н}}$ порядка 0,10 величина скачка теплоемкости для композита $\Delta C_{\text{р}}^{\text{к}}$ превышает этот параметр для исходного полимера $\Delta C_{\text{р}}^{n}$ (для ПАр $\Delta C_{\text{р}}^{n} = 0{,}49$ кДж/(кг · К) [19]). Для композитов ПАр/стекловолокно зависимость $\Delta C_{\text{р}}^{\text{к}}(\varphi_{\text{н}})$ имеет ожидаемы характер – величина $\Delta C_{\text{р}}^{\text{к}}$ снижается от 0,24 до 0,10 кДж/(кг · К) при увеличении $\varphi_{\text{н}}$ от 0,024 до 0,168. Такая зависимость предполагает увеличение относительной доли межфазных областей $\varphi'_{\text{мф}}$, которую можно рассчитать согласно уравнению [56]:

$$\varphi'_{\text{мф}} = 1 - \frac{\Delta C_{\text{р}}^{\text{к}}}{\Delta C_{\text{р}}^{n}}. \qquad (4.26)$$

Расчет согласно уравнению (4.26) показал увеличение $\varphi'_{\text{мф}}$ от 0,51 до 0,80 по мере роста $\varphi_{\text{н}}$ в указанном выше интервале.

Для композитов ПАр/углен зависимость $\Delta C_{\text{р}}^{\text{к}}(\varphi_{\text{н}})$ занимает промежуточное положение между аналогичными кривыми для двух рассмотренных выше композитов на основе ПАр.

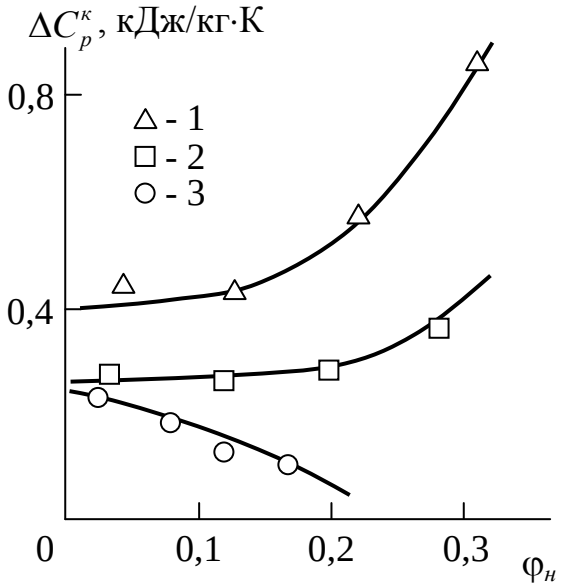



Рис. 4.20. Зависимости скачка теплоемкости при постоянном давлении $\Delta C_{\text{р}}^{\text{к}}$ у температуры стеклования от объемного содержания наполнителя $\varphi_{\text{н}}$ для композитов для композитов ПАр/вниивлон (1), ПАр/углен (2) и ПАр/стекловолокно (3) [7]

Увеличение $\Delta C_{\text{р}}^{\text{к}}$ по мере роста $\varphi_{\text{н}}$ для системы ПАр/вниивлон можно объяснить в рамках качественной модели [56]. Если в соответствии с представлениями о конформациях адсорбированных макромолекул считать, что макромолекула на поверхности принимает форму петли, но не растягивается на ней, то совершенно очевидно, что концы такой петли значительно слабее связаны друг с другом, чем в объеме. Следовательно, амплитуда колебаний участков цепи между точками контактов с поверхностью увеличивается, что приводит к повышению абсолютного значения теплоемкости. При этом, поскольку размер петель, вероятно, меньше длины кинетического сегмента цепи, сегментальная подвижность может уменьшаться (снижение $\Delta C_{\text{р}}^{\text{к}}$), в то время как амплитуда колебаний отдельных атомных групп в петле возрастает [56]. Таким образом, сравнение зависимостей $\Delta C_{\text{р}}^{\text{к}}(\varphi_{\text{н}})$ для композитов ПАр/стекловолокно и ПАр/вниивлон демонстрирует, что для первых вытяжка полимерных макромолекул на поверхности волокна и сильные физические взаимодействия подавляют молекулярную подвижность в межфазном слое, а для вторых точечные химические связи и отсутствие физических взаимодействий усиливают ее [19, 54].

Отметим, что оценки согласно уравнению (4.26) дают явно завышенные значения параметра $\varphi'_{\text{мф}}$ для композитов ПАр/стекловолокно. Поскольку в теплофизических исследованиях измеряются свойства всего образца, то следует предположить, что параметр $\varphi'_{\text{мф}}$ характеризует долю плотноупакованных областей структуры композита $\varphi_{\text{пл}}$, которую можно выразить суммой [54]:

$$\varphi_{\text{пл}} = \varphi_{\text{н}} + \varphi_{\text{кл}} + \varphi_{\text{мф}}, \tag{4.27}$$

где $\varphi_{\text{н}}, \varphi_{\text{кл}}$ и $\varphi_{\text{мф}}$ - относительные объемные доли наполнителя, областей локального порядка (нанокластеров) полимерной матрицы и собственно межфазных областей в строгом физическом смысле этого термина, соответственно.

Относительная доля нанокластеров $\varphi_{\text{кл}}$ определена согласно перколяционному соотношению (3.1). В этом случае величина $\varphi_{\text{мф}}$, определенная согласно уравнениям (3.1), (4.26) и (4.27), для композитов ПАр/стекловолокно варьируется в пределах

0,043÷0,155, что хорошо согласуется с оценками этого параметра, выполненными другими способами [19].

Для определения модуля упругости композитов $E_к$ авторы [5] предложили следующее перколяционное соотношение:

$$\frac{E_к}{E_м} = 1 + 11\varphi_н^{1,7}, \qquad (4.28)$$

где $E_м$- модуль упругости матричного полимера, равный для ПАр 0,90 ГПа [19].

На рис. 4.21 приведено сравнение экспериментальных $E_к$ и рассчитанных согласно уравнению (4.28) $E_к^Т$ величин модуля упругости для рассматриваемых композитов. Как следует из данных этого рисунка, если для композитов ПАр/вниивлон и ПАр/углен получено достаточно хорошее соответствие теории и эксперимента (среднее расхождение $E_к$ и $E_к^Т$ для них составляет 12%), то для композитов ПАр/стекловолокно величины $E_к^Т$ существенно ниже полученных экспериментально. Авторы [57] показали, что межфазные области, в которых взаимодействием с наполнителем подавлена молекулярная подвижность, являются таким же армирующим элементом структуры, как и собственно наполнитель. Поэтому соотношение (4.28) преобразуется в уравнение (2.16)

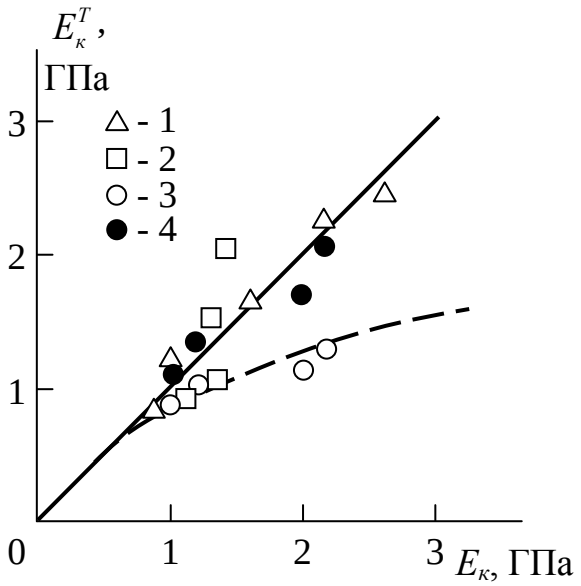



Рис. 4.21. Сравнение полученных экспериментально $E_к$ и рассчитанных согласно уравнениям (4.28) (1÷3) и (4.29) (4) $E_к^Т$ величин модуля упругости для композитов ПАр/вниивлон (1), ПАр/углен (2) и ПАр/стекловолокно (3, 4). Прямая линия дает соотношение 1:1 [7]

Сравнение полученных экспериментально $E_к$ и рассчитанных согласно уравнению (2.16) $E_к^Т$ величин модуля упругости для композитов ПАр/стекловолокно также приведено на рис. 4.21, откуда следует, что модифицированное уравнение (2.16) дает хорошее соответствие с экспериментом (в этом случае среднее расхождение $E_к$ и $E_к^Т$ составляет всего 4,6%). Таким образом, полученные результаты продемонстрировали, что величину модуля упругости рассматриваемых полимерных композитов определяют две структурные компоненты: межфазные области и собственно наполнитель, которые для этих композитов являются армирующими элементами. Высокие и сравнимые по абсолютной величине значения $E_к$ для композитов ПАр/вниивлон и ПАр/стекловолокно при $W_н = 35$ мас. % (2,67 и 2,10 ГПа, соответственно) достигаются за счет разных факторов. Если для ПАр/вниивлон этим фактором является низкая плотность наполнителя, что приводит к высоким значениям $\varphi_н$ согласно уравнению (4.12), то для композитов ПАр/стекловолокно таким фактором является формирование межфазных областей [58].

Далее рассмотрим вопрос, какие структурные компоненты определяют прочность композита ПАр/стекловолокно. Нарисава [59] получил упрощенный вариант уравнения Берстеда применительно к ПАр (3.20).

Авторы [44] показали, что в качестве $M_е$ для конденсированного состояния полимеров следует принимать молекулярную массу $M_{кл}$ участка цепи между нанокластерами. Оценить величину $M_{кл}$ можно следующим образом. Очевидно, что из трех перечисленных выше плотноупакованных структурных компонент композита стекловолокно как низкомолекулярное вещество не может формировать сетку макромолекулярных зацеплений и поэтому для оценки $M_е(M_{кл})$ следует использовать характеристики кластерной структуры полимерной матрицы и межфазных областей, имеющих суммарную относительную долю $(\varphi_{кл} + \varphi_{мф})$. Тогда плотность сетки макромолекулярных зацеплений $\nu_{кл}$ для указанных областей можно определить следующим образом [44]:

$$\nu_{кл} = \frac{\varphi_{кл} + \varphi_{мф}}{SC_\infty l_0}, \qquad (4.29)$$

где $S$ – площадь поперечного сечения макромолекулы, $C_\infty$ - характеристическое отношение, $l_0$ - длина скелетной связи основной цепи. Для ПАр величины $S, C_\infty$ и $l_0$ равны 30,9Å$^2$ , 3,3 и 0,149 нм, соответственно.

И наконец, величина $M_{кл}$ рассчитана согласно уравнению [44]:

$$M_{кл} = \frac{\rho_к N_А}{\nu_{кл}}, \qquad (4.30)$$

где $\rho_к$ - плотность композита, $N_А$ - число Авогадро.

Таблица 4.1

Структурные и механические характеристики композитов ПАр/стекловолокно [7]

| $\varphi_н$ | $\rho_к$, кг/м$^3$ | $M_{кл}$, кг/моль | $\sigma_р^к$, МПа | $\sigma_р^Т$, МПа | Δ, % |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,024 | 1270 | 0,239 | 217 | 216 | 0,5 |
| 0,072 | 1330 | 0,227 | 235 | 234 | 0,5 |
| 0,120 | 1410 | 0,210 | 245 | 262 | 6,9 |
| 0,168 | 1490 | 0,217 | 260 | 267 | 2,7 |

*Примечание:* Δ - процентное расхождение параметров $\sigma_р^к$ и $\sigma_р^Т$.

Величины $\rho_к$ для композитов ПАр/стекловолокно приняты согласно данным [55] (табл.4.1), а отношение $2M_е/\overline{M}_п$ в уравнении (3.20) не учитывалось, поскольку это вносит погрешность менее 2%. В табл. 4.1 приведено сравнение полученных экспериментально $\sigma_р^к$ и рассчитанных согласно уравнению (3.20) $\sigma_р^Т$ значений напряжения разрушения для композитов ПАр/стекловолокно. Как можно видеть, предложенная трактовка дает хорошее соответствие с экспериментом (среднее расхождение $\sigma_р^к$ и $\sigma_р^Т$ составляет всего 2,7%). Следовательно, прочность композитов ПАр/стекловолокно, характеризуемая напряжением разрушения, определяется двумя структурными компонентами: полимерной матрицей и межфазными областями [58].

Таким образом, выполнен структурный анализ упругости и прочности композитов на основе полиарилата, наполненных короткими волокнами. Показана, что эти свойства контролируются разными структурными компонентами композита, а именно, упругость – межфазными областями и собственно наполнителем,

прочность – межфазными областями и объемной полимерной матрицей. Поэтому следует выделить важную роль межфазных областей, которые контролируют оба указанных свойства композита.

Исследование молекулярной подвижности в полимерных композитах представляет большой интерес с точки зрения изучения структурных изменений матричного полимера, происходящих при введении наполнителя [23]. В первую очередь этот аспект относится к формированию межфазных областей, в которых молекулярная подвижность подавлена сильными взаимодействиями полимерной матрицы с поверхностью наполнителя. В настоящее время существует ряд методов, позволяющих исследовать межфазные явления в полимерных композитах, используя соответствующие изменения уровня молекулярной подвижности [60]. Ниже будет выполнено исследование структурных изменений в композитах на основе эпоксидиановой смолы ЭДТ-10, наполненных короткими стекловолокнами, по результатам релаксационной спектрометрии [61, 62].

На рис. 4.22 приведены зависимости тангенса угла механических потерь $tg\ \delta$ от температуры испытаний $T$ для эпоксиполимера ЭДТ-10 и четырех стеклопластиков ЭДТ-10/стекловолокно на его основе с массовым содержанием наполнителя $W_{\text{н}} \approx 61{,}8 \div 73{,}0$ мас. %. Как следует из данных этого рисунка, наблюдается систематическое снижение $tg\ \delta$ по мере роста $W_{\text{н}}$ в области релаксационного α-перехода, т.е. при температуре стеклования $T_{\text{с}}$ [61]. Такое поведение объясняется формированием межфазных областей, в которых молекулярная подвижность существенно ниже наблюдаемой для ненаполненного полимера (или полимерной матрицы), что обусловлено сильными взаимодействиями полимер-наполнитель на межфазной границе [60]. В рамках трехкомпонентной модели структура композита представлена тремя структурными компонентами: собственно наполнитель, полимерная матрица и межфазные области, которые имеют тангенс угла механических потерь $tg\ \delta_{\text{н}}$, $tg\ \delta_{\text{м}}$, $tg\ \delta_{\text{мф}}$ и объемное содержание $\varphi_{\text{н}}$, $\varphi_{\text{м}}$ и $\varphi_{\text{мф}}$, соответственно. Величина $\varphi_{\text{н}}$ определена согласно формуле (4.12) и в общем случае величину тангенса угла механических потерь композита $tg\ \delta_{\text{к}}$ можно определить согласно правилу смесей [60]:

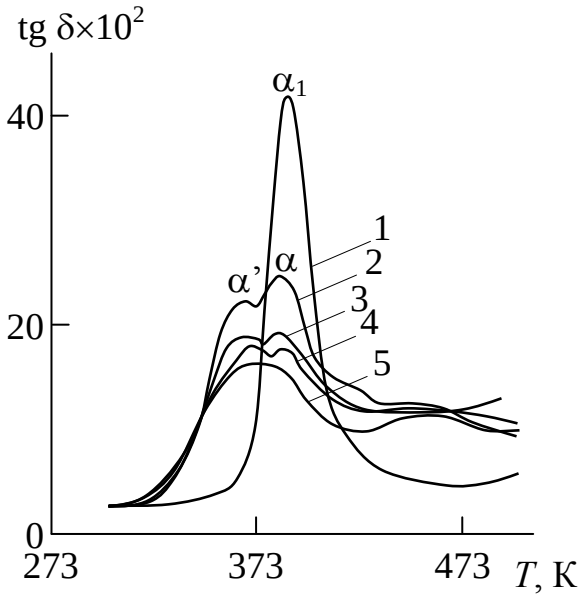



Рис. 4.22. Температурная зависимость тангенса угла механических потерь $tg\ \delta$ для исходного эпоксиполимера ЭДТ-10 (1) и композитов ЭДТ-10/стекловолокно с массовым содержанием наполнителя 61,8 (2), 65,0 (3), 70,5 (4) и 73,0 (5) мас. % [64]

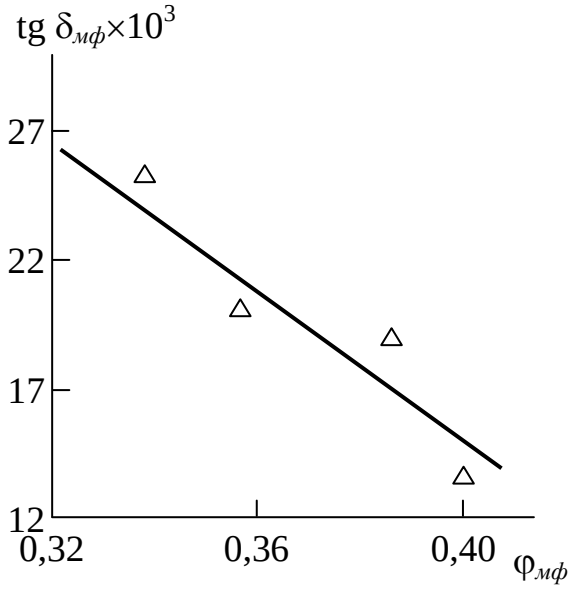



Рис. 4.23. Зависимость тангенса угла механических потерь межфазных областей $tg\ \delta_{\text{мф}}$ от их объемного содержания $\varphi_{\text{мф}}$ для композитов ЭДТ-10/стекловолокно [64]

$$tg\ \delta_{\text{к}} = \varphi_{\text{н}} tg\ \delta_{\text{н}} + \varphi_{\text{м}} tg\ \delta_{\text{м}} + \varphi_{\text{мф}} tg\ \delta_{\text{мф}}. \qquad (4.31)$$

Поскольку для наполнителя (стекловолокна) величина $tg\ \delta_{\text{н}}$ существенно ниже соответствующих показателей для полимерных компонент композита (полимерной матрицы и межфазных областей) [61, 62], то первым слагаемым в правой части уравнения (4.33) можно пренебречь при оценке величины $tg\ \delta_{\text{к}}$. Как показано в работе [61], толщина межфазного слоя $l_{\text{мф}}$ в рассматриваемых композитах равна 1,3 мкм, что позволяет оценить относительную долю межфазных областей следующим образом [6]:

$$\varphi_{\text{мф}} = \varphi_{\text{н}} \left[ \left( \frac{R_{\text{в}} + l_{\text{мф}}}{R_{\text{в}}} \right)^3 - 1 \right], \qquad (4.32)$$

где $R_{\text{в}}$ - радиус стекловолокна, равный 4,5 мкм.

Принимая величину $tg\ \delta_{\text{м}}$ равной соответствующему значению для матричного полимера $tg\ \delta_{\text{п}}$ ($tg\ \delta_{\text{п}} = 0{,}042$, см. рис. 4.22), можно рассчитать величину $tg\ \delta_{\text{мф}}$ согласно уравнению (4.31). Зависимость полученного указанным образом $tg\ \delta_{\text{мф}}$ от $\varphi_{\text{мф}}$ приведена на рис. 4.23. Как можно видеть, наблюдается снижение $tg\ \delta_{\text{мф}}$ по мере роста $\varphi_{\text{мф}}$, что и ожидалось согласно уравнению (4.31). Однако, следует обратить внимание на непропорциональность снижения $tg\ \delta_{\text{мф}}$ росту $\varphi_{\text{мф}}$. Так, увеличение $\varphi_{\text{мф}}$ всего в 1,18 раз приводит к снижению $tg\ \delta_{\text{мф}}$ в 1,86 раз. Иначе говоря, повышение относительной доли межфазных областей сопровождается изменением их структуры, а именно, прогрессирующим ее уплотнением.

Как показано в работе [60], уровень межфазной адгезии полимер-наполнитель можно определить по результатам релаксационной спектрометрии, используя с этой целью следующую формулу:

$$A = \frac{1}{1 - \varphi_{\text{н}}} \cdot \frac{tg\ \delta_{\text{к}}}{tg\ \delta_{\text{м}}} - 1. \qquad (4.33)$$

Уравнение (4.33) основано на следующем постулате: межфазные взаимодействия на границе полимер-наполнитель подавляют молекулярную подвижность в слое полимерной матрицы, прилегающем к поверхности наполнителя (межфазном слое) и тем самым снижают $tg\ \delta_{\text{к}}$ по сравнению с $tg\ \delta_{\text{м}}$. Таким образом, согласно формуле (4.33) усиленной межфазной адгезии характери-

зуется снижением параметра $A$. На рис. 4.24 приведена зависимость параметра $A$ от объемного содержания наполнителя $\varphi_{\text{н}}$, которая показала снижение $A$ или усиление межфазной адгезии по мере роста $\varphi_{\text{н}}$. Это наблюдение имеет важные теоретическое и практическое следствия. С точки зрения теории оно демонстрирует, что уровень межфазной адгезии определяется не только локальным взаимодействием полимер-наполнитель на границе их раздела, но и взаимодействиями в объеме всего композитного образца [65]. Практическое следствие этого наблюдения будет рассмотрено ниже.

На рис. 4.25 приведена зависимость относительной доли межфазных областей $\varphi_{\text{мф}}$ от величины параметра $A$ для композитов ЭДТ-10/стекловолокно. Как и следовало ожидать, наблюдается увеличение $\varphi_{\text{мф}}$ по мере снижения параметра $A$, т.е. повышение уровня межфазной адгезии. Эта зависимость демонстрирует практический аспект полученных результатов. Если бы величина $\varphi_{\text{мф}}$ оставалась постоянной по мере вариации $A$, то согласно уравнению (4.32) это означает уменьшение $l_{\text{мф}}$ по мере роста $\varphi_{\text{н}}$, которое соответствует условию $\varphi_{\text{мф}} = const$. Это предполагает снижение $l_{\text{мф}}$ от 1,30 до 1,14 мкм по мере увеличения $\varphi_{\text{н}}$ в интервале 0,297÷0,351 и реализацию условия $\varphi_{\text{мф}} = const = 0{,}351$ независимо от $\varphi_{\text{н}}$. Как показано выше, степень усиления композитов $E_{\text{к}}/E_{\text{м}}$ в рамках перколяционной модели определяется согласно уравнению (2.16). При условии $\varphi_{\text{мф}} = const = 0{,}339$и $\varphi_{\text{н}} = 0{,}351$ уравнение (2.16) дает величину $E_{\text{к}}/E_{\text{м}} = 6{,}85$, но увеличение $\varphi_{\text{мф}}$ до 0,40 приводит к росту $E_{\text{к}}/E_{\text{м}}$ до 7,76. Таким образом, следующее из данных рис. 4.24 повышение уровня межфазной адгезии по мере увеличения $\varphi_{\text{н}}$ приводит к увеличению модуля упругости композита (при $E_{\text{м}} = const$) по сравнению с отсутствием этого эффекта на 13%. Отметим, что при условии постоянного уровня межфазной адгезии при $A = const$ уравнение (4.33) дает величину $tg\ \delta_{\text{к}} = 0{,}022$ для композита ЭДТ-10/стекловолокно с содержанием наполнителя 73 мас. %, что не согласуется с экспериментальными данными рис. 4.22, где величина $tg\ \delta_{\text{к}}$ на 38% ниже указанного выше гипотетического значения.

Следовательно, выполнено исследование межфазных явлений в композитах эпоксиполимер/стекловолокно методами релаксационной спектроскопии. Показано, что уровень межфазной адгезии определяется не

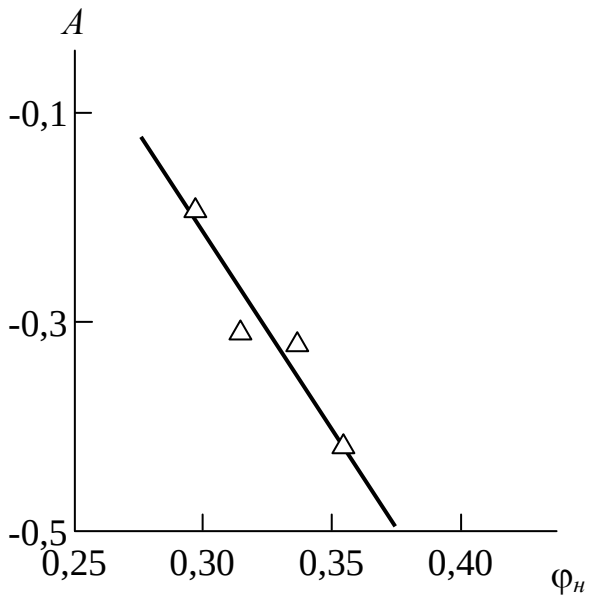



Рис. 4.24. Зависимость параметра А от объемного содержания наполнителя $\varphi_н$ для композитов ЭДТ-10/стекловолокно [64]

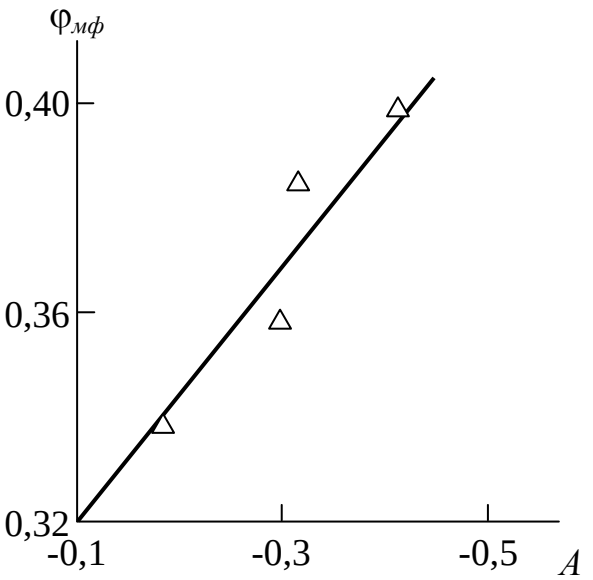



Рис. 4.25. Зависимость относительной доли межфазных областей $\varphi_{мф}$ от величины параметра А для композитов ЭДТ-10/стекловолокно [64]

только локальными взаимодействиями на межфазной границе наполнитель-полимерная матрица, но и взаимодействиями во всем объеме образца композита. Наличие последних определяет повышение относительной доли межфазных областей и соответствующее увеличение макроскопического модуля упругости композита.

Межфазные явления в полимерных композитах (нанокомпозитах) играют определяющую роль в формировании свойств этих материалов, что и предопределило большой интерес исследовате-

лей к их изучению [6, 65, 66]. В работах [19, 67] были исследованы структура и свойства межфазных областей для микрокомпозитов, наполненных дисперсным наполнителем и короткими волокнами с размером наполнителя микронного масштаба. Показано, что указанные характеристики определяются структурой как поверхности наполнителя, так и полимерной матрицы. Особое значение межфазные области приобретают с учетом того факта, что они являются таким же армирующим элементом структуры композитов (нанокомпозитов), как и собственно наполнитель (нанонаполнитель) [6]. Поэтому ниже будет выполнен обобщенный анализ зависимости характеристик межфазных областей от структурных показателей для разных классов композитов. Особый интерес представляет исследование размерного эффекта, принципиально важного в случае полимерных нанокомпозитов [25].

Как известно [6], толщину межфазного слоя $l_{\text{мф}}$ можно определить в рамках фрактального анализа согласно уравнению:

$$l_{\text{мф}} = l_{\text{ст}} \left(\frac{R_{\text{ч}}}{l_{\text{ст}}}\right)^{2(d-d_n)/d}, \qquad (4.34)$$

где $l_{\text{ст}}$ - длина статистического сегмента цепи полимерной матрицы, $R_{\text{ч}}$ - радиус частицы (агрегата частиц) наполнителя, $d$ - размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в нашем случае $d = 3$), $d_n$ - размерность поверхности частицы (агрегата частиц) наполнителя.

Величина $l_{\text{ст}}$ определяется согласно формуле (2.14). Расчет согласно уравнению (4.34) дает для дисперсно-наполненных композитов полигидроксиэфир/графит (ПГЭ/Гр) величины $l_{\text{мф}}$ в интервале 9÷93 нм, тогда как данные электронной микроскопии предполагают вариацию этого параметра $l_{\text{мф}}^{\text{эл}}$ в пределах 5,8÷42,0 мкм, т.е. на три порядка больше [68]. Поэтому можно предположить, что по крайней мере в микрокомпозитах межфазные области имеют многослойную структуру, число слоев которой $N_{\text{мф}}$ определяется как отношение [69]:

$$N_{\text{мф}} = l_{\text{мф}}^{\text{эл}} / l_{\text{мф}}. \qquad (4.35)$$

Следует ожидать, что величина $N_{\text{мф}}$ и, следовательно, толщина межфазной области, должна быть функцией структуры поверхности частицы наполнителя, с которой контактирует поли-

мерная матрица в процессе формирования указанной области. На рис. 4.26 приведена зависимость $N_{\text{мф}}$ от размерности поверхности частицы (агрегата частиц) наполнителя $d_n$ в логарифмических координатах для рассматриваемых композитов. Как можно видеть, для микрокомпозитов ПГЭ/Гр и ЭДТ-10/стекловолокно эта зависимость аппроксимируется общей линейной корреляцией, аналитически выражаемой следующим образом [69]:

$$\ln N_{\text{мф}} = 1{,}45 + 11{,}5(d_n - 2). \qquad (4.36)$$

Согласно уравнению (4.36) минимальная величина $N_{\text{мф}} = 1{,}0$ достигается при $d_n = 1{,}874$, т.е. при наличии пористой поверхности частиц наполнителя, однако, из графика рис. 4.26 следует, что уравнение (4.36) корректно только для микрокомпозитов, а данные для нанокомпозита бутадиен-стирольный каучук/наношунгит (БСК/наношунгит) не ложатся на общую корреляцию. Такое несоответствие предполагает необходимость учета размерного (масштабного) фактора, который является определяющим в первую очередь для нанокомпозитов [25]. Этот фактор можно учесть использованием реальной (фрактальной) площади контакта наполнитель-полимерная матрица $S_{\text{к}}^{\text{фр}}$, которая определяется согласно уравнению (4.2).

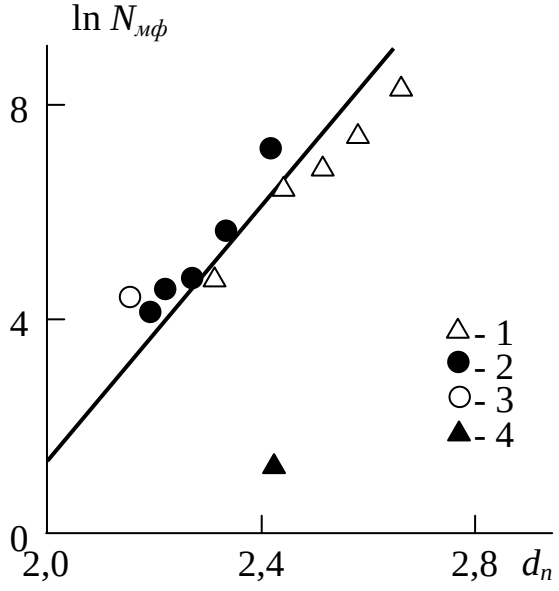



Рис. 4.26. Зависимость числа слоев в межфазных областях $N_{\text{мф}}$ от размерности поверхности частиц наполнителя $d_n$ в логарифмических координатах для ПГЭ/Гр – I (1), ПГЭ/Гр – II (2), ЭДТ-10/стекловолокно (3) и БСК/наношунгит (4) [69]

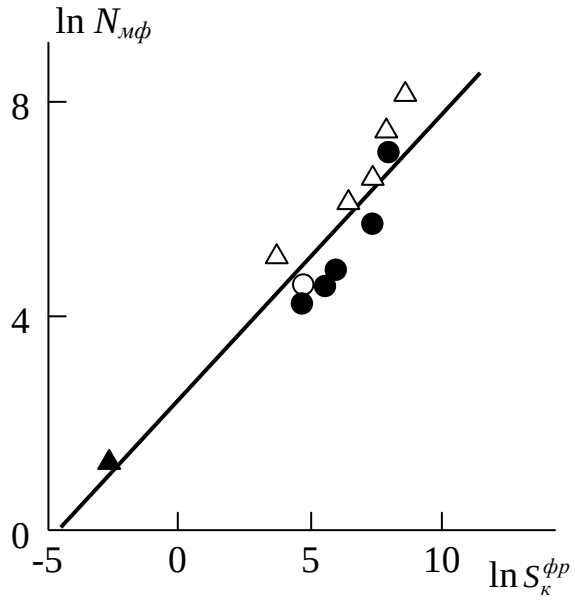



Рис. 4.27. Зависимость числа слоев в межфазных областях $N_{\text{мф}}$ от реальной (фрактальной) площади поверхности частиц наполнителя $S_{\text{к}}^{\text{фр}}$ в двойных логарифмических координатах. Обозначения те же, что и на рис. 4.26 [69]

На рис. 4.27 приведена зависимость $N_{\text{мф}}$ от $S_{\text{к}}^{\text{фр}}$ в двойных логарифмических координатах для рассматриваемых композитов. Как можно видеть, в такой трактовке, т.е. при одновременном учете и структурного, и размерного факторов согласно уравнению (4.2), получена общая корреляция для микро- и нанокомпозитов, описываемая следующим соотношением [69]:

$$\ln N_{\text{мф}} = 0{,}54(\ln S_{\text{к}}^{\text{фр}} + 4{,}5)\ . \qquad (4.37)$$

Рассмотрим применение уравнения (4.37) для анализа межфазных областей в нанокомпозитах. Для нанокомпозита БСК/наношунгит $D_{\text{н}} = 167$ нм, $d_n = 2.45$ [70] и тогда расчет согласно уравнению (4.37) дает величину $N_{\text{мф}} \approx 2{,}4$. На рис. 4.28 приведены обработанные по программе SPIP результаты сканирования поверхности указанного нанокомпозита. Как можно видеть, у одной поверхности частицы наношунгита может наблюдаться от одной до трех (в среднем – двух) ступенек, структурно идентифицируемых как межфазные слои. Характерно, что ширина этих поверхности частицы нанонаполнителя с эластомерной матрицей, в результате чего молекулярная подвижность в этом слое замораживается и его состояние уже является стеклообразным [71], а второй – за счет взаимодействия стеклообразного межфазного

слоя с эластомерной полимерной матрицей. Таким образом, приведенные экспериментальные данные (рис. 4.28) полностью согласуются с оценкой $N_{\text{мф}}$ согласно уравнению (4.37). Второй аспект относится к граничному значению $N_{\text{мф}} = 1{,}0$, т.е. к переходу от многослойных межфазных областей к однослойным. Для наночастиц такой граничной величиной принято считать (хотя и достаточно условно) диаметр $D_{\text{н}} \approx 100$ нм [25]. Для $D_{\text{н}} \approx 100$ нм $d_n \approx 2{,}25$ [72] и тогда согласно уравнению (4.2) $S_{\text{к}}^{\text{фр}} \approx 1{,}27 \cdot 10^{-2}$ отн. ед. Далее согласно уравнению (4.37) при указанных выше параметрах получим $N_{\text{мф}} \approx 1{,}0$. Выполненные оценки предполагают, что многослойная структура межфазных областей реализуется только в микрокомпозитах. Условие $N_{\text{мф}} \approx 2{,}4$ для нанокомпозитов БСК/наношунгит обусловлено агрегацией исходных частиц наношунгита, поскольку их диаметр равен 40 нм [70].

Таким образом, исследована многослойная структура межфазных областей полимерных композитов (нанокомпозитов). Показано, что толщину одного такого слоя можно оценить в рамках фрактального анализа. Число слоев межфазной области определяется двумя факторами: структурой поверхности частиц (агрегатов частиц) наполнителя и размерным фактором. Многослойность межфазных областей возможна только для полимерных микрокомпозитов.

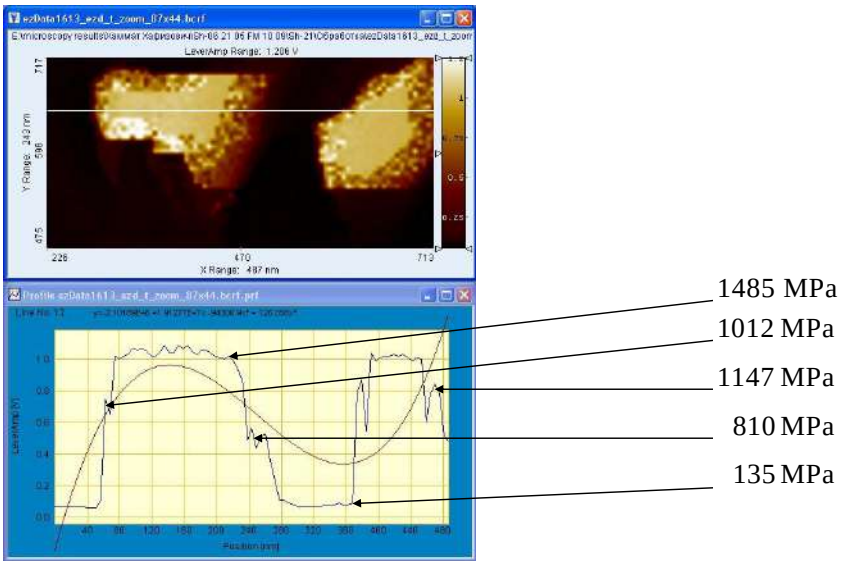



Рис. 4.28. Обработанное в SPIP изображение нанокомпозита БСК/наношунгит, полученное методом модуляции силы [69]

## ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ 4


1) Фрейдин А.С., Турусов Р.А. Свойства и расчет адгезионных соединений. М., Химия, 1990, 256с.
2) Pfeifer P. Appl. Surf. Sci., 1984, v. 18, №1, p.146-164.
3) Магомедов Г.М., Яхьяева Х.Ш., Козлов Г.В. Электронный журнал «Исследовано в России», 003, с. 29-44, 2012. http://zhurnal.apl. relarn.ru/articles/ 2012/2012/003.pdf.
4) Van Damme H., Levitz P., Bergaya F., Alcover J.F., Gatineau L., Fripiat J.J. Monolayer adsorption on fractal surfaces: a simple two-dimensional simulation. J. Chem. Phys., 1986, v.85, №1, p. 616-625.
5) Бобрышев А.Н., Козомазов В.Н., Бабин Л.О., Соломатов В.И. Синергетика композитных материалов. Липецк, НПО ОРИУС, 1994, 153с.
6) Микитаев А.К., Козлов Г.В., Заиков Г.Е. Полимерные нанокомпозиты: многообразие структурных форм и приложений. М., Наука, 2009, 278с.
7) Яхьяева Х.Ш., Козлов Г.В., Магомедов Г.М., Заиков Г.Е. Энциклопедия инженера-химика, 2014, №8, с.20-24.
8) Довгяло В.А., Жандаров С.Ф., Писанова Е.В. Механика композитных материалов, 1990, Т.26, №1, с. 9-12.
9) Иванова-Мумжиева В.Г., Горбаткина Ю.А., Шуль Г.С., Гаранина С.Д., Волошинова Р.З., Горенберг А.Я. Механика композитных материалов, 1995, Т.31, 32, с. 147-155.
10) Яхьяева Х.Ш., Козлов Г.В., Магомедов Г.М., Микитаев А.К. Доклады Адыгской (Черкесской) Междунар. АН, 2014, Т.16, №1, с.88-91.
11) Kelly A. Tyson W.R. J. Mechanics and Physics of Solids, 1965, v. 13, №2, p. 329-350.
12) Di Benedetto A.T. Evolution of fiber surface treatments in composite materials. Pure and Appl. Chem, 1985, v. 57, №11, p. 1659-1665.
13) Henstenburg R.B., Phoenix S.L. Interfacial shear strength studies using the single-filament-composite test. Pt II. A probability model and Monte Carlo simulation. Polymer Composites, 1989, v.10, NS, p. 389-408.
14) Cox H.L. The elasticity and strength of paper and other fibrous materials. British J. Appl. Phys., 1952. v.3., №1, p. 72-79.

15) Горбаткина Ю.А., Иванова-Мумжиева В.Г. Механика композитных материалов, 2000, Т.36 №4, с.435-444.
16) Козлов Г.В., Буря А.И., Шустов Г.Б. Известия ВУЗов, Северо-Кавказский регион, естеств. науки, 2005, №3, с.62-65.
17) Филлипс Д., Харрис Б. В кн.: Промышленные полимерные композиционные материалы. Ред. Ричардсон М.М., Химия, 1980, с.50-146.
18) Магомедов Г.М., Яхьяева Х.Ш., Козлов Г.В., Заиков Г.Е. Конструкции из композиционных материалов, 2015, № , с.
19) Kozlov G.V., Yanovsky Yu. G., Zaikov G.E. Synergetics and Fractal Analysis of Polymer Composites Filled with Short Fibers. New York, Nova Science Publishers, Inc., 2011, 223p.
20) Avnir D., Farin D., Pfeifer P. Molecular fractal surfaces. Nature, 1984, v.308, №5959, p.261-263.
21) Яхьяева Х.Ш., Заиков Г.Е., Дебердеев Т.Р., Улитин Н.В., Стоянов О.В., Козлов Г.В., Магомедов Г.М., Насыров И.И. Вестник Казанского технологического университета, 2012, Т.15, №5, с. 68-70.
22) Яхьяева Х.Ш., Козлов Г.В., Магомедов Г.М. Нанотехнологии. Наука и производство, 2012, №1, с. 24-27.
23) Козлов Г.В., Яновский Ю.Г., Карнет Ю.Н. Структура и свойства дисперсно-наполненных полимерных композитов: фрактальный анализ. М., Альянстрансатом, 2008, 363с.
24) Edwards D.C. Polymer-filler interactions in rubber reinforcement. J. Mater. Sci., 1990, v.25, №12, p. 4175-4185.
25) Бучаченко А.Л. Успехи химии, 2003, Т.72, №5, с. 419-437.
26) Яхьяева Х.Ш., Козлов Г.В., Магомедов Г.М. Сборник статей Международной научно - технической конференции «Композиционные строительные материалы. Теория и практика». Пенза, ПГУ, 2012, с. 118-120.
27) Avnir D., Farin D., Pfeifer P. J. Colloid Interf. Sci., 1985, v. 103, №1, p.112-123.
28) Жандаров С.Ф., Писанова Е.В. Механика композитных материалов,1995, Т. 31, №4, с. 446-461.
29) Яхьяева Х.Ш., Козлов Г.В., Магомедов Г.М. Сборник статей XII Международной научно - технической конференции «Материалы и технологии XXI века». Пенза, ПГУ, 2014, с.60-62.

30) Кнунянц Н.Н., Ляпунова М.А., Маневич Л.И., Ошмян В.Г., Шаулов А.Ю. Механика композитных материалов, 1986, Т.22, №2, с. 231-234.
31) Gorbatkina Yu. A. Adhesive Strength of Fibre-Polymer Systems. New York, London, Toronto, Ellis Horwood, 1992, 264p.
32) Pisanova E.V., Zhandarov S.F., Dovgyalo V.A. Polymer Composites, 1994, v. 15, №2, p. 147-155.
33) Горбаткина Ю.А. Адгезионная прочность в системах волокно-полимер. М., Химия, 1987, 192с.
34) Яхьяева Х.Ш., Козлов Г.В., Магомедов Г.М. Материалы VIII Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы». Нальчик, Изд-во «Принт Центр», 2012, с. 243-246.
35) Kozlov G.V., Dzhangurazov B. Zh., Mikitaev A.K. In book: Classification and Application of Fractals: New Research. Ed. Mitchell E.W., Murray S.R. New York, Nova Science Publishers, Inc, 2012, p.1-54.
36) Баланкин А.С. Синергетика дерформируемого тела. М., Изд-во Министерства обороны СССР, 1991, 404с.
37) Majumdar S.N., Privman V. J. Phys. A: Math. Gen., 1993, v.26, №8, p. L743-L748.
38) Яхьяева Х.Ш., Козлов Г.В., Магомедов Г.М. Нанотехнологии. Наука и производство, 2014, №1, с.5-10.
39) Kozlov G.V. Polymers Research J., 2011, v.4, №2/3, p. 113-159.
40) Hentschel H.G.E., Deutch J.M. Phys. Rev. A, 1984, v.29, №12, p.1609-1611.
41) Пактер М.К., Парамонов Ю.М., Белая Э.С. Структура эпоксиполимеров. Обзорная информация. М., НИИТЭХИМ, 1984, 49с.
42) Magomedov G.M., Kozlov G.V., Zaikov G.E. Structure and Properties of Cross-Linked Polymers. Shawbury, A Smithers Group Company, 2011, 492p.
43) Kozlov G.V., Bejev A.A., Zaikov G.E. J. Appl. Polymer Sci., 2003, v.90, №5, p. 1202-1205.
44) Козлов Г.В., Овчаренко Е.Н., Микитаев А.К. Структура аморфного состояния полимеров. М., Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2009, 392с.

45) Козлов Г.В., Микитаев А.К. Фрактальная физика синтеза полимеров. М., Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014, 341с.
46) Kozlov G.V., Beeva D.A., Zaikov G.E., Mikitaev A.K. Journal of Balkan Tribological Association, 2013, v.19, №4, p.615-642.
47) Vilgis T.A. A Physica A, 1988, v. 153, №2, p. 341-354.
48) Alexander S., Orbach R. J. Phys. Lett. (Paris), 1982, v.43, №17, p. L625-L631.
49) Hess W., Vilgis T.A., Winter H.H. Macromolecules, 1988, v.21, №8, p.2536-2542.
50) Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Физика в мире полимеров. М., Наука, 1989, 208с.
51) Баланкин А.С., Иванова В.С., Колесников А.А., Савицкая Е.Е. Письма в ЖТФ, 1991, Т.17, №14, с.27-30.
52) Козлов В.Г. Материалы X Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы». Нальчик, «Принт Центр», 2014, с. 144-148.
53) Яхьяева Х.Ш., Козлов Г.В., Магомедов Г.М. Известия Дагестанского государственного педагогического университета. Естественные и точные науки, 2013, №4, с. 20-24.
54) Буря А.И., Козлов Г.В. Синергетика и фрактальный анализ полимерных композитов, наполненных короткими волокнами. Днепропетровск, Пороги, 2008, 258с.
55) Буря А.И., Чигвинцева О.П., Сучилина-Соколенко С.П. Полиарилаты. Синтез, свойства, композиционные материалы. Днепропетровск, Наука и просвещение, 2001, 152с.
56) Липатов Ю.С. Межфазные явления в полимерах. Киев, Наукова Думка, 1980, 260с.
57) Kozlov G.V., Yanovskii Yu. G., Pearce E.M., Zaikov G.E. In book: Polymer Products and Chemical Processes. Techniques, Analysis and Applications. Ed. Pethrick A., Pearce E.M., Zaikov G.E. Toronto, New Jersey, Apple Academic Press, 2014, p.32-63.
58) Yakh'yaeva Kh. Sh., Kozlov G.V., Magomedov G.M., Kirshenbaum G., Zaikov G.E. In book: The Science and Engineering of Sustainable Petroleum. Ed. Islam R. New York, Nova Science Publishers, Inc., 2013, p.145-154.
59) Нарисава И. Прочность полимерных материалов. М., Химия, 1987, 400с.

60) Kubat J., Rigdahl M., Welander M. J. Appl. Polymer Sci., 1990, v. 39, №5, p. 1527-1539.
61) Магомедов Г.М., Задорина Е.Н. Доклады АН СССР, 1986, Т.286, №3, с.630-633.
62) Смирнов Ю.Н., Магомедов Г.М., Шацкая Т.Е., Натрусов В.Н. Высокомолекулярные соединения А, 1996, Т.38, №10, с.1717-1721.
63) Козлов Г.В., Магомедов Г.М. Материалы X Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы». Нальчик, «Принт Центр», 2014, с.149-153.
64) Магомедов Г.М., Яхьяева Х.Ш., Козлов Г.В. Известия Дагестанского государственного педагогического университета. Естественные и точные науки, 2013, №4, с.16-19.
65) Bigg D. Mechanical properties of particulate filled polymers. Polymer Composites, 1987, v.8, №1, p. 115-122.
66) Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. М., Химия, 1977, 304с.
67) Kozlov G.V., Yanovsky Yu. G., Zaikov G.E. Structure and Properties of Particulate-Filled Polymer Composites: the Fractal Analysis. New York, Nova Science Publishers, Inc., 2010, 282p.
68) Козлов Г.В., Колодей В.С., Липатов Ю.С. Материаловедение, 2002, №11, с.34-39.
69) Козлов Г.В., Яновский Ю.Г., Яхьяева Х.Ш. Магомедов Г.М. Нанотехнологии в строительстве, 2012, №4, с.28-35.
70) Yanovskii Yu. G., Kozlov G.V., Zaikov G.E. In book: organic Chemistry, Biochemistry, Biotechnology and Renewable Resources. Ed. Zaikov G.E., Stoyanov O.V., Pekhtasheva E.L. New York, Nova Science Publishers, Inc., v.2, 2013, p. 325-331.
71) Kozlov G.V., Yanovskii Yu. G., Zaikov G.E. In book: Polymer Yearbook - 2011. Polymers, Composites and Nanocomposites. Ed. Zaikov G.E., Sirghie C., Kozlowski R.M. New York, Nova Science Publishers, Inc., 2011, p. 167-173.
72) Козлов Г.В. Успехи физических наук, 2015, Т.185,№1, с. 35-64.

# ГЛАВА 5. ФРАКТАЛЬНЫЕ МОДЕЛИ МЕЖФАЗНОЙ АДГЕЗИИ (НАНОАДГЕЗИИ) В ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТАХ

## 5.1. Общие постулаты межфазных явлений в полимерных нанокомпозитах

Полимерные нанокомпозиты разных классов имеют ряд специфических особенностей, которые хорошо известны с экспериментальной точки зрения, но довольно слабо исследованы теоретически. В качестве примера можно привести сильный рост степени усиления $E_{\text{н}}/E_{\text{м}}$ (где $E_{\text{н}}$ и $E_{\text{м}}$ - модуль упругости нанокомпозита и матричного полимера, соответственно) по мере уменьшения диаметра частиц $D_{\text{ч}}$ исходного дисперсного нанонаполнителя и последующий резкий спад $E_{\text{н}}/E_{\text{м}}$ при $D_{\text{ч}} < 10$ нм [1]. Такой характер зависимости $(E_{\text{н}}/E_{\text{м}})(D_{\text{ч}})$ определил классификацию частиц наполнителя, которая схематически выглядит так: наполнитель с размером частиц $D_{\text{ч}} = 1000 \div 5000$ нм определяется как «разбавляющий», с $D_{\text{ч}} = 100 \div 1000$ нм - как «полуусиливающий» и с $D_{\text{ч}} < 100$ нм - как «усиливающий». Кроме того, часто наполнители с $D_{\text{ч}} < 35$ нм называют «суперусиливающими» [1]. Также не совсем ясна и сама граница определения понятия «наночастица», которая довольно условно принимается равной 100 нм [2].

Начиная с появления самой концепции наноматериалов, основной акцент в их исследовании был сделан на решающей роли многочисленных поверхностей раздела в них как основе существенного изменения свойств [3]. Поэтому ниже будет выполнен теоретический анализ особенностей поведения полимерных нанокомпозитов на основе постулата особой роли межфазных явлений для этих наноматериалов [4, 5].

Достаточно очевидно, что основной причиной недостаточного теоретического описания разного рода эффектов (в основном, размерных) для нанокомпозитов является недостаток теоретических моделей, позволяющих количественную трактовку указанных эффектов. Однако, появление в последние годы перколяционных и фрактальных моделей, разрабатываемых применительно с нанокомпозитом, позволило достичь определенного прогресса в этом направлении [6-9]. Эти модели учитывают ряд важных факторов, которым ранее не уделялось должного внимания, а именно,

структуру поверхности частиц нанонаполнителя и молекулярные характеристики полимерной матрицы нанокомпозитов. Рассмотрим некоторые характерные зависимости свойств дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитов от размера (диаметра) наночастиц $D_{ч}$.

Для простоты оценок в дальнейшем будут приняты постоянными следующие параметры. Характеристическое отношение $C_{\infty}$, которое является показателем статистической гибкости цепи полимерной матрицы [10], принято равным 6,5, что является средним значением этого параметра для большого числа полимеров [10-14]. Тогда длину статистического сегмента $l_{ст}$ можно оценить согласно уравнению (2.14), что дает $l_{ст} \approx 1$ нм.

Объемную степень наполнения $\varphi_{н}$ принимали постоянной и равной 0,15. Одной из специфических особенностей наночастиц является сильная зависимость их плотности $\rho_{н}$ от размера $D_{ч}$, выражаемая следующей формулой [7]:

$$\rho_{н} = 188(D_{ч})^{1/3}, кг/м^{3}, \qquad (5.1)$$

где величина $D_{ч}$ дается в нм.

Далее можно определить удельную поверхность $S_{u}$ наночастиц согласно уравнению (4.15) и фрактальную размерность их поверхности $d_{n}$ согласно уравнению (4.4). Толщина межфазного слоя в полимерных нанокомпозитах может быть рассчитана согласно формуле (4.34), а относительная доля межфазных областей $\varphi_{мф}$ - согласно формуле (4.32).

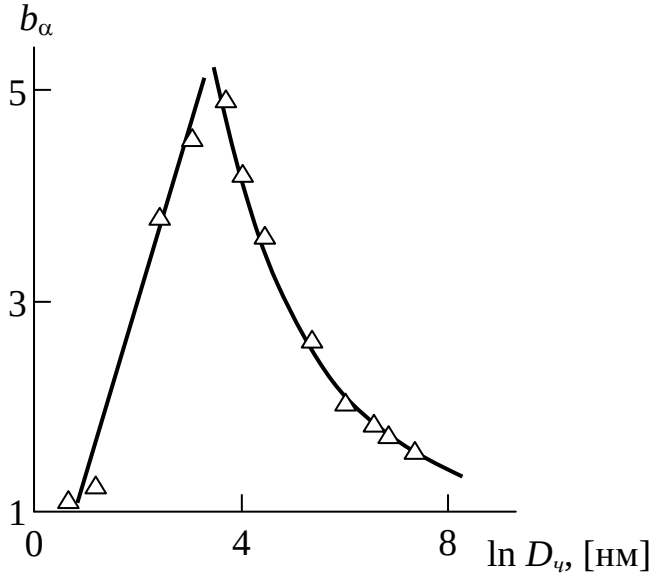



Рис. 5.1. Зависимость параметра $b_{\alpha}$ от диаметра частиц дисперсного нанонаполнителя $D_{ч}$ в логарифмических координатах [4]

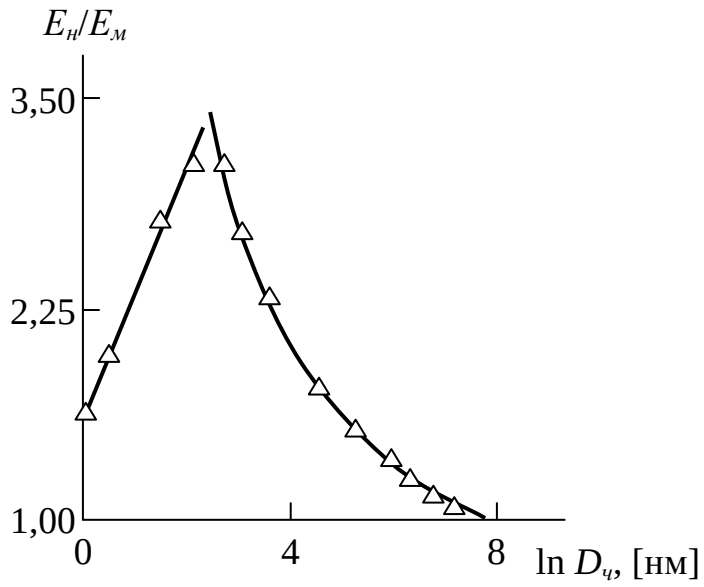



Рис. 5.2. Зависимость степени усиления $E_н/E_м$ от диаметра частиц дисперсного нанонаполнителя $D_ч$ в логарифмических координатах, построенная согласно уравнению (5.3) [4]

Степень усиления $E_н/E_м$ полимерных нанокомпозитов при $\varphi_н = const$ связана со структурой поверхности наночастиц (агрегатов наночастиц), характеризуемой размерностью $d_n$, уравнением (4.17). Еще один вариант расчета параметра $E_н/E_м$ дает следующее перколяционной соотношение (2.10).

Сочетание уравнений (2.10), (2.14), (4.4), (4.15), (4.17), (4.32), (4.34) и (5.1) позволяет определить безразмерный параметр $b_\alpha$ как функцию размера частиц дисперсного нанонаполнителя $D_ч$, что графически показано на рис. 5.1. Как можно видеть, качественно зависимость $b_\alpha(D_ч)$ повторяет упомянутую выше зависимость $(E_н/E_м)(D_ч)$ - сначала уменьшение $D_ч$ приводит к достаточно сильному (особенно при $D_ч \leq 100$ нм) росту уровня межфазной адгезии, а затем (при $D_ч \leq 15$ нм) наблюдается резкий спад этого параметра. Такая аналогия предполагает, что в случае $D_ч \leq 10$ нм резкий спад степени усиления обусловлен соответствующим снижением уровня межфазной адгезии нанонаполнитель-полимерная матрица, характеризуемого параметром $b_\alpha$. Проверить это предположение можно построением зависимости $(E_н/E_м)(D_ч)$, рассчитанной согласно уравнению (2.7), где массовое содержание нанонаполнителя определено следующим образом [15]:

$$W_н = \rho_н \varphi_н \times 100\% \text{ (мас.)} \tag{5.2}$$

Зависимость $(E_{\text{н}}/E_{\text{м}})(D_{\text{ч}})$, рассчитанная согласно уравнению (2.7), показана на рис. 5.2. Как и следовало ожидать, эта зависимость полностью идентична аналогичной схематической корреляции, приведенной в работе [1]. В свою очередь, выполненный выше количественный анализ позволяет определить причины такого поведения зависимости $(E_{\text{н}}/E_{\text{м}})(D_{\text{ч}})$, в частности, причины резкого спада степени усиления при $D_{\text{ч}} \leq 10$ нм. Этот спад обусловлен двумя факторами: снижением уровня межфазной адгезии, характеризуемого параметром $b_{\alpha}$, при $D_{\text{ч}} \leq 10$ нм (см. рис. 5.1) и снижение массовой степени наполнения $W_{\text{н}}$, необходимой для реализации условия $\varphi_{\text{н}} = const$, по мере уменьшения $D_{\text{ч}}$ и, следовательно, снижения $\rho_{\text{н}}$ согласно уравнению (5.1). Последний эффект характерен именно для наночастиц, которые являются фрактальными объектами с размерностью структуры $d_f \approx 2{,}5$ [16]. Плотность $\rho_{\text{н}}$ фрактального объекта определяется следующим образом [16]:

$$\rho_{\text{н}} = \rho_{\text{пл}} \left(\frac{R_{\text{ч}}}{a}\right)^{d_f - d}, \tag{5.3}$$

где $\rho_{\text{пл}}$ - плотность материала нанонаполнителя с евклидовой структурой, $R_{\text{ч}}$ - радиус частицы нанонаполнителя, $a$ - нижний линейный масштаб фрактального поведения структуры частицы нанонаполнителя.

Из уравнения (5.3) следует, что для образцов с евклидовой структурой $d_f = d$ и для любого $R_{\text{ч}}$ $\rho_{\text{н}} = \rho_{\text{пл}}$. Для фрактальных объектов наблюдается принципиально отличающаяся картина. Так, для $R_{\text{ч}} = 10$ нм, $a = 1$ нм и $d_f = 2{,}5$ величина $\rho_{\text{н}}$ в три раза меньше $\rho_{\text{пл}}$. Поэтому увеличение $D_{\text{ч}}$ от 1 до 750 нм приводит к росту $W_{\text{н}}$ от 3,5 до 32,3% (мас.), т.е. на порядок, при сохранении условия $\varphi_{\text{н}} = 0{,}15 = const$ .

В рамках термодинамического подхода толщина межфазного слоя двух несовместимых полимеров $l_{\text{мф}}$ может быть определена согласно уравнению (3.17). Поскольку для рассматриваемых здесь гипотетических нанокомпозитов величина $l_{\text{мф}}$ варьируется в пределах 1,0÷36 нм, а средняя величина $R_g$ составляет ~10 нм [10], то в качестве с было принято среднее значение этого параметра, т.е. $c = 7{,}5$.

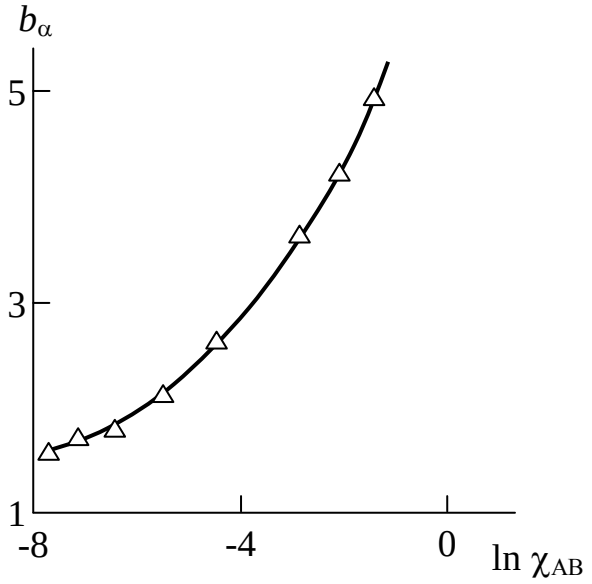



Рис. 5.3. Зависимость параметра $b_\alpha$ от параметра взаимодействия Флори-Хаггинса $\chi_{AB}$ в логарифмических координатах [4]

В предложении, что взаимодействие нанонаполнитель-полимерная матрица подчиняется тем же закономерностям, что и взаимодействие пары несовместимых полимеров, была рассчитана величина $\chi_{AB}$ согласно уравнению (3.17) при $A = 1{,}5$ нм [10]. На рис. 5.3 приведено сравнение параметров $b_\alpha$ и $\chi_{AB}$, характеризующих взаимодействие нанонаполнитель-полимерная матрица (или уровень межфазной адгезии) в логарифмических координатах, характеризующих один и тот же эффект, увеличение $\chi_{AB}$ приводит к росту $b_\alpha$.

На рис. 5.4 приведена зависимость параметра взаимодействия Флори-Хаггинса $\chi_{AB}$ от $D_ч$ в двойных логарифмических координатах. Кроме того, на этом же рисунке горизонтальной штриховой линией 1 показана средняя величина $\chi_{AB}$ для пары полимеров полистирол-поли-р-метилстирол [17].

Как следует из данных рис. 5.4, наблюдается усиление взаимодействия нанонаполнитель-полимерная матрица, характеризуемого параметром взаимодействия Флори-Хаггинса $\chi_{AB}$, по мере уменьшения размера частиц нанонаполнителя $D_ч$. Эта общая зависимость $\chi_{AB}(D_ч)$ распадается на два линейных участка: при $D_ч \leq 35$ нм (т.е. для «суперусиливающих» наночастиц согласно классификации [1]) наблюдается резкое снижение наклона указанной зависимости, т.е. она достигает участка насыщения. Кроме

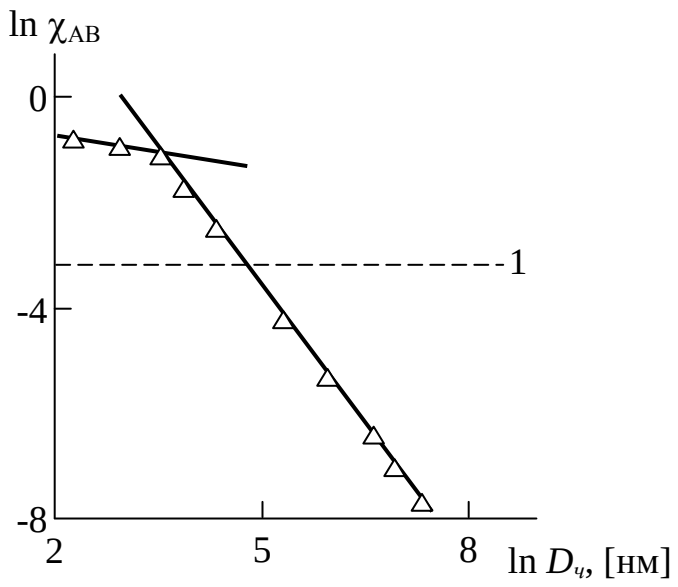



Рис. 5.4. Зависимость параметра взаимодействия Флори-Хаггинса $\chi_{AB}$ от диаметра частиц нанонаполнителя $D_ч$ в двойных логарифмических координатах. Горизонтальная штриховая линия 1 показывает среднюю величину $\chi_{AB}$ для пары несовместимых полимеров полистирол-поли-р-метилстирол [4]

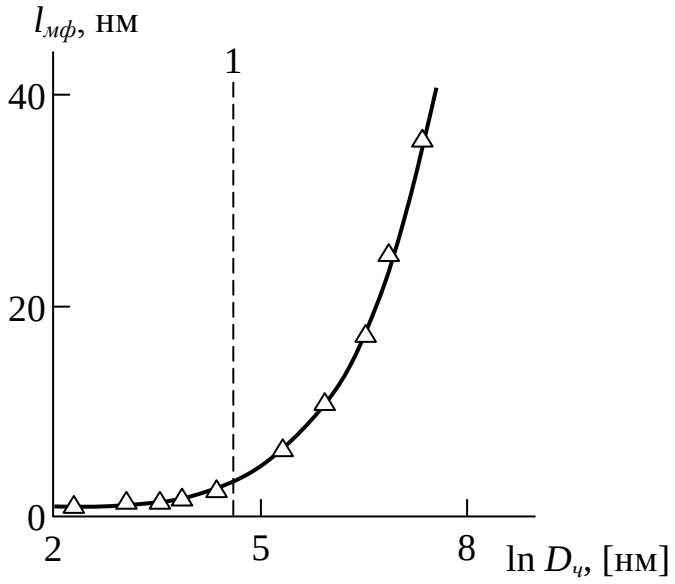



Рис. 5.5. Зависимость толщины межфазного слоя $l_{мф}$ от диаметра частиц нанонаполнителя $D_ч$ в логарифмических координатах. Вертикальная штриховая линия 1 показывает размерную границу наночастиц $D_ч = 100$ нм [4]

того, величина $\chi_{\text{АВ}}^{\text{н}}$ для пары нанонаполнитель-полимерная матрица достигает значения $\chi_{\text{АВ}}^{\text{п}}$ для пары полимер-полимер при $D_{\text{ч}} = 100$ нм, т.е. при граничном для наночастиц размере [2]. Иначе говоря, для наночастиц реализуется условие $\chi_{\text{АВ}}^{\text{н}} > \chi_{\text{АВ}}^{\text{п}}$ [5].

На рис. 5.5 приведена зависимость толщины межфазного слоя $l_{\text{мф}}$ от $D_{\text{ч}}$ в логарифмических координатах, из которой следует рост $l_{\text{мф}}$ по мере увеличения $D_{\text{ч}}$. Как можно видеть, эту зависимость также можно условно разделить на два участка: медленного и быстрого роста зависимости $l_{\text{мф}}$ $(D_{\text{ч}})$. Границей между указанными участками является величина $D_{\text{ч}} = 100$ нм, т.е. граничное значение размера наночастиц [2]. Иначе говоря, и эта зависимость подтверждает разное поведение нано- и микрочастиц наполнителя.

Как отмечалось выше, основой существенного изменения свойств наноматериалов является образование в них многочисленных поверхностей раздела [3], что для нанокомпозитов означает формирование межфазных слоев. Предполагается, что в случае наноматериалов доля поверхностей раздела $\varphi_{\text{разд}}$ в общем объеме материала должна составлять 50% и более. Величина $\varphi_{\text{разд}}$ может быть определена следующим образом [3]:

$$\varphi_{\text{разд}} = \frac{3l_{\text{мф}}}{R_{\text{ч}}}. \tag{5.4}$$

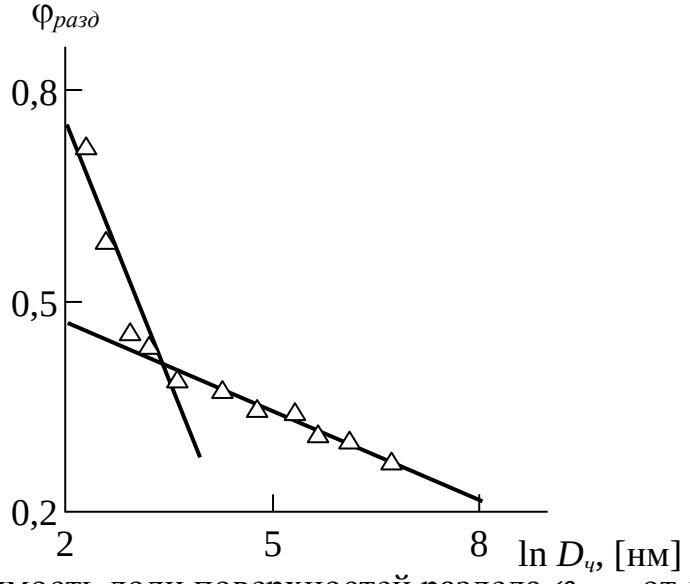



Рис. 5.6. Зависимость доли поверхностей раздела $\varphi_{\text{разд}}$ от диаметра частиц нанонаполнителя $D_{\text{ч}}$ в логарифмических координатах [4]

На рис. 5.6. приведена зависимость доли поверхностей раздела $\varphi_{\text{разд}}$, определенной согласно уравнению (5.6), от диаметра частиц нанонаполнителя $D_{\text{ч}}$ в логарифмических координатах. Как и ожидалось, доля поверхностей раздела увеличивается по мере снижения $D_{\text{ч}}$. Однако, эта общая зависимость распадается на два линейных участка и при $D_{\text{ч}} \leq 35$ нм (в области размеров «суперусиливающих» наночастиц [1]) этот эффект существенно сильнее, чем при $D_{\text{ч}} > 35$ нм . Следовательно, сравнение данных рис. 5.4÷5.6 позволяет дать следующее определение наночастицы: наночастица вообще имеет размерную границу $D_{\text{ч}} \leq 100$ нм, тогда как «истинная» наночастица имеет размеры 10÷35 нм. Принципиальные различия между этими типами наночастиц отсутствуют, но наноразмерные эффекты для «истинных» наночастиц выражены гораздо сильнее в количественном аспекте и особенно это очевидно на примере межфазных явлений [4, 5].

Основным выводом из вышеизложенных результатов является то, что разработанная ранее трактовка структуры и свойств полимерных нанокомпозитов [7, 8], основанная на сочетании фрактальных и перколяционных моделей, не только качественно, но и количественно точно описывает хорошо известные для этих наноматериалов эффекты. Последнее положение предполагает возможность использования этой трактовки для прогнозирования структурных характеристик и свойств полимерных нанокомпозитов. Установлены три размерные границы поведения наночастиц в указанных нанокомпозитах, которые количественно совпадают с эмпирически определенными границами «усиливающих» и «суперусиливающих» наночастиц: наночастицы в общем смысле этого термина ограничены условием $D_{\text{ч}} < 100$ нм, «истинные» наночастицы соответствуют критерию $10 \text{ нм} \leq D_{\text{ч}} \leq 35$ нм, а наночастицы с $D_{\text{ч}} < 10$ нм резко снижают усиливающий эффект нанонаполнителя [4, 5]

Одним из основных направлений исследования свойств объектов наномира является учет их особенностей на основе принципов синергетики [7, 8, 18]. В настоящее время предполагается [19], что структуру наночастиц определяет природа химических взаимодействий между образующими их атомами. Основные свойства наночастиц, формирующихся в сильно неравновесных условиях, перечислены в главе 2 (см. раздел 2.1). Приведенные в указанном

разделе постулаты были подтверждены экспериментально. В частности, было показано [19-21], что размеры наночастиц не являются произвольными, а изменяются дискретно и подчиняются законам синергетики. Этот постулат важен с практической точки зрения, поскольку размер наночастиц является информационным параметром, определяющим критический уровень поверхностей энергии [19].

Рассмотрим эти общие определения применительно к полимерным дисперсно-наполненным нанокомпозитам [22], для которых существуют определенные различия с рассмотренными выше критериями. Как хорошо известно [7], процессы агрегации нанонаполнителя в той или иной форме присущи всем типам полимерных нанокомпозитов и оказывают существенное влияние на их свойства. В случае агрегации, хотя исходные частицы нанонаполнителя и имеют размер (диаметр) менее 100 нм, но размер агрегатов этих наночастиц может существенно превышать указанную выше граничную величину для объектов наномира [23]. Кроме того, агрегаты частиц нанонаполнителя формируются за счет физических, а не химических взаимодействий. Поэтому ниже будет выполнено исследование применимости законов синергетики для описания процессов агрегации нанонаполнителя и межфазных явлений в дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитах на примере нанокомпозита полипропилен/карбонат кальция (ПП/$CaCO_3$).

Выполнить оценку размера (диаметра) агрегатов частиц дисперсного нанонаполнителя $D_{\text{агр}}$ можно согласно следующей формуле [22]:

$$k(\text{ч})\lambda = \left[\left(\frac{0.251\pi D_{\text{агр}}^{1/3}}{W_{\text{н}}}\right) - 2\right]\frac{D_{\text{агр}}}{2}, \qquad (5.5)$$

где $k(\text{ч})$ - параметр агрегации, $\lambda$ - расстояние между частицами нанонаполнителя, $W_{\text{н}}$ - массовое содержание нанонаполнителя в мас. %.

В свою очередь, величина $k(\text{ч})\lambda$ определяется в рамках дисперсионной теории прочности с помощью соотношения [25]:

$$\tau_{\text{н}} = \tau_{\text{м}}^{'} + \frac{Gb_{\text{В}}}{k(\text{ч})\lambda}, \qquad (5.6)$$

где $\tau_н$ и $\tau_м^{'}$ - предел текучести в испытаниях на сдвиг нанокомпозита и полимерной матрицы, соответственно, $G$ - модуль сдвига, $b_В$ - вектор Бюргерса.

Входящие в уравнение (5.6) параметры определяются следующим образом. Соотношение между нормальным напряжением $\sigma$ и напряжением сдвига $\tau$ дает уравнение (3.21). Взаимосвязь величин предела текучести на сдвиг матричного полимера $\tau_м$ и полимерной матрицы нанокомпозита $\tau_м^{'}$ определяется следующим образом [25]:

$$\tau_м^{'} = \tau_м(1 - \varphi_н^{2/3}). \quad (5.7)$$

Модули Юнга E и сдвига G связаны между собой простым соотношением [26, 27]:

$$G = \frac{E}{d_f}. \quad (5.8)$$

где $d_f$ – фрактальная размерность структуры нанокомпозита, которая определяется согласно уравнению (2.12).

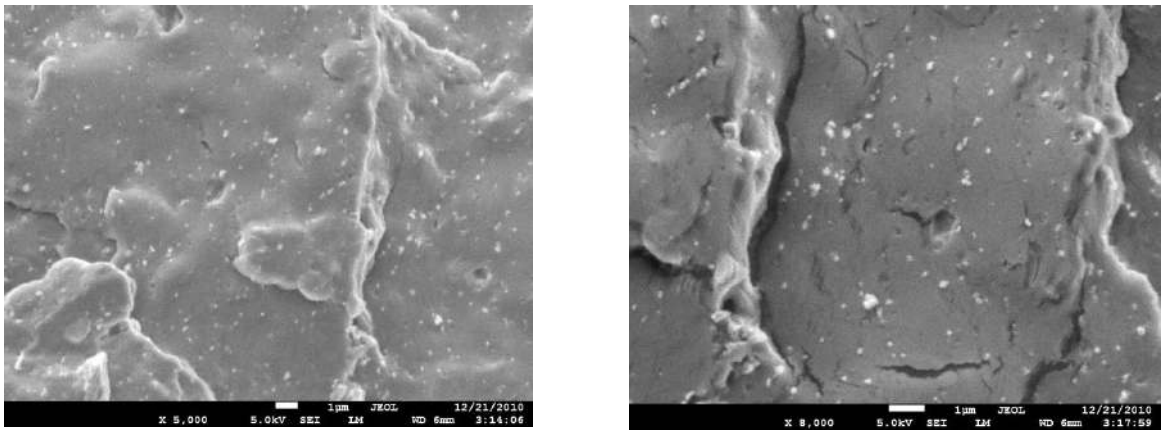
Необходимый для такого определения $d_f$ коэффициент Пуассона $\nu$ оценивается по результатам механических испытаний с помощью соотношения (2.13).

Величина вектора Бюргерса $b_В$ для полимерных материалов определяется из уравнения [28]:

$$b_В = \left(\frac{60{,}5}{C_\infty}\right)^{1/2}, Å, \quad (5.9)$$

где $C_\infty$ - характеристическое отношение, связанное с размерностью $d_f$ уравнением (2.11).

Расчет согласно уравнениям (2.11)-(2.13), (3.21) и (5.5) и (5.9) показал рост среднего диаметра агрегатов наночастиц $CaCo_3$ $D_{агр}$ от 85 до 190 нм в интервале $W_н = 1 \div 7$ мас. % для рассматриваемых нанокомпозитов ПП/$CaCo_3$. Экспериментально эти расчеты можно подтвердить методами электронной микроскопии. На рис. 5.7. приведены электронные микрофотографии сколов нанокомпозитов ПП/$CaCo_3$ с содержанием нанонаполнителя $W_н =$ 1 и 4 мас. %. Как можно видеть, если при $W_н = 1$ мас. % частицы нанонаполнителя практически не агрегируются, т.е. их диаметр близок к диаметру исходных наночастиц $CaCo_3$ (~80 нм), то при $W_н = 4$ мас. % агрегация исходных наночастиц наблюдается даже




а) б)

Рис. 5.7. Электронные микрофотографии сколов нанокомпозитов ПП/$CaCo_3$ с массовым содержанием Wн=1(а) и 4(б) мас. % [30]

визуально и размеры агрегатов этих частиц варьируется в пределах 80÷360 нм. Приведенные выше оценки согласуются с результатами расчета согласно уравнению (5.5) при указанных содержаниях $CaCo_3$: 85 и 142 нм, соответственно. Следовательно, рассмотренная выше методика дает достаточно надежные оценки диаметра агрегатов частиц дисперсного нанонакопителя [29].

Ранее на примере различных физико-химических процессов было показано, что функция самоподобия имеет вид функции итерационного типа, связывающей точки структурной бифуркации соотношением [31]:

$$A_m = \frac{\lambda_n}{\lambda_{n+1}} = \Delta_i^{1/m}, \qquad (5.10)$$

где $A_m$ - мера адаптивности структуры агрегата к внешнему воздействию, $\lambda_n$ и $\lambda_{n+1}$ - предыдущее и последующее критическое значение управляющего параметра при переходе от предыдущей к последующей точке бифуркации, $\Delta_i$ – мера устойчивости структуры, сохраняющаяся постоянной при ее перестройке вплоть до нарушения симметрии, $m$ - показатель типа обратной связи; значение $m = 1$ отвечает линейной обратной связи, при которой переходы на другие пространственные уровни реализуются мультипликативным, а при $m \geq 2$ (нелинейная обратная связь) – репликативным (с улучшением структуры) механизмом воспроизведения структуры.

Выбирая в качестве критического значения управляющего параметра диаметр агрегатов наночастиц $D_{\text{агр}}$ [19] при последова-

тельном изменении $W_н$, можно построить зависимость меры адаптивности $A_m$ от $W_н$, которая показана на рис. 5.8. Как можно видеть, для рассматриваемых нанокомпозитов выполняется условие [32]:

$$A_m = \frac{D_{агр\,i}}{D_{агр\,i+1}} = const = 0.899 \qquad (5.11)$$

с точностью 2%. Это означает, что процессы агрегации в рассматриваемых нанокомпозитах подчиняются законам синергетики, хотя размер их агрегатов и превышает граничную величину 100 нм для наномира [2].

$A_m = const$ соблюдается независимо от градации, с которой изменяется $W_н - 0{,}5$ или $1{,}0$ мас. %.

Как указано выше, толщину межфазного слоя $l_{мф}$ в полимерных нанокомпозитах можно определить согласно фрактальному соотношению (4.34), которое дает увеличение $l_{мф}$ от 1,78 до 5,23 нм по мере повышения $W_н$ в интервале 1÷7 мас. %. Оценки согласно уравнению (5.10), где в качестве $\lambda_n$ и $\lambda_{n+1}$ приняты значения $l_{мф\,n}$ и $l_{мф\,n+1}$, показали, что выполняется следующее условие

$$A_m = \frac{l_{мф\,n}}{l_{мф\,n+1}} = 0{,}880 \qquad (5.12)$$

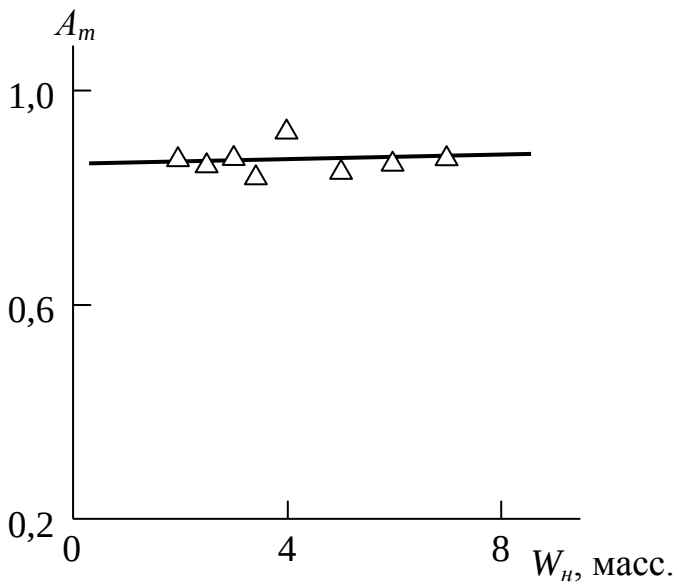



Рис. 5.8. Зависимость меры адаптивности $A_m^{\%}$ от массового содержания нанонаполнителя $W_н$ для нанокомпозитов ПП/$CaCo_3$ [29]

с точностью 7%. Таким образом, формирование межфазных слоев в полимерных нанокомпозитах, характеризующее межфазные явления в этих наноматериалах, подчиняется законам синергетики с той же мерой адаптивности, что и агрегация частиц нанонаполнителя. Тем не менее, следует отметить, что эта аналогия не является полной: для рассматриваемых нанокомпозитов в интервале $W_{\text{н}} = 1 \div 7$ мас. % величина $D_{\text{агр}}$ увеличивается в 2,24 раза, а величина $l_{\text{мф}}$ - почти в три раза [29, 30, 32].

Далее рассмотрим выбор показателя $m$ в уравнении (5.10), характеризующего тип обратной связи в процессе агрегации дисперсных наночастиц $CaCo_3$. Как отмечалось выше, этот показатель равен 2 в случае улучшения структуры агрегатов, которую можно охарактеризовать их фрактальной размерностью $d_f^{\text{агр}}$. Эта размерность может быть рассчитана с помощью следующего уравнения, которое является аналогом формулы (5.5):

$$\rho_{\text{н}} = \rho_{\text{пл}} \left(\frac{D_{\text{агр}}}{2a}\right)^{d_f^{\text{агр}} - d}, \qquad (5.13)$$

где $\rho_{\text{пл}}$ - плотность блочного материала, равная 2000 кг/м$^3$ для $CaCo_3$, $a$ - нижний линейный масштаб фрактального поведения агрегата наночастиц, принятый равным 10 нм [33].

На рис. 5.9 приведена зависимость $d_f^{\text{агр}}$ от массового содержания $CaCo_3$ $W_{\text{н}}$ для рассматриваемых нанокомпозитов. Как можно видеть, в исследуемом интервале $W_{\text{н}}$ наблюдается существенный рост $d_f^{\text{агр}}$ (от 2,34 до 2,73 при общей вариации $d_f^{\text{агр}}$ в пределах 2,0÷2,95 [34]), что можно квалифицировать как улучшение структуры агрегатов частиц нанонаполнителя, как минимум, по двум причинам: снижения уровня их деагрегации и уменьшения размеров критического структурного дефекта [35]. Поэтому, исходя из сказанного выше, следует принять $m = 2$, что согласно уравнению (5.10) дает $\Delta_i = 0.808$. Отметим, что эта величина $\Delta_i$ определяет очень устойчивые наноструктуры. Так, для самоуправляемого синтеза нанотвердых растворов были получены значения $\Delta_i = 0{,}255 \div 0{,}465$ при $m = 2$ и при этом было показано, что индикатором оптимального технологического режима является достижение $\Delta_i = 0{,}465$ при реализации нелинейной обратной связи ($m = 2$) [20].

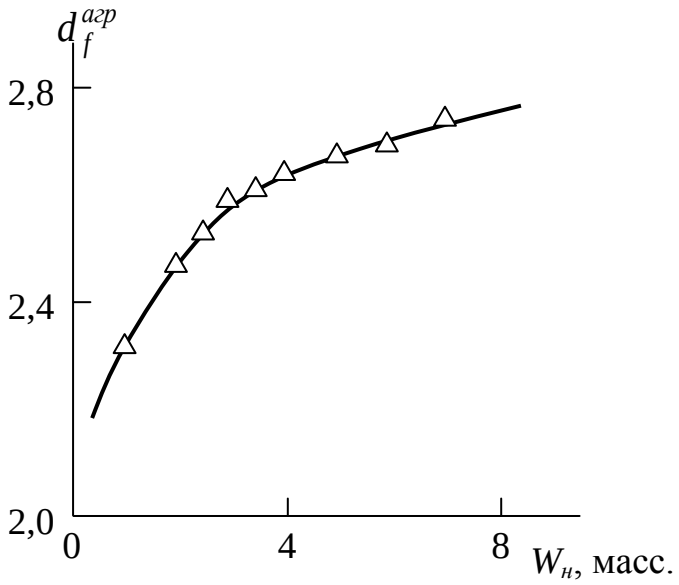



Рис. 5.9. Зависимость фрактальной размерности $d_f^{агр}$ структуры агрегатов частиц нанонаполнителя от его массового содержания $W_н$ для нанокомпозитов ПП/$CaCo_3$ [32]

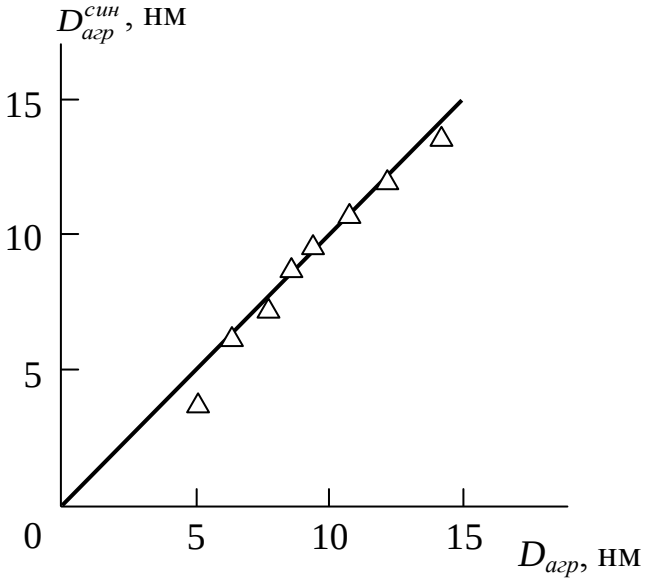



Рис. 5.10. Сравнение диаметра агрегатов частиц нанонаполнителя, рассчитанного согласно уравнениям (5.5) $D_{агр}$ и (5.10) $D_{агр}^{син}$, для нанокомпозитов ПП/$CaCo_3$ [29]

И в заключении рассмотрим возможность прогнозирования процесса агрегации наночастиц $CaCo_3$ в рамках синергетического подхода. На рис. 5.10 приведено сравнение величин диаметра агрегатов $CaCo_3$, рассчитанных согласно уравнениям (5.5) $D_{\text{агр}}$ (5.13) и $D_{\text{агр}}^{\text{син}}$ при $A_m = const = 0.899$. Как можно видеть, это сравнение демонстрирует очень хорошее соответствие диаметра агрегатов частиц нанонаполнителя, рассчитанного обоими указанными методами (среднее расхождение $D_{\text{агр}}$ и $D_{\text{агр}}^{\text{син}}$ составляет 2%).

Таким образом, изложенные выше результаты продемонстрировали, что формирование агрегатов дисперсных наночастиц в полимерных нанокомпозитах подчиняется законам синергетики даже при размерах этих агрегатов больше верхней размерной границы для наночастиц, равной 100 нм. Эти агрегаты формируются репликативным механизмом воспроизведения структуры с нелинейной обратной связью. Точками бифуркации в этом случае являются точки дискретного изменения содержания нанонаполнителя. Методы синергетики могут быть использованы для прогнозирования размеров формирующихся агрегатов наночастиц. Параметры, характеризующие межфазные явления в полимерных нанокомпозитах (например, толщина межфазного слоя) также подчиняются законам синергетики [29, 30, 32].

Определение количественных характеристик структурных компонент представляет собой важную задачу, без решения которой нельзя выполнить количественное описание и прогнозирование свойств полимерных нанокомпозитов. В этом аспекте межфазные области играют особую роль, поскольку ранее было показано, что они являются таким же армирующим элементом структуры полимерных нанокомпозитов, как и собственно нанонаполнитель [7, 8]. Поэтому знание размерных характеристик межфазного слоя необходимо для количественного определения одного из наиболее важных показателей полимерных композитов вообще – степени их усиления. Авторы [36, 37] продемонстрировали, что фрактальные модели формирования межфазного слоя корректно описывают его размеры. Ниже будет выполнено сравнение экспериментальных и полученных согласно традиционным молекулярным моделям значений размера межфазного слоя на примере дисперсно-наполненного нанокомпозита бутадиен-стирольный каучук/наношунгит (БСК/наношунгит) [38].

На рис. 4.28 представлено обработанное в SPIP изображение полимерного нанокомпозита с наночастицами шунгита, которое позволяет экспериментальное определение толщины межфазного слоя $l_{мф}$, представленного на этом рисунке как ступеньки на границе эластомерная матрица-нанонаполнитель. Измерения ширины 34 таких ступенек (межфазных слоев) на обработанных в SPIP изображениях разных сечений межфазного слоя дало среднюю экспериментальную величину $l_{мф} = 8{,}7$ нм [39].

Авторы [36, 37] выполнили теоретическую оценку величины $l_{мф}(l^{т}_{мф})$ двумя методами и сравнили эти результаты с приведенной выше экспериментальной величиной $l_{мф}$. Первый из указанных методов использует для определения величины $l^{т}_{мф}$ уравнение (4.34) приведены выше и указанное уравнение позволяет получить величину $l^{т}_{мф} = 7{,}8$ нм для нанокомпозитов БСК/наношунгит [39].

Второй метод расчета $l^{т}_{мф}$ дает применение следующей формулы [36]:

$$l^{т}_{мф} = R_{ч}\left[(d_n - 1)^{1/3} - 1\right], \qquad (5.14)$$

где $R_{ч}$ - радиус агрегата частиц нанонаполнителя, равный 84 нм [38].

Согласно уравнению (5.14) величина $l^{т}_{мф} = 10{,}8$ нм для нанокомпозита БСК/наношунгит. Таким образом, уравнения (4.34) и (5.14) дают теоретические оценки толщины межфазного слоя, хорошо согласующиеся с экспериментальными результатами.

Далее рассмотри теоретическую оценку $l^{т}_{мф}$ с использованием традиционных молекулярных моделей. Для больших молекулярных масс ММ( ММ>12 $M_e$, где $M_e$ – молекулярная масса участка цепи между углами макромолекулярных зацеплений) величина $l^{т}_{мф}$ трактуется как расстояние взаимопроникновения материалов, формирующих межфазный слой (аналогично фрактальной модели [40]) и определяется согласно уравнению (3.16). Необходимые для применения указанного уравнения молекулярные характеристики равны: для полибутадиена (ПБ) $l_0 = 0.147$ нм [41], $C_\infty = 5{,}3$ [41], $M_e = 2900$ г/моль [13] и $m_0 = 16$ г/моль [42]; для полистирола (ПС) $l_0 = 0{,}154$ нм [41], $C_\infty = 10$ [41], $M_e = 18000$ г/моль [42] и $m_0 = 52$ г/моль [42]. С использованием указанных молекулярных параметров расчет согласно уравнению

(3.16) показал, что если бы межфазный слой в рассматриваемом нанокомпозите формировал только бутадиеновый блок, то величина $l_{\text{мф}}^{\text{т}} = 5{,}3$ нм, а если бы только стирольный, то $l_{\text{мф}}^{\text{т}} = 12{,}8$ нм. Оба рассчитанных значения $l_{\text{мф}}^{\text{т}}$ не согласуются с экспериментальной величиной $l_{\text{мф}}^{\text{т}}$, равная 9,05 нм, хорошо согласуется с указанной выше экспериментальной величиной $l_{\text{мф}}$ и в этом случае расхождение между $l_{\text{мф}}^{\text{т}}$ и $l_{\text{мф}}$ составляет менее 4%.

В работе [43] была оценена интегральная величина $C_\infty$ для БСК, равная 12,5. Однако, расчет согласно уравнению (3.16) с указанной величиной $C_\infty$ и средними значениями $l_0$, $M_e$ и $m_0$ для ПБ и ПС дает величину $l_{\text{мф}}^{\text{т}} = 13{,}5$ нм, также не соответствующую экспериментальным данным. Следовательно, сочетание полученных выше оценок позволяет предположить, что каждый блок БСК раздельно формирует свою часть межфазного слоя, а интегральный межфазный слой сополимера является их аддитивной величиной (структурой) [39].

Радиус инерции $R_g$ макромолекулярного клубка БСК можно рассчитать согласно уравнению (3.15), где в качестве $l_0$ и $m_0$ приняты средние значения этих параметров для ПБ и ПС, молекулярная масса БСК равна $2 \cdot 10^5$, а в качестве $C_\infty$ принята интегральная величина характеристического отношения для БСК ($C_\infty = 12{,}5$ [43]). Тогда расчет по уравнению (3.15) дает величину $R_g = 16{,}7$ нм. Как следует из данных рис. 4.28, у одной поверхности наношунгита может наблюдаться от одной до трех (в среднем – двух) ступенек, структурно идентифицируемых как межфазные слои. Отметим, что ширина этих ступенек (или $l_{\text{мф}}$) примерно равна ширине первой (ближайшей к поверхности наночастицы) ступеньки.

Таким образом, это наблюдение предполагает, что в эластомерных нанокомпозитах формируются в среднем два межфазных слоя: первый – за счет взаимодействия поверхности частицы нанонаполнителя с эластомерной матрицей, в результате чего молекулярная подвижность в этом слое замораживается и его состояние уже является стеклообразным [256], и второй – за счет взаимодействия стеклообразного межфазного слоя с эластомерной полимерной матрицей. Характерно, что величина $l_{\text{мф}}$ изменяется

дискретно: $\sim 0{,}5R_g$, $R_g$, $1{,}5R_g$ и т.д. Иначе говоря, формирование межфазного слоя подчиняется основному закону синергетики [31] (который является общим для наночастиц [19]) по аналогии с уравнением (5.14):

$$A_m = \frac{l_{\text{мф}\,i}}{l_{\text{мф}\,i+1}} = \Delta_i^{1/m}, \qquad (5.15)$$

где $l_{\text{мф}\,i}$ и $l_{\text{мф}\,i+1}$ - предыдущее и последующее критические значения управляющего параметра при переходе от предыдущей точки бифуркации к последующей.

Поскольку величина меры устойчивости структуры $\Delta_i \geq 0{,}213$ [31], то в рассматриваемом случае показатель типа обратной связи $m$ может быть равным либо 1, либо 2. Как показано выше, величина $m = 1$ соответствует случаю, когда переходы на другие пространственные уровни реализуются мультипликативным, а $m = 2$ - репликативным (с улучшением структуры) механизмом воспроизведения структуры. В работе [36], что структура и свойства всех последовательных межфазных слоев примерно одинаковы, что предполагает $m = 1$. Следовательно, для межфазных слоев $\Delta_i = 0{,}465$ [31], что предполагает достаточно высокую стабильность (устойчивость) их структуры. Сделанное выше предположение $m = 1$ подтверждается идентичностью размеров всех последовательных межфазных слоев (рис. 4.28).

И в заключении оценим параметр взаимодействия Флори-Хаггинса $X_{AB}$ для нанокомпозитов БСК/наношунгит с помощью уравнения (3.17) при длине сегмента Куна $b = 1.6$ нм [10] и коэффициенте $c = 6$ ( $l_{\text{мф}} < R_g$ ) [17]. Расчет величины $X_{AB}$ согласно уравнению (3.17) при указанных выше условиях дает значение $\sim 0{,}0225$, что примерно в 4÷7 раз больше, чем для пары полистирол-поли-р-метилстирол [17]. Возможно, что это различие связано с разницей площади контакта, которая в испытаниях указанной пары полимеров на 10 порядков выше наблюдаемой для нанокомпозитов.

Таким образом, изложенные выше результаты показали, что традиционные молекулярные модели, описывающие размеры межфазного слоя, дают корректные результаты, соответствующие как экспериментальным данным, так и фрактальным моделям. Формирование межфазных слоев подчиняется законам синергети-

ки, что типично для объектов наномира вообще. Следует отметить важное различие фрактального и традиционного подходов – если первый из них учитывает характеристики нанонаполнителя, то второй – нет.

## 5.2 Межфазные явления в дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитах

Как отмечалось выше, роль межфазного взаимодействия в многофазных системах, в том числе и полимерных композитах, очень велика [44]. В полимерных композитах отсутствие таких взаимодействий (межфазной адгезии) приводит к резкому снижению их степени усиления [45]. Для полимерных нанокомпозитов наличие межфазной адгезии в первую очередь означает формирование межфазных областей, которые являются таким же армирующим элементом для структуры этих наноматериалов, как и собственно нанонаполнитель [7]. Исходя из сказанного выше, для контроля структуры полимерных нанокомпозитов необходимо знать условия и механизмы формирования межфазных областей в них. Ниже будет выполнено их определение на примере трех дисперсно-наполненных нанокомпозитов на основе бутадиен-стирольного каучука (БСК): БСК/технический углерод (БСК/ТУ), БСК/микрошунгит и БСК/наношунгит.

В работе [46] при анализе сорбционных явлений на фрактальных объектах было предложено соотношение для определения относительной доли адсорбированной фазы на фрактальных объектах, которую можно рассматривать как суммарную долю нанонаполнителя и межфазного (адсорбционного) слоя $\vartheta$ в случае полимерных нанокомпозитов [47]:

$$\vartheta = \rho_{\text{н}}^{-1} {m_0}^{(1-3/D)}, \tag{5.16}$$

где $\rho_{\text{н}}$ - плотность отдельной частицы (в рассматриваемом случае – исходной частицы нанонаполнителя), которую можно определить согласно уравнению (5.1), $m_0$ - масса отдельной частицы (также указанной частицы нанонаполнителя), $D$ – фрактальная размерность объекта.

Для расчета величины $\vartheta$ использованы диаметры исходных частиц нанонаполнителя в нм (см. рис.5.11), а величина $m_0$ определена в

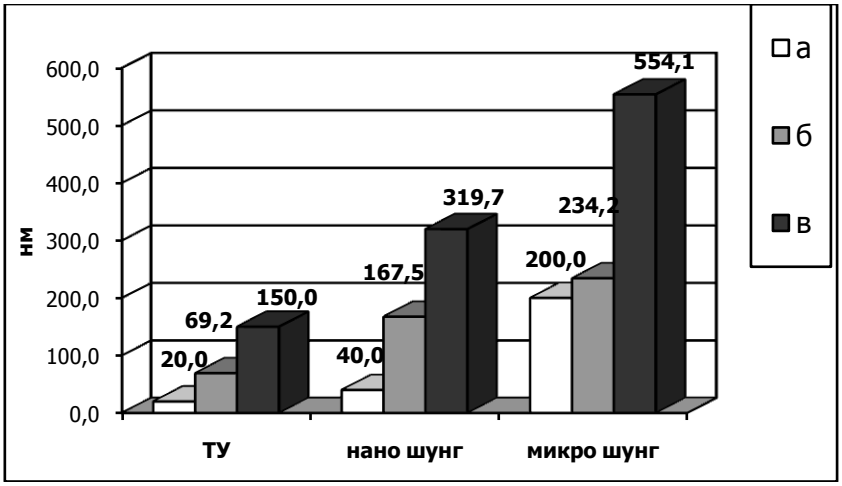



Рис. 5.11. Диаметр исходных частиц (а), размеры их агрегатов в нанокомпозите (б) и расстояние между частицами в нанокомпозите (в) для образцов БСК, наполненных техническим углеродом, нано- и микрошунгитом [48]

предположении сферической формы этих частиц и известных геометрических соотношений.

Идентификация размерности $D$ требует некоторого обсуждения. В работе [46] подразумевается, что в качестве $D$ следует принять фрактальную размерность структуры агрегата частиц нанонаполнителя. Однако, согласно [49, 50] определяющее воздействие на формирование адсорбционного (межфазного) слоя оказывает не фрактальная размерность адсорбирующего объекта, а размерность его поверхности $d_n$. Отметим, что адсорбирующим объектом в случае нанокомпозитов следует считать агрегат частиц нанонаполнителя и в дальнейших расчетах будет принято $D = d_n$.

Исходя из изложенных выше соображений, следует предположить, что оцененная согласно уравнению (5.16) величина $\vartheta$ должна быть равна сумме $(\varphi_{\text{н}} + \varphi_{\text{мф}})$, где $\varphi_{\text{н}}$ и $\varphi_{\text{мф}}$ – относительные объемные доли нанонаполнителя и межфазных областей. Величина $\varphi_{\text{н}}$ рассчитана согласно уравнению (4.12), а величина $\varphi_{\text{мф}}$ - согласно формуле [7]:

$$\varphi_{\text{мф}} = \varphi_{\text{н}}(d_n - 1). \qquad (5.17)$$

В уравнении (4.12) при оценке значения $\varphi_{\text{н}}$ используется плотность агрегата частиц нанонаполнителя $\rho_{\text{агр}}$ вместо $\rho_{\text{н}}$, опре-

деляемая согласно уравнению (5.1) при условии $D_{\text{агр}} = D_{\text{ч}}$, где $D_{\text{агр}}$ - диаметр агрегата частиц нанонаполнителя (см. рис. 5.11).

Величина размерности $d_n$ определена с помощью уравнения (4.4) с заменой параметра $d_{\text{в}}$ на $D_{\text{агр}}$, а значение удельной поверхности $S_u$ рассчитано согласно уравнению (4.15).

На рис. 5.12 приведено сравнение параметров $\vartheta$ и $(\varphi_{\text{н}} + \varphi_{\text{мф}})$, рассчитанных согласно уравнениям (5.16), (4.12) и (5.17). Как можно видеть, между ними получена линейная корреляция, проходящая через начало координат. Это означает, что указанные параметры совпадают с

точностью до константы и связаны между собой следующим аналитическим соотношением [48]:

$$(\varphi_{\text{н}} + \varphi_{\text{мф}}) = 0{,}714\vartheta\ . \qquad (5.18)$$

Соотношение (5.16) позволяет оценку величины $\vartheta$ как функции $d_n$ при фиксированных $\rho_{\text{н}}$ и $m_0$, т.е. по существу относительной доли армирующего элемента структуры нанокомпозита, поскольку степень усиления этих наноматериалов можно описать уравнением (2.16).

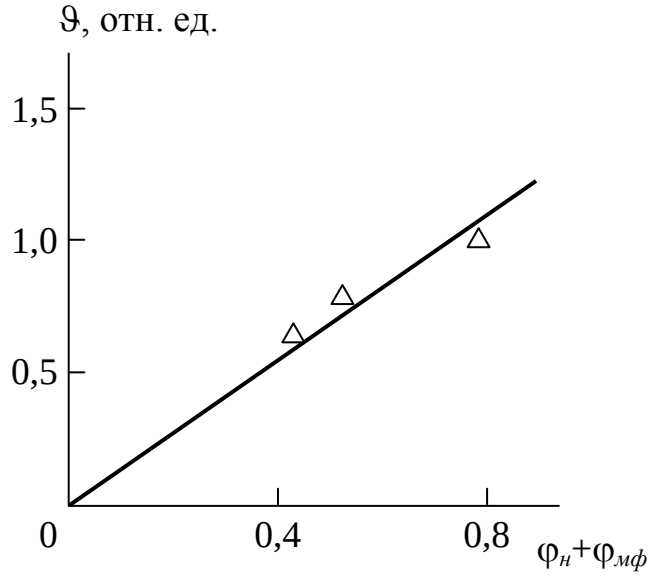



Рис. 5.12. Соотношение относительной доли адсорбционной фазы $\vartheta$ и суммы относительных долей нанонаполнителя и межфазных областей $(\varphi_{\text{н}} + \varphi_{\text{мф}})$ для нанокомпозитов на основе БСК [48]

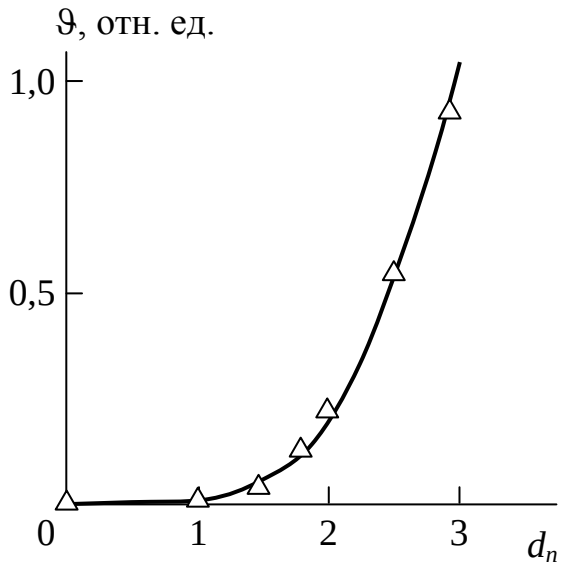



Рис. 5.13. Зависимость относительной доли адсорбционной фазы $\vartheta$ от размерности поверхности частиц нанонаполнителя $d_n$ [48]

На рис. 5.13 приведена зависимость $\vartheta$ (в относительных единицах) от $d_n$. Как можно видеть, при $d_n = 0 \div 1$ (т.е. для нуль- и одномерных поверхностей) величина $\vartheta$ близка к нулю и согласно уравнению (2.16) это означает отсутствие усиления. В интервале $d_n = 1 \div 2$, т.е. для нанонаполнителей с пористой поверхностью, получен наиболее сильный рост $\vartheta$. Иначе говоря, наиболее привлекательным с практической точки зрения нанонаполнителем будет такой, у которого размерность поверхности $d_n$ выше ее топологической размерности $d = 2$. Данные рис. 5.13 также объясняют хорошо известную зависимость $E_{\text{н}}/E_{\text{м}}(D_{\text{ч}})$, где по мере снижения $D_{\text{ч}}$ до ~10 нм наблюдается сильный рост $E_{\text{н}}/E_{\text{м}}$, а при $D_{\text{ч}} < 10$ нм - еще более резкое уменьшение степени усиления эластомерных нанокомпозитов [1]. Очевидно, с практической точки зрения частицы нанонаполнителя с диаметром менее 10 нм становятся точечными (нуль-мерными) объектами, что и объясняет резкое снижение $E_{\text{н}}/E_{\text{м}}$ в рамках уравнения (5.16).

Далее рассмотрим влияние диффузионных процессов на формирование межфазных областей в нанокомпозитах на основе БСК. В работах [51, 52] была предложена трактовка формирования структуры осаждений на волокнах и поверхностях в рамках моделей необратимой агрегации. В рамках этой трактовки полу-

чено соотношение между среднеквадратичной толщиной осаждения (межфазного слоя) $l_{мф}$ и числом частиц (статистических сегментов) $n_i$ в нем при $n_i \to \infty$ [52]:

$$l_{мф} \sim n_i^{\varepsilon}, \tag{5.19}$$

где показатель $\varepsilon$ характеризует механизм формирования осаждения (межфазного слоя): $\varepsilon = 1{,}7$ для осаждений, контролируемых диффузией, и $\varepsilon = 1{,}0$ - для условий, диффузионные процессы несущественны.

Величина $l_{мф}$ рассчитана согласно фрактальному уравнению (4.34), а число статистических сегментов в межфазном слое $n_i$ можно определить из уравнения [35]:

$$n_i = \frac{\varphi_{мф}}{S l_{ст}}, \tag{5.20}$$

где $S$ - площадь поперечного сечения макромолекулы полимерной матрицы, $l_{ст}$ - длина статистического сегмента.

Рассмотрим определение молекулярных характеристик $S$ и $l_{ст}$ для бутадиен-стирольного каучука. Как известно [53], величина квадрата диаметра макромолекулы равна: для полибутадиена $-$ 20,7 Å$^2$ и для полистирола – 69,8 Å$^2$. Рассчитав площадь поперечного сечения макромолекулы, моделируемой как цилиндр, для указанных полимеров согласно известным геометрическим формулам, получим 16,2 и 54,8 Å$^2$, соответственно. Затем, принимая в качестве $S$ для бутадиен-стирольного каучука среднюю величину указанных выше площадей, получим $S = 35{,}5$ Å$^2$. Далее можно определить характеристическое отношение $C_\infty$, которое является показателем статистической гибкости полимерной цепи [10], с помощью следующей эмпирической формулы [54]:

$$T_с = 129 \left(\frac{S}{C_\infty}\right)^{1/2}, \tag{5.21}$$

где $T_с$ - температура стеклования, равная для БСК 217К [7].

Из уравнения (5.21) получим для БСК $C_\infty = 12{,}5$. И наконец, величина $l_{ст}$ определяется согласно уравнению (2.14). На рис. 5.14 приведена зависимость $l_{мф}(n_i)$ в двойных логарифмических координатах,

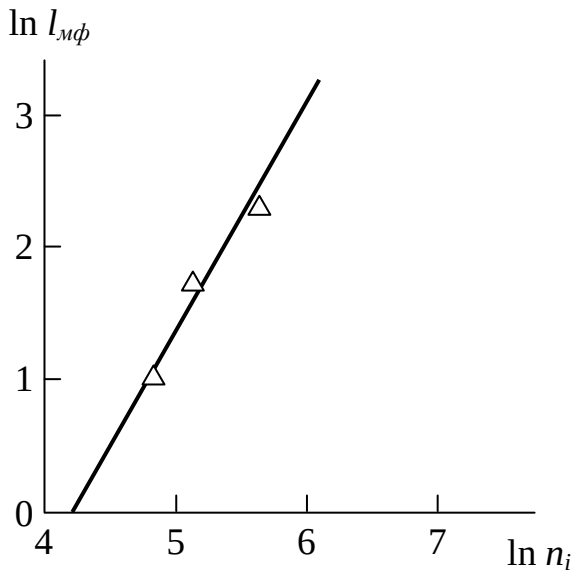



Рис. 5.14. Зависимость толщины межфазного слоя $l_{мф}$ от числа статистических сегментов $n_i$ в нем в двойных логарифмических координатах для нанокомпозитов на основе БСК [48]

которая оказалась линейной, что позволяет определить по ее наклону показатель $\varepsilon$, который равен 1,7. Это значение $\varepsilon$ предполагает, что межфазный слой в рассматриваемых нанокомпозитах формируется диффузным механизмом.

Вариация $\varepsilon$ определяет и соответствующее изменение структуры межфазного слоя, характеризуемой ее фрактальной размерностью $d_f^{мф}$. Между параметрами $\varepsilon, d$ и $d_f^{мф}$ существует взаимосвязь, выражаемая соотношением [52]:

$$\varepsilon = \frac{1}{d_f^{мф} - d + 1}. \qquad (5.22)$$

Из уравнения (5.22) следует, что $d_f^{мф} = 2{,}568$. Указанное значение $d_f^{мф}$ позволяет рассчитать величину $C_\infty(C_\infty^{мф})$ для межфазных областей согласно уравнению (2.11), что дает $C_\infty^{мф} = 3{,}31$. Это означает, что в межфазных слоях происходит сильная компактизация макромолекулярных клубков по сравнению с объемной полимерной матрицей БСК ($C_\infty = 12{,}5$) [10]. Естественно, что такое изменение молекулярных характеристик не может не отразиться на свойствах полимерного материала. На рис. 4.28 представлены определенные по оригинальной методике результаты расчета модулей упругости компонент нанокомпозита

БСК/наношунгит, полученные в процессе интерполяции данных наноиндентирования, обработанных в программе SPIP [55]. Эти данные (рис. 4.28, цифры справа) показывают, что модуль упругости межфазных областей на 23÷45% ниже модуля упругости нанонаполнителя, но выше соответствующего показателя для объемной полимерной матрицы в 6,0÷8,5 раз. Приведенные экспериментальные данные подтверждают, что для рассматриваемых нанокомпозитов межфазный слой является армирующим элементом в той же степени, что и собственно нанонаполнитель (см. уравнение (2.16)).

Выполним еще несколько оценок, подтверждающих самосогласованность полученных результатов. Для нанокомпозитов относительную долю плотноупакованных областей $\varphi_{\text{пл}}$, т.е. $(\varphi_{\text{н}} + \varphi_{\text{мф}})$, можно определить с помощью уравнения (3.4). Расчет согласно указанному уравнению при $d_f = d_f^{\text{мф}}$ и упомянутых выше значениях $S$ и $C_\infty$ дает $\varphi_{\text{пл}} = 0{,}609$, а средняя величина $(\varphi_{\text{н}} + \varphi_{\text{мф}})$ для трех рассматриваемых нанокомпозитов равна 0,582, что является достаточно хорошим соответствием.

Как известно [35], величина размерности областей локализации избыточной энергии $D_f$ примерно равна $C_\infty$. В свою очередь, модуль упругости межфазных областей $E_{\text{мф}}$ может быть оценен согласно уравнению [254]:

$$E_{\text{мф}} = 0{,}44 + 0{,}94\left(D_f - 3\right), \text{ГПа}. \tag{5.23}$$

Используя среднюю экспериментальную величину $E_{\text{мф}} = 0{,}987$ ГПа (см. рис. 4.28), из уравнения (5.23) получим $D_f = 3{,}58$, что вновь близко к полученному выше значению $D_f = C_\infty^{\text{мф}} = 3{,}31$.

Одним из способов оценки величины коэффициента Пуассона $\nu$ для дисперсно-наполненных композитов является уравнение, полученное в рамках механики сплошных сред (континуальный подход) [56]:

$$\frac{1}{\nu} = \frac{\varphi_{\text{н}}}{\nu_{\text{н}}} + \frac{1 - \varphi_{\text{н}}}{\nu_{\text{м}}}, \tag{5.24}$$

где $\nu, \nu_{\text{н}}$ и $\nu_{\text{м}}$ - коэффициенты Пуассона композита, наполнителя и полимерной матрицы, соответственно.

Далее фрактальная размерность структуры $d_f$ может быть определена согласно уравнению (2.12).

Другим способом оценки величины $d_f$ является использование правила смесей [7]:

$$d_f = d_f^{\text{мф}}\varphi_{\text{мф}} + d_f^{\text{н}}\varphi_{\text{н}} + d_f^{\text{м}}(1 - \varphi_{\text{н}} - \varphi_{\text{мф}}), \qquad (5.25)$$

где $d_f^{\text{мф}}$, $d_f^{\text{н}}$ и $d_f^{\text{м}}$ – фрактальные размерности структуры межфазных областей, нанонаполнителя и объемной полимерной матрицы, принятые равными 2,568, 2,50 и 2,95 [34], соответственно.

Расчет согласно уравнениям (2.12) и (5.25) дал следующие наборы величин $d_f$: 2,653, 2,703, 2,766 и 2,617, 2,728 и 2,762 для нанокомпозитов БСК/ТУ, БСК/наношунгит и БСК/микрошунгит, соответственно. Как можно видеть, оба указанных метода оценки $d_f$ дают самосогласующиеся результаты со средним расхождением менее 1%.

И в завершение этого вопроса отметим, что рассчитанные согласно уравнению (4.34) и определенные экспериментально (рис. 4.28) величины $l_{\text{мф}}$ равны 7,85 и 8,70 нм, соответственно, для нанокомпозита БСК/наношунгит, что снова является достаточно хорошим соответствием.

Таким образом, изложенные выше результаты показали, что межфазные области в дисперсно-наполненных эластомерных нанокомпозитах представляют собой слой полимера, адсорбированный поверхностью нанонаполнителя, который формируется диффузионным механизмом очевидно, что последний реализуется за счет молекулярной подвижности полимерной матрицы. Размерность поверхности частиц (агрегатов частиц) нанонаполнителя оказывает сильное влияние на процесс формирования адсорбционного слоя и, следовательно, на степень усиления нанокомпозитов. Ряд выполненных оценок дал самосогласующиеся результаты, как с экспериментальными данными, так и с расчетными характеристиками других теоретических моделей, что позволяет использовать их для детального количественного описания структуры и свойств как межфазных областей, так и нанокомпозита в целом [48].

В настоящее время хорошо известно [57-59], что в полимерных нанокомпозитах, наполненных углеродными нанотрубками,

действие поверхности нанонаполнителя на структуру полимерной матрицы распространяется на большие расстояния, намного превышающие размеры самого нанонаполнителя. Так, в нанокомпозитах эпоксиполимер/углеродные нанотрубки это расстояние варьируется в пределах 210÷2280 нм при диаметре углеродных нанотрубок ~50 нм, увеличиваясь по мере снижения содержания нанонаполнителя в интервале 0,1÷0,001 мас. % [58]. Существует несколько теоретических моделей описанного выше эффекта. Так, авторы [60] предположили, что небольшие ориентированные области полимерной матрицы у поверхности нанонаполнителя влияют на состояние соседних областей и стремятся ориентировать в них полимерные цепи. В результате происходит перенос этого влияния от точки к точке, что вызывает распространение ориентированного слоя в полимерном нанокомпозите на значительное расстояние от поверхности нанонаполнителя. По существу, аналогичный физический смысл имеет слоевая модель межфазного слоя полимерных композитов (нанокомпозитов) [61], где число слоев определяется структурой поверхности нанонаполнителя, характеризуемой ее фрактальной размерностью (см. уравнение (4.36)). Ниже будет выполнено исследование влияния эффекта дальнодействия поверхности нанонаполнителя на такие важные показатели нанокомпозитов любого типа как уровень межфазной адгезии и степень усиления. Это исследование выполнено на примере нанокомпозитов полиамид-6/фуллерен $C_{60}$ (ПА-6/$C_{60}$) [62, 63].

В настоящей работе слой полимерной матрицы, испытывающий действие поверхности нанонаполнителя, будет рассматриваться как межфазная область, чья структура и свойства отличаются от аналогичных характеристик объемной полимерной матрицы. Как показано выше с применением наноскопических методов, модуль упругости межфазных областей превышает соответствующий показатель объемной полимерной матрицы примерно в 8 раз и только на 30% ниже модуля упругости нанонаполнителя (см. рис. 4.28). Это позволяет рассматривать межфазные области как армирующий элемент структуры нанокомпозита наряду с собственно нанонаполнителем. Такая трактовка дает возможность использовать перколяционное соотношение (2.16) для оценки степени усиления $E_{\text{н}}/E_{\text{м}}$ полимерных нанокомпозитов [7]. Диаметр

агрегатов частиц исходного нанонаполнителя (в рассматриваемом случае – фуллерена $C_{60}$) можно рассчитать с помощью уравнения (5.5), а подробная методика определения параметра $k(ч)\lambda$ изложена выше (см. раздел 5.1).

При рассмотрении агрегативной устойчивости в дисперсных системах предложено следующее выражение [64]:

$$\sigma_m = \gamma \frac{kT}{a^2}, \tag{5.26}$$

где $\sigma_m$ - поверхностная энергия, $\gamma \approx 10$ – безразмерная константа, $k$ - постоянная Больцмана, $T$ - абсолютная температура, $a$ - размер структурной единицы.

Уравнение (5.26) имеет размерность поверхностного натяжения и фактически представляет собой характерную энергию тепловой подвижности, отнесенную к поверхности структурной единицы. Самопроизвольное диспергирование становится возможным (микрогетерогенная система устойчива), если величина $\sigma_m$ превышает поверхностную энергию порядка 0,01÷0,10 Дж/м$^2$ в системе (энергетический выигрыш от участия частицы в тепловом движении превышает затраты энергии при увеличении площади межфазной границы) [64].

Уравнение (5.26) получено при условии 100%-го содержания дисперсных частиц ($\varphi_н = 1{,}0$) и поэтому для нанокомпозитов, имеющих малое содержание таких частиц, требуется модификация этого уравнения следующего вида [65]:

$$\sigma_m = \gamma \frac{kT}{a^2 \varphi_н^{агр}}, \tag{5.27}$$

где $\varphi_н^{агр}$ - порог агрегативной устойчивости нанонаполнителя на шкале его концентраций.

Оценка величины $\varphi_н^{агр}$ согласно уравнению (5.27) при наименьшем диаметра агрегатов фуллерена $C_{60}$ $D_{агр} = 53$ нм, полученного согласно уравнению (5.5), $\sigma_m = 0{,}01$ Дж/м$^2$ и $T = 413K$ (температура полимеризации ПА-6 [62]) дала величину 0,0020 или, согласно уравнениям (4.12) и (5.1), $W_н = 0{,}00142$ мас. %. Это означает, что $C_{60}$ не подвергается агрегации только при $W_н = 0{,}001$ мас. %. И, следовательно, при этом значении $W_н$ $D_{агр} = 53$ нм. Затем из уравнения (2.16), используя экспериментальные

значения $E_н$ и $E_м$ [62], можно рассчитать величины $\varphi_{мф}$, которые для рассматриваемых нанокомпозитов ПА-6/$C_{60}$ варьируются в пределах 0,0825÷0,0475 при изменении $\varphi_н = (1{,}8 \div 144) \cdot 10^{-5}$. Следовательно, отношение изменяется в интервале 4583÷33 для $W_н = 0{,}001 \div 0{,}080$ мас.%. Такое большое различие величин $\varphi_{мф}$ и $\varphi_н$ объясняет необходимость использования первого из указанных структурных параметров при определении степени усиления нанокомпозитов в уравнении (2.16).

Уровень межфазной адгезии в нанокомпозитах можно охарактеризовать безразмерным параметром $b_\alpha$, который определяется с помощью уравнения (2.10). Величина постоянного коэффициента $c$ в указанном уравнении принимается равной ~1,1 [7].

Параметр $b_\alpha$ дает не только количественную, но и качественную градацию уровня межфазной адгезии. Так, условие $b_\alpha = 0$ означает отсутствие межфазной адгезии, $b_\alpha = 1{,}0$ определяет совершенную (по Кернеру) адгезию, а критерий $b_\alpha > 1{,}0$ дает условие реализации эффекта наноадгезии [7]. Оценки согласно уравнению (2.10) показали вариацию $b_\alpha = 4165 \div 36$ в указанном интервале $W_н$ для нанокомпозитов ПА-6/$C_{60}$. Цитированные выше значения $b_\alpha$ предполагают очень высокий уровень межфазной адгезии для $W_н$ порядка нескольких сотых мас. %, но при $W_н \approx 0{,}1$ мас.% параметр $b_\alpha$ принимает типичные для дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитов значения порядка 10 [7].

Отметим примерное равенство величин $\varphi_{мф}/\varphi_н$ и $b_\alpha$, что и ожидалось: чем выше уровень межфазной адгезии, тем сильнее дальнодействие поверхности нанонаполнителя. На рис. 5.15 приведено сравнение параметров $b_\alpha$ и $\varphi_{мф}/\varphi_н$, которое подтверждает их примерное равенство.

Как известно [3], в теории наноматериалов основной акцент делается на решающей роли многочисленных поверхностей раздела как основе для существенного изменения их свойств путем модификации структуры. Относительную долю поверхностей раздела $\varphi_{разд}$ в случае нанокомпозитов можно определить согласно уравнению (5.4), где толщина межфазного слоя $l_{мф}$ определяется из уравнения (4.32) при замене радиуса частиц нанонаполнителя $R_ч$ на радиус агрегата частиц нанонаполнителя $R_{агр}$.

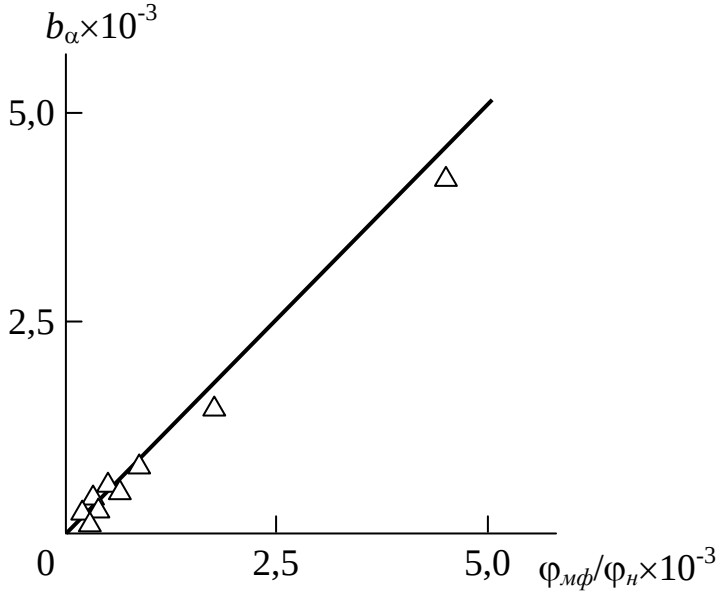



Рис. 5.15. Зависимость параметра $b_\alpha$ от отношения относительных объемных долей межфазных областей и нанонаполнителя $\varphi_{\text{мф}}/\varphi_{\text{н}}$ для нанокомпозитов ПА-6/$C_{60}$. Прямая линия дает соотношение 1:1 [65]

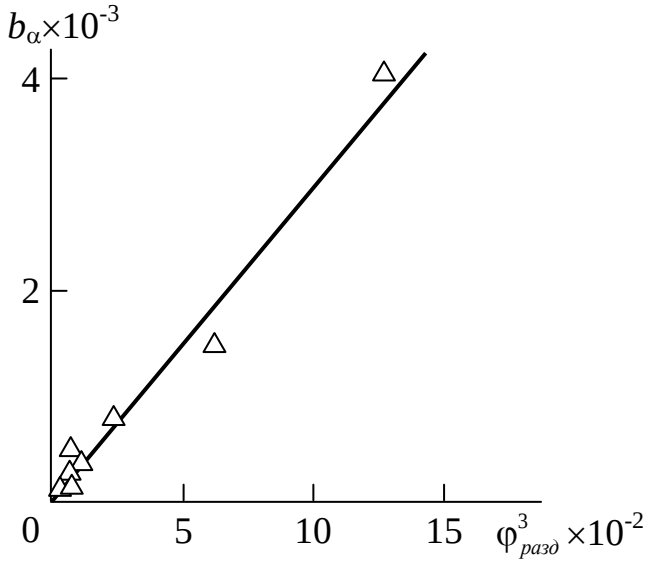



Рис. 5.16. Зависимость параметра $b_\alpha$ от доли поверхностей раздела $\varphi_{\text{разд}}$ для нанокомпозитов ПА-6/$C_{60}$ [65]

Оценки согласно уравнению (5.4) показали, что величина $\varphi_{\text{разд}}$ для рассматриваемых нанокомпозитов варьируется в пределах 23,4÷2,7. Если учесть, что для наноматериалов минимальным условием является критерий $\varphi_{\text{разд}} = 0{,}5$ [3], то нанокомпозиты ПА-6/$C_{60}$ можно рассматривать как «суперкомпозиты». На рис. 5.16 приведена зависимость $b_\alpha$ от $\varphi^3_{\text{разд}}$ (такая форма этой зависимости выбрана с целью ее линеаризации), которая показала быстрый рост $b_\alpha$ по мере увеличения $\varphi_{\text{разд}}$, что аналитически можно выразить следующим эмпирическим уравнением [271]:

$$b_\alpha = 0{,}309\varphi^3_{\text{разд}}. \tag{5.28}$$

Отметим один важный аспект, непосредственно влияющий на степень усиления нанокомпозитов ПА-6/$C_{60}$. Оценки согласно уравнению (4.33) показали увеличение $l_{\text{мф}}$ от 414 до 632 нм в интервале $W_{\text{н}} = 0{,}001 \div 0{,}080$ мас. %, т.е. усиление эффекта дальнодействия поверхности нанонаполнителя по мере роста содержания нанонаполнителя. Эти оценки хорошо согласуются с полученными для нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки [57-59]. Однако, относительное дальнодействие, которое можно выразить как отношение $l_{\text{мф}}/\lambda$, где $\lambda$ - расстояние между агрегатами частиц нанонаполнителя, снижается по мере роста $W_{\text{н}}$. Величину $\lambda$ можно рассчитать следующим образом [25]:

$$\lambda = \left[\left(\frac{4\pi}{3\varphi_{\text{н}}}\right)^{1/3} - 2\right]\frac{D_{\text{агр}}}{2}. \tag{5.29}$$

Увеличение $W_{\text{н}}$ приводит к сильной агрегации фуллерена $C_{60}$, что выражается в повышении $D_{\text{агр}}$ от 53 до 565 мн в рассматриваемом интервале $W_{\text{н}}$ и это отражается сильным ростом $\lambda$ и снижением относительного дальнодействия $l_{\text{мф}}/\lambda$. Указанное обстоятельство определяет уменьшение степени усиления нанокомпозитов ПА-6/$C_{60}$, что графически показано на рис. 5.17.

Таким образом, изложенные выше результаты продемонстрировали, что в нанокомпозитах полиамид-6/фуллерен $C_{60}$ наблюдается эффект дальнодействия поверхности нанонаполнителя на структуру полимерной матрицы, который распространяется на расстояния, на порядок превышающие размер самого нанонаполнителя. Этот эффект определяет такие важные характеристики на-

нокомпозитов как уровень межфазной адгезии и степень усиления. Со структурной точки зрения расстояние дальнодействия равно толщине межфазного слоя в полимерном нанокомпозите.

Авторы [66, 67] измерили прочность адгезионной связи двух каучуков и восьми дисперсных частиц и получили достаточно широкую вариацию адгезионной прочности $\gamma$ для этих систем: $\gamma = 0{,}27 \div 0{,}96$ н/м. Объяснение этого эффекта было дано чисто качественное. Как уже неоднократно отмечалось выше, уровень межфазной адгезии, характеризуемый величиной адгезионной прочности, оказывает определяющее влияние на формирование свойств мультифазных полимерных систем вообще [44] и полимерных нанокомпозитов в частности [7]. Поэтому для анализа адгезионных (и в общем случае – межфазных) явлений необходима количественная теоретическая модель, позволяющая установить закономерности изменения адгезионных характеристик и определить пределы их вариации. Исходя из этого, ниже будет рассмотрен вариант фрактальной модели адгезионной прочности применительно к системам дисперсные наночастицы – каучук. В этих системах использованы два каучука: полярный СКН-40 и неполярный ПИБ-200 [66, 67].

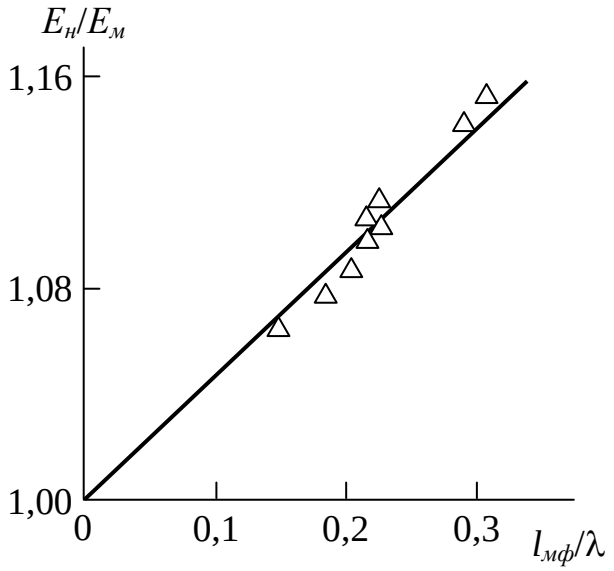



Рис. 5.17. Зависимость степени усиления $E_н/E_м$ от относительного дальнодействия поверхности нанонаполнителя $l_{мф}/\lambda$ для нанокомпозитов ПА-6/$C_{60}$ [65]

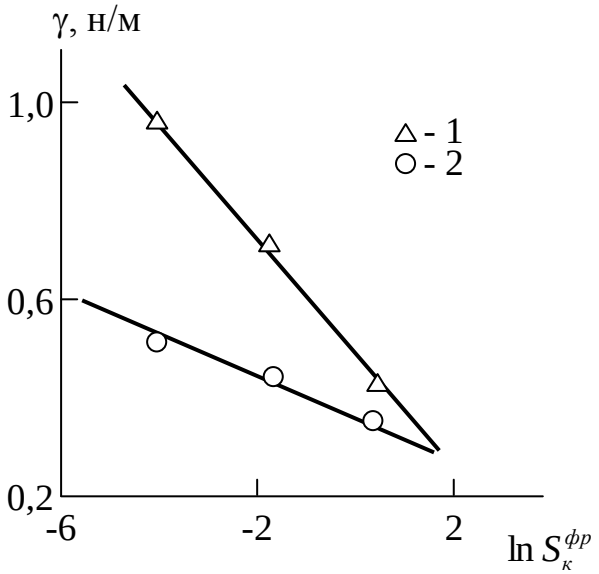



Рис. 5.18. Зависимости адгезионной прочности $\gamma$ от истинной (фрактальной) площади поверхности контакта $S_к^{фр}$ для систем СКН-40/карбонат (1) и ПИБ-200/карбонат (2) [70]

Как хорошо известно [68], для адгезионных контактов общим является масштабный эффект, который заключается в снижении адгезионной прочности $\gamma$по мере роста площади контакта $S_к$ полимер-наполнитель.

Наличие широкого интервала диаметров частиц нанонаполнителя предполагает возможность реализации указанного эффекта и в рассматриваемом случае. Авторы [69] предложили изложенную в главе 3 фрактальную модель масштабного эффекта адгезионной прочности, основное уравнение которой имеет вид (аналог уравнения (4.7)):

$$\gamma = A - B \ln S_к^{фр}, \qquad (5.30)$$

где $A$ и $B$ – константы, зависящие от типа испытаний и природы адгезионного контакта, $S_к^{фр}$ - истинная (фрактальная) площадь контакта частица-полимер, определяемая согласно уравнению (4.2).

На рис. 5.18 приведены зависимости $S_к^{фр}$, соответствующие уравнению (5.30), для систем каучук-неактивный нанонаполнитель ($MgCO_3$, $CaCO_3$ и $BaCO_3$). Как можно видеть, получены линейные зависимости, показывающие, что адгезионная прочность $\gamma$ определяется величиной истинной (фрактальной) площади адгезионного контакта $S_к^{фр}$, но абсолютные значения $\gamma$ зависят от типа каучука – для полярного СКН-40 адгезионная прочность выше

(примерно в 1,6 раза), чем для неполярного ПИБ-200. Аналитически эта зависимость $\gamma$ от $\ln S_{\text{к}}^{\text{фр}}$ выражается следующим образом [70]:

$$\gamma = 0{,}48 - 0{,}12 \ln S_{\text{к}}^{\text{фр}}, \text{ н/м}, \tag{5.31}$$

для полярного СКН-40 и

$$\gamma = 0{,}35 - 0{,}05 \ln S_{\text{к}}^{\text{фр}}, \text{ н/м}, \tag{5.32}$$

для неполярного ПИБ-200.

Аналогичной корреляции для активных усиливающих наночастиц (оксидов $Mg, Ca, Ba$ и технического углерода) получить не удалось. Поэтому для теоретической трактовки зависимости $\gamma$ от размера частиц нанонаполнителя $D_{\text{ч}}$ использовано понятие доступной для контакта поверхности указанных частиц с размерностью $d_u$, которая определяется согласно уравнению [71]:

$$d_u = (d_n - 1) + \frac{d - d_n}{d_w}, \tag{5.33}$$

где $d_n$ – размерность поверхности частиц нанонаполнителя, $d$ - размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в нашем случае $d = 3$), $d_w$ - размерность траектории частиц (в данном случае – макромолекул каучука), формирующих адгезионный контакт.

Величина $d_w$ может быть оценена согласно уравнению Аарони-Штауффера [71]:

$$d_w = 1 + d_n. \tag{5.34}$$

Суммарное число «неэкранированных» (доступных для формирования адгезионного контакта) мест поверхности частиц нанонаполнителя $N_{\text{ч}}^{\text{сум}}$ определяется следующим образом [17]:

$$N_{\text{ч}}^{\text{сум}} \sim \varphi_{\text{н}} \left(\frac{D_r}{2}\right)^{d_{\text{ч}} - d}, \tag{5.35}$$

где $\varphi_{\text{н}}$ - объемное содержание нанонаполнителя, которое можно рассчитать согласно уравнению (4.12).

Поскольку в эксперименте работы [66] $W_{\text{н}} = const$, то в соотношении (5.35) из-за наличия в нем знака пропорциональности, а не равенства, величину $\varphi_{\text{н}}$ можно заменить на $\rho_{\text{н}}^{-1}$. На рис. 5.19 приведена зависимость $\gamma$ от $N_{\text{ч}}^{\text{сум}}$ для указанных выше активных

усиливающих нанонаполнителей (оксидов $Mg, Ca, Ba$ и технического углерода), а также каолина. Как можно видеть, в данном случае получена общая корреляция $\gamma(N_{ч}^{сум})$, аналитически описываемая следующим эмпирическим уравнением [70]:

$$\gamma = 0{,}023N_{ч}^{сум} - 0{,}24. \qquad (5.36)$$

Из уравнения (5.36) следует, что экспериментально определяемая прочность адгезионного контакта может быть получена только при некотором конечном значении $N_{ч}^{сум}$, равном ~10. Отметим также, что для активных нанонаполнителей в случае полярного и неполярного каучуков получена общая корреляция $\gamma(N_{ч}^{сум})$. Для технического углерода, который имеет сильную склонность к агрегации [7, 66], приведенное на рис. 5.19 соответствие с данными для других наночастиц получено в предположении его агрегации, т.е. использования в расчетах величины $D_{ч} = 200$ нм, а не $D_{ч} = 90$ нм для исходных наночастиц. При отсутствии агрегации исходных наночастиц технического углерода прочность адгезионного соединения, рассчитанная согласно уравнению (5.36), составила бы ~1,35 Н/м вместо экспериментально полученной величины $\gamma = 0{,}27 \div 0{,}43$ Н/м, что наглядно демонстрирует отрицательное влияние агрегации на адгезионную прочность.

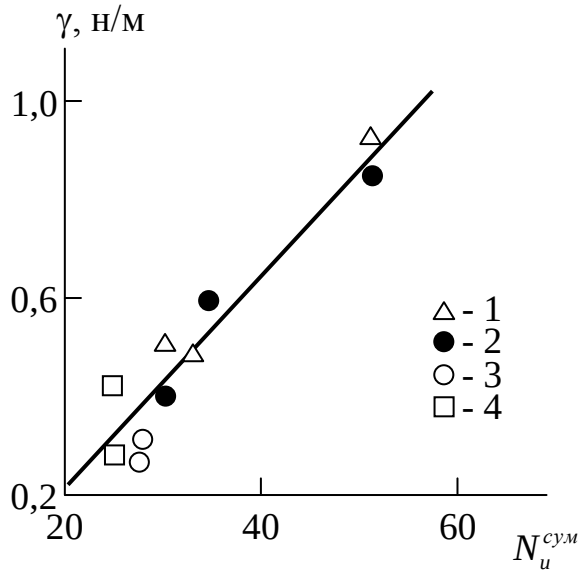



Рис. 5.19. Зависимость адгезионной прочности $\gamma$ от суммарного числа доступных мест поверхности частиц нанонакопителя $N_{ч}^{сум}$ для систем СКН-40/оксиды (1), ПИБ-200/оксиды (2), частиц каолина (3) и технического углерода (4) [70]

Следовательно, приведенные выше данные продемонстрировали, что адгезионная прочность систем наночастица-каучук зависит от типа наполнителя: для неактивных наполнителей величина $\gamma$ определяется общей истинной площадью контакта наночастица-каучук и типом каучука (полярный или неполярный), а для активных нанонаполнителей тип каучука не имеет значения, а величина $\gamma$ определяется числом доступных для формирования адгезионных контактов мест поверхности наночастиц [70].

Величина $\gamma$ для неактивных нанонакопителей (карбонатов $Mg, Ca, Ba$) также зависит от величины $N_{\text{ч}}^{\text{сум}}$, но в гораздо меньшей степени, чем для активных. На рис. 5.20 приведена зависимость $\gamma$ от $(N_{\text{ч}}^{\text{сум}})^{1/3}$, которая оказалась линейной и снова различается для полярного и неполярного каучуков (сравните с графиком рис. 5.18). Указанная зависимость аналитически выражается следующим образом [70]:

$$\gamma = 0{,}30 + 0{,}40\left(N_{\text{ч}}^{\text{сум}}\right)^{1/3}, \text{ Н/м} \qquad (5.37)$$

для полярного СКН-40 и

$$\gamma = 0{,}30 + 0{,}052\left(N_{\text{ч}}^{\text{сум}}\right)^{1/3}, \text{ Н/м} \qquad (5.38)$$

для неполярного ПИБ-200.

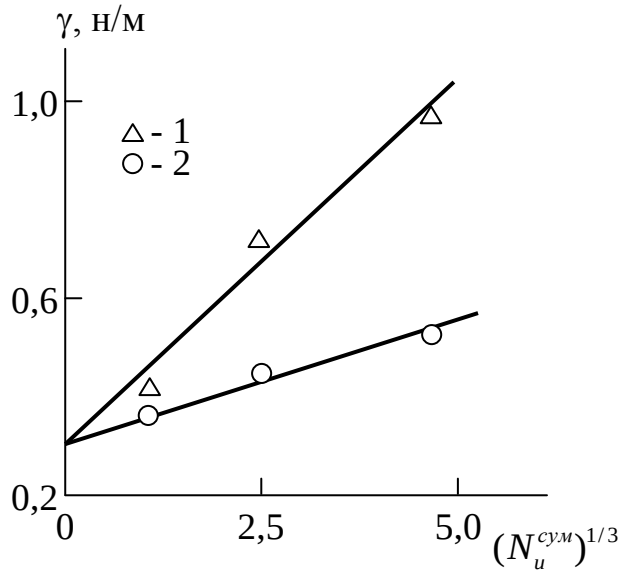



Рис. 5.20. Зависимости адгезионной прочности $\gamma$ от параметра $\left(N_{\text{ч}}^{\text{сум}}\right)^{1/3}$ для систем СКН-40/карбонат (1) и ПИБ-200/карбонат (2) [70]

Таким образом, выше представлена фрактальная модель прочности адгезионного контакта для систем дисперсные частицы-каучук. Обнаружено, что аналитические выражения для описания указанной прочности зависят как от типа каучука (полярный или неполярный), так и от типа нанонаполнителя (активный или неактивный). Последний фактор влияет и на форму описания прочности контакта качественно, тогда как первый - только количественно. На примере технического углерода показано сильное влияние процесса агрегации исходных наночастиц на прочность адгезионного контакта.

## 5.3. Межфазные явления в нанокомпозитах полимер/углеродные нанотрубки

В настоящее время углеродные нанотрубки (нановолокна) считаются одним из наиболее перспективных нанонаполнителей для полимеров [72]. Как известно [73-75], указанные нанонаполнители формируют в полимерной матрице кольцеобразные структуры, внешне напоминающие макромолекулярные клубки, в силу своей высокой степени анизотропии и низкой поперечной жесткости. Авторы [73, 75] показали, что характеристики упомянутых кольцеобразных структур оказывают сильное влияние как на уровень межфазной адгезии, так и на свойства полимерных нанокомпозитов, наполненных углеродными нанотрубками (нановолокнами). Исходя из сказанного выше, далее будет выполнено получение аналитического соотношения между уровнем межфазной адгезии, геометрическими характеристиками углеродных нанотрубок (нановолокон) и степенью наполнения нанокомпозитов полипропилен/углеродные нановолокна (ПП/УНВ) [76].

Авторы [7] предложили характеризовать уровень межфазной адгезии в полимерных нанокомпозитах с помощью безразмерного параметра $b_\alpha$, который позволяет не только количественную, но и качественную градацию указанного уровня. Как отмечалось выше, в случае нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки (нановолокна) указанные нанонаполнители формируют кольцеобразные структуры [73, 74] и было показано [77], что уменьшение радиуса $R_{\text{унт}}$ этих структур приводит к снижению $b_\alpha$ согласно следующей эмпирической формуле:

$$b_\alpha = 4{,}80\left(\frac{R_{\text{унт}}^2}{L_{\text{унт}}D_{\text{унт}}}\right), \qquad (5.39)$$

где $L_{\text{унт}}$ и $D_{\text{унт}}$- длина и диаметр углеродных нанотрубок (нановолокон), соответственно.

Одним из способов оценки величины параметра $b_\alpha$ является использование уравнения (5.2), которое дается в следующей обобщенной форме [7]:

$$\frac{E_{\text{н}}}{E_{\text{м}}} = 1 + 11(c\varphi_{\text{н}}b_\alpha)^t, \qquad (5.40)$$

где $c$ - постоянный коэффициент, равный для УНТ~2,86 [7], $t$ - перколяционный индекс, равный 1,7 в рассматриваемом случае [78].

Другой вариант оценки степени усиления $E_{\text{н}}/E_{\text{м}}$ предложен в работе [57]:

$$\frac{E_{\text{н}}}{E_{\text{м}}} = 1 + m\varphi_{\text{н}}, \qquad (5.41)$$

где $m$ - коэффициент, который связана с удельной поверхностью нанонаполнителя $S_u$ следующим образом [73]:

$$m = 0{,}428\rho_{\text{унт}}S_u, \qquad (5.42)$$

где $\rho_{\text{унт}}$ - плотность углеродных нанотрубок (нановолокон), которая определяется согласно уравнению (5.1) и дается в г/см$^3$, а величина $S_u$ дается в м$^2$/г.

И наконец, для рассматриваемых нанонаполнителей получено следующее соотношение между $S_u$ и $R_{\text{унт}}$ [73]:

$$S_u = KR_{\text{унт}}^2, \qquad (5.43)$$

где постоянная $K$ равна 805 для УНТ и 1350 для УНВ, если $S_u$ дается м$^2$/г, а $R_{\text{унт}}$ - в мкм.

Сочетание уравнений (4.12), (5.1) и (5.41)÷(5.43) позволяет получить следующее уравнение для определения параметра $b_\alpha$ [79]:

$$b_\alpha = 6{,}14D_{\text{унт}}^{1/3t}R_{\text{унт}}^{2/t}\varphi_{\text{н}}^{(1-t)/t}, \qquad (5.44)$$

где величина $R_{\text{унт}}$ может быть рассчитана с помощью следующего перколяционного уравнения [80]:

$$\varphi_{\text{н}} = \frac{\pi L_{\text{унт}} r_{\text{унт}}^2}{(2R_{\text{унт}})^3}, \qquad (5.45)$$

где $r_{\text{унт}}$ - радиус углеродной нанотрубки (нановолокна).

Из уравнений (4.12), (5.1) и (5.45) однозначно следует, что уровень межфазной адгезии в нанокомпозитах полимер/углеродные нанотрубки (нановолокна), характеризуемый параметром $b_\alpha$, определяется геометрией нанонаполнителя ($L_{\text{унт}}$ и $D_{\text{унт}}$) и его массовым содержанием $W_{\text{н}}$. Кроме того, из соотношения (5.43) следует физическая причина уменьшения параметра $b_\alpha$ по мере снижения $R_{\text{унт}}$: указанное снижение $R_{\text{унт}}$ означает уменьшение эффективной удельной поверхности УНТ(УНВ) $S_u$ или снижение числа мест на этой поверхности, способных формировать адгезионные контакты полимерная матрица-нанонаполнитель. Компактизация кольцеобразных структур УНТ(УНВ) или снижение $R_{\text{унт}}$ приводит к переходу возможных мест контакта $b_\alpha$ внутренние области указанных структур, недоступные для проникновения полимера, что является типичным эффектом для фрактальных структур, каковыми являются кольцеобразные формирования УНТ(УНВ) [81].

На рис. 5.21 приведено сравнение величин параметра $b_\alpha$, рассчитанных согласно уравнениям (5.39) и (5.44). Как можно видеть, получено хорошее соответствие уровня межфазной адгезии, определенного двумя указанными методами. Обращает на себя внимание сильный спад параметра $b_\alpha$ при малых $\varphi_{\text{н}}$ ($\leq 0{,}01$) с последующим выходом на асимптотическую ветвь.

Уравнение (5.44) позволяет объяснить ряд экспериментальных наблюдений полученных в последнее время, но не нашедших должной теоретической трактовки [58, 82, 83]. Так, в указанных работах были получены аномально высокие значения степени усиления $E_{\text{н}}/E_{\text{м}}$ при ультрамалых концентрациях углеродных нанотрубок (при $\varphi_{\text{н}}$ порядка $10^{-5} \div 10^{-4}$).

При этом отмечалось, что толщина слоя полимерной матрицы структурно видоизмененного воздействием нанонаполнителя, т.е. межфазного слоя [7], на порядок и более превышает размер собственно нанонаполнителя [58, 59]. Из уравнения (5.44) следует, что повышение содержания УНТ от $10^{-5}$ до $10^{-1}$ приводит к

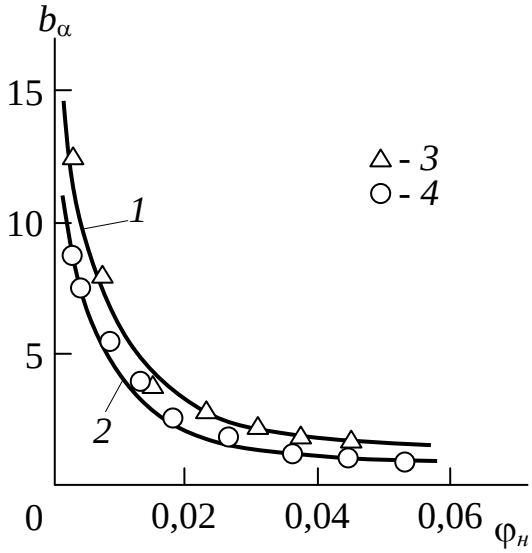



Рис. 5.21. Зависимости параметра $b_\alpha$, рассчитанного согласно уравнениям (5.44) (1, 2) и (5.39) (3, 4) от объемного содержания нанонаполнителя $\varphi_н$ для нанокомпозитов ПП/УНТ (1, 3) и ПП/УНВ (2, 4) [79]

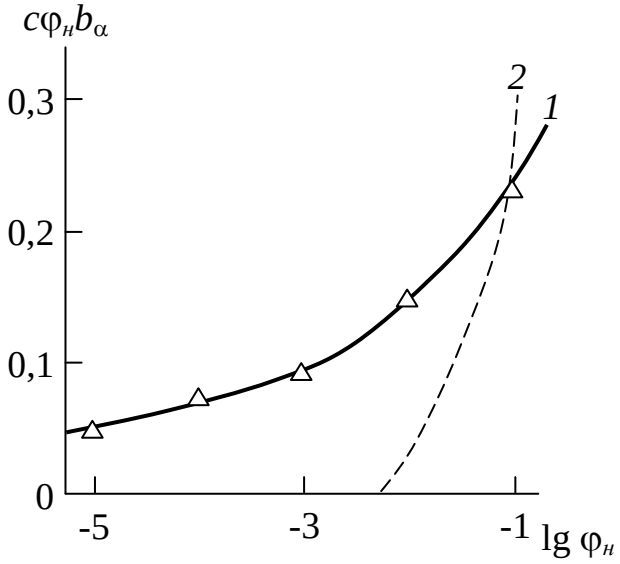



Рис. 5.22. Зависимости параметра $c\varphi_н b_\alpha$ от объемного содержания нанонаполнителя $\varphi_н$, полученные при расчете $b_\alpha$ согласно уравнению (5.44) (1) и при условии $b_\alpha = 1{,}0$ (2) в логарифмических координатах для нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки [7]

снижению параметра $\varphi_{\text{н}}^{(1-t)/t}$ от 114,8 до 2,6, т.е. в 44 раза, что соответствующим образом сказывается на величине $b_\alpha$. Одновременно указанное увеличение $\varphi_{\text{н}}$ приводит к снижению $R_{\text{унт}}$ от 3155 до 146 нм согласно уравнению (5.45). Совместное снижение $\varphi_{\text{н}}$ и повышение $R_{\text{унт}}$ при условии $D_{\text{унт}} = const$ приводит к резкому росту $b_\alpha$ и соответствующему повышению степени усиления $E_{\text{н}}/E_{\text{м}}$ согласно уравнению (5.40). На рис. 5.22 приведены зависимости параметра $c\varphi_{\text{н}}b_\alpha$, определяющего степень усиления нанокомпозитов, от объемного содержания нанонаполнителя $\varphi_{\text{н}}$ в логарифмических координатах для двух случаев: использовании параметра $b_\alpha$, рассчитанного согласно уравнению (5.44), и $b_\alpha = 1{,}0$, соответствующего совершенной адгезии по Кернеру. Как можно видеть, в первом случае получены достаточно высокие значения $c\varphi_{\text{н}}b_\alpha$, соответствующие $E_{\text{н}}/E_{\text{м}} \approx 1{,}07 \div 1{,}94$, т.е. реальным значениям степени усиления нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки при ультрамалых содержаниях УНТ [58, 82, 83], тогда как во втором случае сколько-нибудь заметное усиление этих нанокомпозитов реализуется только при $\varphi_{\text{н}} \geq 0{,}01$.

Данные рис. 5.22 наглядно демонстрируют, что при ультрамалых концентрациях УНТ, т.е. при $\varphi_{\text{н}} < 0{,}01$, усиление нанокомпозитов происходит за счет межфазных областей, сформированных благодаря высокому уровню межфазной адгезии [7, 59, 83], а при $\varphi_{\text{н}} > 0{,}1$ - за счет собственно нанонаполнителя.

Кроме того, графики рис. 5.22 позволяют выделить три класса полимерных композитов, наполненных неорганическим наполнителем: при $\varphi_{\text{н}} < 0{,}01$ это истинные нанокомпозиты, которые усиливаются только межфазными областями за счет существования в этих наноматериалах многочисленных поверхностей раздела [3], в интервале $\varphi_{\text{н}} = 0{,}01 \div 0{,}10$ получены промежуточные нанокомпозиты, в которых усиление реализуется одновременно и за счет нанонаполнителя, и за счет межфазных областей, и при $\varphi_{\text{н}} > 0{,}10$ - это микрокомпозиты, которые усиливаются только наполнителем. Для этих классов полимерных композитов можно записать следующие перколяционные соотношения, определяющие их степень усиления, соответственно [7, 78]:

$$\frac{E_{\text{н}}}{E_{\text{м}}} = 1 + 11(\varphi_{\text{мф}})^t, \qquad (5.46)$$

$$\frac{E_{\text{н}}}{E_{\text{м}}} = 1 + 11(\varphi_{\text{н}} + \varphi_{\text{мф}})^t, \quad (5.47)$$

$$\frac{E_{\text{н}}}{E_{\text{м}}} = 1 + 11(\varphi_{\text{н}})^t, \quad (5.48)$$

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

Другим примером анализа с использованием уравнения (5.44) является применение ультразвука [58, 83] или функционализации углеродных нанотрубок [82] для снижения их степени агрегации. Авторы [83] получили величину $E_{\text{н}}/E_{\text{м}} = 2{,}19$ для нанокомпозитов полиуретан/УНТ при $\varphi_{\text{н}} = 3 \cdot 10^{-4}$. Согласно уравнению (5.40) это дает величину $b_\alpha = 315$, а согласно формуле (5.45) величину $R_{\text{унт}} = 806$ нм. В то же время согласно уравнению (5.44) величина $R_{\text{унт}} = 2835$ нм.

Уравнение (5.45) не учитывает реальные условия получения образцов, в том числе и обработку ультразвуком, тогда как уравнение (5.44) определяет величину $R_{\text{унт}}$ по конечным характеристикам нанокомпозита. Таким образом, сравнение цитированных выше значений $R_{\text{унт}}$ показывает, что обработка ультразвуком увеличивает радиус кольцеобразных структур УНТ от 806 до 2835 нм, что приводит к повышению степени усиления $E_{\text{н}}/E_{\text{м}}$ от 1,10 до 2,19 [84, 85].

Такой же эффект дает функционализация углеродных нанотрубок. Так, подобные цитированным выше оценки показали, что для нанокомпозитов полиметилметакрилат/углеродные нанотрубки с содержанием нанонаполнителя $\varphi_{\text{н}} = 7{,}5 \cdot 10^{-4}$ [82] функционализация УНТ приводит к увеличению $R_{\text{унт}}$ от 351 до 1906 нм и к повышению $E_{\text{н}}/E_{\text{м}}$ от 1,03 до 2,0.

Следовательно, получено аналитическое соотношение между уровнем межфазной адгезии и структурой кольцеобразных формирований углеродных нанотрубок (нановолокон) в полимерных нанокомпозитах. Сильное снижение уровня межфазной адгезии по мере роста содержания нанонаполнителя обусловлено компактизацией кольцеобразных формирований, что резко снижает число возможных мест адгезионного контакта. Этот эффект типичен для фрактальных объектов.

Определяющая роль поверхности нанонаполнителя в формировании свойств полимерных нанокомпозитов в настоящее время хорошо известна [87, 88]. Авторы [57, 89] исследовали эту проблему применительно к нанокомпозитам на основе поливинилового спирта (ПВС), наполненным углеродными нанотрубками шести разных типов, и получили линейное повышение степени усиления нанокомпозитов $E_{\text{н}}/E_{\text{м}}$ по мере увеличения общей площади поверхности нанотрубок на единицу объема. Если сама по себе тенденция не вызывает сомнений (как отмечалось выше, различие между нано- и микрокомпозитами заключается именно в гораздо большей доле поверхности раздела для первых [3]), то ее физическая трактовка наталкивается на ряд вопросов. Определение общей поверхности углеродных нанотрубок на единицу объема основано на их моделировании в виде гладких прямолинейных цилиндров, что в случае этого класса нанонаполнителей физически некорректно [74]. Следует учитывать реальные характеристики поверхности углеродных нанотрубок или, что более предпочтительно, их структуру. Такая трактовка с использованием представлений фрактального анализа будет предложена ниже.

Авторы [57] в качестве нанонаполнителя использовали следующие типы углеродных нанотрубок (УНТ): однослойные УНТ (ОУНТ), имеющие диаметр $D_{\text{унт}} = 35$ нм и длину $L_{\text{унт}} > 10$ мкм; двухслойные УНТ (ДУНТ) с $D_{\text{унт}} = 2{,}8$ нм и $L_{\text{унт}} = 2{,}2$ мкм. кроме того, использованы многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) четырех типов, имеющие диаметр $D_{\text{унт}} = 14, 15, 16, 24$ нм и длину $L_{\text{унт}} = 2.1, 1.6, 3.8, 0.8$ мкм, соответственно. Для ОУНТ и ДУНТ плотность $\rho_{\text{унт}}$ принималась равной 1500 кг/м$^3$, для всех МУНТ $\rho_{\text{унт}} = 2150$ кг/м$^3$. Содержание углеродных нанотрубок всех типов в нанокомпозитах составляло 1 мас. % [57].

Для оценки степени усиления $E_{\text{н}}/E_{\text{м}}$ рассматриваемых нанокомпозитов на основе ПВС авторы [146] использовали уравнение (5.41), в котором объемное содержание нанонаполнителя определялось следующим образом [57]:

$$\varphi_{\text{н}} = \frac{V_{\text{н}}}{V_{\text{н}} + V_{\text{м}}}, \tag{5.49}$$

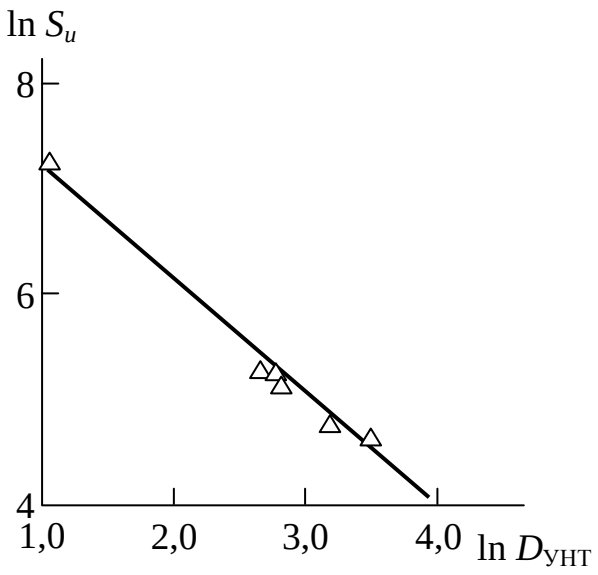



Рис. 5.23. Зависимость удельной поверхности углеродных нанотрубок $S_u$ от их диаметра $D_{\text{унт}}$ в двойных логарифмических координатах [90]

где $V_{\text{н}}$ и $V_{\text{м}}$ - объемные доли нанонаполнителя и матричного полимера, соответственно.

Авторы [57] показали также, что между параметром $m$ в уравнении (5.41) и диаметром углеродной нанотрубки $D_{\text{унт}}$ существует следующая взаимосвязь:

$$m = 1862 D_{\text{унт}}^{-1,01}, \tag{5.50}$$

где $D_{\text{унт}}$ дается в нм.

В настоящей работе площадь поверхности раздела фаз полимерная матрица-нанонаполнитель характеризуется удельной поверхностью нанонаполнителя $S_u$ (т.е. его поверхностью на единицу массы), которая определяется согласно уравнению (4.15). На рис. 5.23 приведена зависимость $S_u(D_{\text{унт}})$ для рассматриваемых УНТ в двойных логарифмических координатах, которая оказалось линейной, полностью аналогичной зависимости $m(D_{\text{унт}})$ [57], что и ожидалось из уравнения (4.15), и аналитически описывается следующим эмпирическим уравнением [90]:

$$S_u = 2900 D_{\text{унт}}^{-1,0} \text{ м}^2/\text{г}, \tag{5.51}$$

где постоянный коэффициент дается в единицах $\text{м}^2 \cdot \text{нм}/\text{г}$, а величина $D_{\text{унт}}$ - в нм.

Сочетание уравнений (5.50) и (5.51) демонстрирует, что предложенный в работе [57] коэффициент $m$ равен удельной поверхности углеродных нанотрубок $S_u$ с точностью до константы [90]:

$$m = 0{,}642 S_u, \tag{5.52}$$

где $S_u$ дается в м$^2$/г, а уравнение (5.44) можно переписать следующим образом [90]:

$$\frac{E_{\text{н}}}{E_{\text{м}}} = 1 + 0{,}642 S_u \varphi_{\text{н}}. \tag{5.53}$$

Относительно уравнения (5.53) следует сделать при замечания. Во-первых, замена параметра $m$ в уравнении (5.41) на удельную поверхность УНТ $S_u$ делает очень ясной типичную для нанокомпозитов тенденцию: увеличение поверхности раздела приводит к росту степени усиления $E_{\text{н}}/E_{\text{м}}$ [3]. Во-вторых, параметр $S_u$ имеет ясный физический смысл, в отличие от параметра $m$, и может быть рассчитан теоретически, например, согласно уравнению (4.15), что позволяет прогнозировать величину $E_{\text{н}}/E_{\text{м}}$. И в третьих, хорошо известная нелинейность зависимости $E_{\text{н}}/E_{\text{м}}(\varphi_{\text{н}})$ при достаточно больших $\varphi_{\text{н}}$ для нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки [91], обусловлена снижением величины $S_u$, которое определяется специфическим для УНТ видом агрегации: формированием кольцеобразных структур [73, 74].

Еще более строгим описанием зависимости $E_{\text{н}}/E_{\text{м}}$ от характеристик поверхности УНТ является структурная модель, предполагающая зависимость $E_{\text{н}}/E_{\text{м}}$ от структуры поверхности УНТ, характеризуемой ее фрактальной размерность $d_n$. Величину $d_n$ можно определить с помощью следующего соотношения [7]:

$$S_u = 1{,}7 \cdot 10^3 (D_{\text{унт}})^{d_n - d}, \text{м}^2/\text{г}, \tag{5.54}$$

где $d$ - размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в нашем случае $d = 3$), а $D_{\text{унт}}$ дается в нм.

Авторы [7] предложили следующее уравнение для оценки степени усиления нанокомпозитов:

$$\frac{E_{\text{н}}}{E_{\text{м}}} = 1 + 130 \varphi_{\text{н}} \left[1 - (d - d_n)^{1/t}\right], \tag{5.55}$$

Таблица 5.1

Сравнение полученных экспериментально $E_н/E_м$ и рассчитанных теоретически $(E_н/E_м)^T$ значений степени усиления для нанокомпозитов ПВС/УНТ [90]

| Марка УНТ | $E_н/E_м$ | $(E_н/E_м)^T$ уравнение (5.56) | $(E_н/E_м)^T$ уравнение (5.58) |
|---|---|---|---|
| DWNT | 4,35 | 4,11 | 4,09 |
| NMWNT | 2,10 | 1,94 | 1,89 |
| OMWNT | 1,80 | 1,60 | 1,55 |
| OHWNT | 1,30 | 1,51 | 1,55 |
| AMWNT | 1,40 | 1,32 | 1,47 |
| SWNT | 1,38 | 1,28 | 1,26 |

где $t$ - перколяционный индекс в соотношении $E_н/E_м(\varphi_н)$, равный 1,7 [78].

В табл. 5.1. приведено сравнение полученных экспериментально $E_н/E_м$ [57] и рассчитанных согласно уравнениям (5.53) и (5.55) $(E_н/E_м)^T$ значений степени усиления нанокомпозитов ПВС/УНТ. Как следует из данных этой таблицы, получено достаточно хорошее соответствие теории и эксперимента - их среднее расхождение составляет 9,5%, что вполне достаточно для выполнения предварительных теоретических оценок. Важно отметить, что уравнения (5.53) и (5.55) учитывают реальные структурные характеристики поверхности углеродных нанотрубок, т.е. $S_u$ и $d_n$. Отметим также важный аспект, следующий из уравнения (5.55): при $d = 3$ и $d_n = 2$, т.е., гладкой поверхности углеродных нанотрубок, величина $E_н/E_м = 1{,}0$. Иначе говоря, для таких УНТ усиление нанокомпозита не реализуется и $E_н = E_м$. Это еще раз подчеркивает некорректность моделирования УНТ как гладких прямолинейных (евклидовых) цилиндров.

Таким образом, изложенные выше результаты продемонстрировали, что степень усиления нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки является линейной функцией удельной поверхности нанонаполнителя. При достаточно больших концентрациях углеродных нанотрубок их агрегация делает эту зависимость более слабой. Получена аналитическая корреляция степени усиления указанных нанокомпозитов и структуры поверхности нанонаполнителя характеризуемой фрактальной размерностью последней.

Экспериментальные данные, полученные в механических испытаниях нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки, часто демонстрируют экстремальную зависимость модуля упругости этих наноматериалов от содержания нанонаполнителя, причем максимум указанной зависимости достигается при очень малых содержаниях углеродных нанотрубок (порядка 0,01 мас. %) [82, 83]. Авторы [82] вообще никак не объяснили наблюдаемый эффект, ограничившись его константацией, а авторы [83] предположили, что снижение свойств нанокомпозитов при содержании углеродных нанотрубок выше 0,002 мас. % обусловлено агрегацией последних. Однако, это объяснением является чисто качественным, не содержит каких-либо количественных оценок и не учитывает специфику структуры углеродных нанотрубок. Поэтому ниже будет дано объяснение экстремальной зависимости модуля упругости нанокомпозитов полиметилметакрилат/углеродные нанотрубки с учетом упомянутых выше параметров. В качестве матричного полимера использован аморфный полиметилметакрилат (ПММА), а в качестве нанонаполнителя - функционализированные ПММА многослойные углеродные нанотрубки (УНТ). Нанокомпозит ПММА/УНТ получен полимеризацией in situ [82].

Как хорошо известно [92-94], углеродные нанотрубки, как и всякий анизотропный наполнитель, могут формировать перколяционный каркас при очень малых объемных содержаниях. Так, в качестве примера авторы [74] привели значение порога перколяции УНТ $\varphi_c = 2 \cdot 10^{-5}$. Для расчета величины $\varphi_c$ в случае УНТ существует ряд методов [265, 279, 287-289], но ниже будет использован наиболее простой из них, где величина $\varphi_c$ определяется согласно формуле [275]:

$$\varphi_c = 0{,}008 + 0{,}27\alpha^{-1}, \qquad (5.56)$$

где $\alpha$ - эффективное отношение длина/диаметр (эффективная степень анизотропии) для УНТ, определяемое с помощью уравнения [274]:

$$E_{\text{н}}/E_{\text{м}} = 1 + 2\alpha C_{\text{а}}\varphi_{\text{н}}, \qquad (5.57)$$

где $E_{\text{н}}$ и $E_{\text{м}}$ - модули упругости нанокомпозита и матричного полимера, соответственно, $C_{\text{а}}$ - фактор ориентации, равный ~0,2 для статистически ориентированных УНТ, $\varphi_{\text{н}}$- объемное содержание нанонаполнителя, которое можно рассчитать согласно формуле (4.12).

На рис. 5.24 приведены зависимости $\varphi_{\text{н}}$ и $\varphi_c$ от массового содержания УНТ $W_{\text{н}}$ для рассматриваемых нанокомпозитов. как следует из приведенных данных, для пяти нанокомпозитов ПММА/УНТ выполняется условие $\varphi_{\text{н}} < \varphi_c$ и именно для этих нанокомпозитов наблюдается сильный рост $E_{\text{н}}$ в интервале 700÷1400 МПа при небольшой вариации $\varphi_{\text{н}} = 0{,}00005 \div 0{,}004$ . При $W_{\text{н}} > 0{,}4$ мас. % получено условие $\varphi_{\text{н}} > \varphi_c$ , т.е. углеродные нанотрубки в полимерной матрице нанокомпозита формируют перколяционный каркас, что приводит к резкому снижению модуля упругости нанокомпозита $E_{\text{н}} = 750 \div 950$ МПа при увеличении $\varphi_{\text{н}}$ в интервале 0,009÷0,019.

Рассмотрим структурные основы этого перехода. Как известно [74, 75], углеродные нанотрубки в матрице полимерного нанокомпозита формируют кольцеобразные структуры с радиусом $R_{\text{унт}}$, который можно определить с помощью уравнения (5.45). Очевидно, что кольцеобразные структуры УНТ в полном смысле этого термина, т.е. "замкнутые" кольцеобразные структуры могут быть образованы только при выполнении следующего условия [95]:

$$R_{\text{унт}} < R_{\text{кр}} = \frac{L_{\text{унт}}}{2\pi}. \tag{5.58}$$

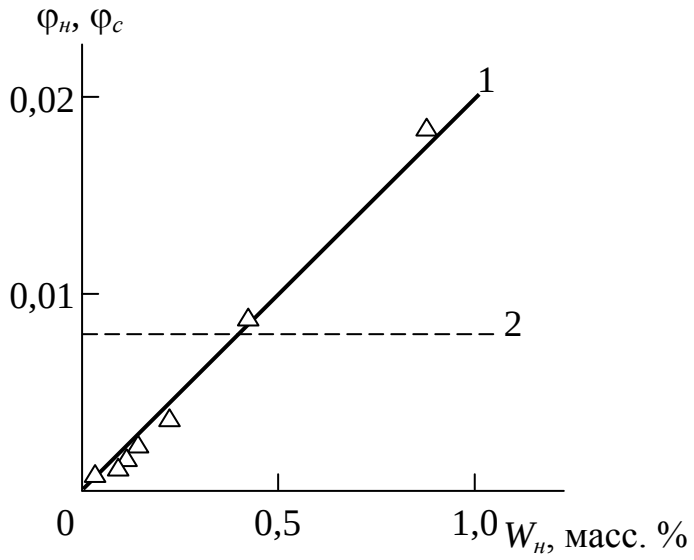



Рис. 5.24. Зависимость объемного содержания нанонаполнителя $\varphi_{\text{н}}$ (1) и порога перколяции УНТ $\varphi_c$ (2) от массового содержания нанонаполнителя $W_{\text{н}}$ для нанокомпозитов ПММА/УНТ [95]

При условии $R_{\text{унт}} > R_{\text{кр}}$ образуются только изогнутые УНТ, подобные показанным в работе [58].

На рис. 5.25 приведена зависимость $R_{\text{унт}}(\varphi_{\text{н}})$ для рассматриваемых нанокомпозитов. Как и следовало ожидать [75], наблюдается существенное снижение $R_{\text{унт}}$ по мере роста $\varphi_{\text{н}}$. На рис. 5.25 также приведены значения $\varphi_c$ (вертикальная штриховая линия) и $R_{\text{кр}}$ (горизонтальная штриховая линия). Как следует из этих данных, наблюдается примерно одновременное достижение условий $\varphi_{\text{н}} > \varphi_c$ и $R_{\text{унт}} < R_{\text{кр}}$. Иначе говоря, порог перколяции каркаса УНТ реализуется только для "замкнутых" кольцеобразных структур УНТ. Следовательно, в случае нанокомпозитов ПММА/УНТ структурным условием образования перколяционного каркаса УНТ является формирование "замкнутых" кольцеобразных структур УНТ [95, 96].

Уровень межфазной адгезии в полимерных нанокомпозитах можно оценить с помощью безразмерного параметра $b_\alpha$, который позволяет не только количественную, но и качественную градацию указанного уровня [7]. Величину $b_\alpha$ можно определить с помощью перколяционного соотношения (2.10).

На рис. 5.26 приведена зависимость $b_\alpha(\varphi_{\text{н}})$ для рассматриваемых нанокомпозитов, на котором значение порога перколяции $\varphi_c$ указано вертикальной штриховой линией. Как следует из данных рис. 5.26, при $\varphi_{\text{н}} < \varphi_c$ наблюдается резкий спад уровня межфазной адгезии, характеризуемого параметром $b_\alpha$, по мере роста $\varphi_{\text{н}}$, причем абсолютные величины $b_\alpha$ показали наличие сильного эффекта наноадгезии, тогда как при $\varphi_{\text{н}} > \varphi_c$ абсолютные значения $b_\alpha$ невелики и примерно постоянны.

Следовательно, образование перколяционного каркаса углеродных нанотрубок приводит к резкому снижению уровня межфазной адгезии и, согласно уравнению (2.10), к сильному уменьшению степени усиления $E_{\text{н}}/E_{\text{м}}$ или модуля упругости $E_{\text{н}}$ нанокомпозитов ПММА/УНТ в силу очевидного условия $E_{\text{м}} = const$. Как следует из данных рис. 5.25, структурной основой снижения $b_\alpha$ (и, следовательно, $E_{\text{н}}$) является формирование "замкнутых" кольцеобразных структур УНТ с радиусом $R_{\text{унт}} < R_{\text{кр}}$. Отметим, что указанный переход по своей физической сущности аналогичен переходу жесткоцепной полимер →гибкоцепной полимер [97] при

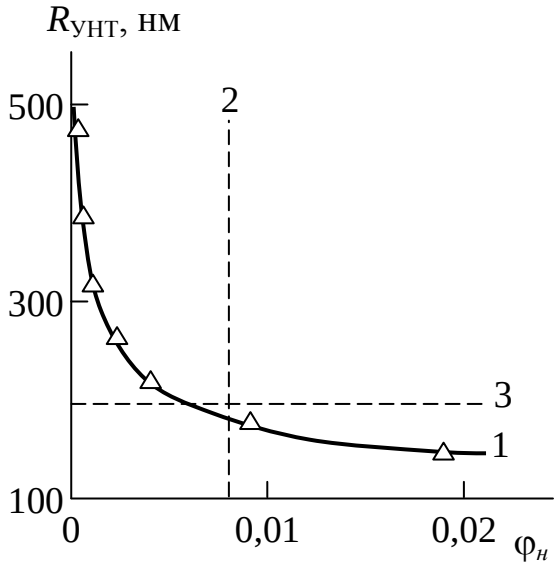



Рис. 5.25. Зависимость радиуса кольцеобразных структур УНТ $R_{унт}$ от объемного содержания нанонаполнителя $\varphi_н$ для нанокомпозитов ПММА/УНТ (1). Штриховыми линиями указаны порог перколяции ($\varphi_c$) (2) и критический радиус кольцеобразных структур УНТ $R_{кр}$ (3) [95]

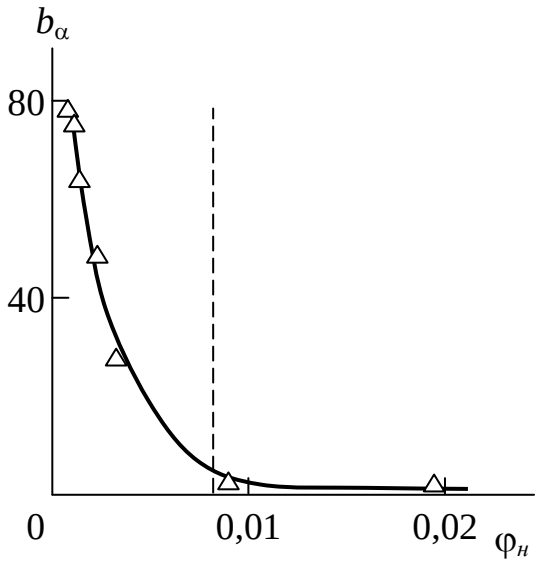



Рис. 5.26. Зависимость параметра $b_\alpha$ от объемного содержания нанонаполнителя $\varphi_н$ для нанокомпозитов ПММА/УНТ. Вертикальная штриховая линия указывает порог перколяции $\varphi_c$ [95]

моделировании кольцеобразных структур УНТ как аналога макромолекулярного клубка [74].

Таким образом, полученные результаты продемонстрировали, что экстремальная зависимость модуля упругости от содержания нанонаполнителя для нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки обусловлено образованием перколяционного каркаса указанных нанотрубок. Структурной основой этого перехода является формирование "замкнутых" кольцеобразных структур углеродных нанотрубок с радиусом меньше критического. Этот переход по своему физическому смыслу является аналогом перехода жесткоцепной полимер → гибкоцепной полимер [95].

Как отмечалось выше, в последнее время появился ряд работ [58, 82, 83], которые показали, что введение небольших количеств углеродных нанотрубок в полимеры приводит к существенному усилению полученных таким образом нанокомпозитов, которое характеризуется степенью усиления $E_{\text{н}}/E_{\text{м}}$ . Так, введение 0,0009÷0,10 мас. % УНТ в эпоксиполимер позволяет получить значения $\frac{E_{\text{н}}}{E_{\text{м}}} = 1{,}06 \div 1{,}38$ [58]. Отметим, что для достижения такой же степени усиления в случае полимерных микрокомпозитов, наполненных короткими волокнами, требуется введение ~15 мас. % наполнителя, т.е. примерно в 150 раз больше [98]. Поэтому ниже будет дан теоретический анализ этого эффекта на примере нанокомпозитов эпоксиполимер/углеродные нанотрубки [58].

В качестве матричного полимера использованы эпоксиполимеры на основе эпоксидиановой смолы ЭД-20 (условное обозначение нанокомпозита ЭД/УНТ) и диглицидилового эфира дифенилолпропана (ДЭД/УНТ). Как показано выше [75, 82], углеродные нанотрубки (нановолокна) в структуре нанокомпозита формируют кольцеобразные структуры с радиусом $R_{\text{унт}}$, который оказывает сильное влияние на механические свойства нанокомпозитов: уменьшение $R_{\text{унт}}$ (компактизация УНТ) приводит к ухудшению свойств нанокомпозитов полимер/УНТ, в частности к снижению их степени усиления по сравнению с достижимой теоретически. В рамках перколяционной модели величину $R_{\text{унт}}$ можно рассчитать с помощью уравнения (5.45). Расчеты согласно указанному уравнению показали, что величина $R_{\text{унт}}$ для рассматриваемых нанокомпозитов варьируется в пределах 0,80÷3,90 мкм,

что хорошо согласуется с оценкой этого параметра по электронным микрофотографиям, приведенным в работе [58]. Нетрудно видеть, что такие достаточно высокие значения $R_{\text{унт}}$ обусловлены очень малой величиной $\varphi_{\text{н}}$. Так, определить порог перколяции нанотрубок $\varphi_c$ можно согласно следующему уравнению [80]:

$$\varphi_c = \frac{\pi}{12}\left(\frac{D_{\text{унт}}}{2L_{\text{унт}}}\right), \tag{5.59}$$

что для рассматриваемых УНТ дает $\varphi_c = 0{,}00164$, тогда как максимальное значение $\varphi_{\text{н}}$ для нанокомпозитов ЭД/УНТ и ДЭД/УНТ составляет 0,00133, т.е., $\varphi_{\text{н}} < \varphi_c$.

Авторы [58] показали, что в рассматриваемых нанокомпозитах радиус $R_{\text{м}}$ видоизмененной взаимодействием с УНТ полимерной матрицы очень велик и отношение $R_{\text{м}}/D_{\text{унт}}$ варьируется в пределах 14÷153.

Выполненные ими оценки также предполагают, что модуль упругости межфазных областей в 3÷4 раза выше соответствующего показателя для полимерной матрицы. Это означает, что межфазные области являются таким же армирующим элементом нанокомпозита, как и собственно нанонаполнитель [7]. Поэтому величину $E_{\text{н}}/E_{\text{м}}$ можно оценить из перколяционного соотношения (5.47). Оценки $\varphi_{\text{мф}}$ с помощью соотношения (5.47) показали, что ее величина варьируется в пределах 0,040÷0,130, т.е., в 30-2440 раз превышает значение $\varphi_{\text{н}}$. Иначе говоря, для нанокомпозитов соотношение (5.47) видоизменяется до уравнения (5.46), тогда как для композитов с наполнителем микронных размеров это соотношение имеет вид формулы (5.48) [78]. Сравнение соотношений (5.46) и (5.48) наглядно демонстрирует определяющую роль межфазных взаимодействий в формировании свойств полимерных нанокомпозитов [3].

На рис. 5.27 приведена зависимость $\varphi_{\text{мф}}$ от $R_{\text{унт}}$ для восьми рассматриваемых нанокомпозитов. Как и следовало ожидать [73], наблюдается рост $\varphi_{\text{мф}}$ по мере увеличения $R_{\text{унт}}$, что подтверждает роль геометрии УНТ ($R_{\text{унт}}, L_{\text{унт}}$ и $D_{\text{унт}}$) в определении свойств полимерных нанокомпозитов, наполненных углеродными нанотрубками (нановолокнами). Очевидно, что указанная роль в свою очередь определяется высокой анизотропией и низкой поперечной

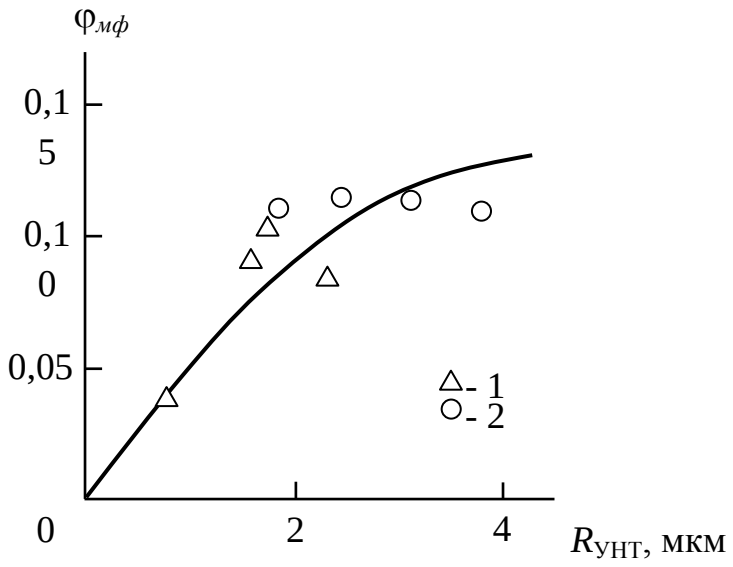



Рис. 5.27. Зависимость относительной доли межфазных областей $\varphi_{\text{мф}}$ от радиуса изгиба УНТ $R_{\text{унт}}$ для нанокомпозитов ЭД/УНТ (1) и ДЭД/УНТ (2) [99]

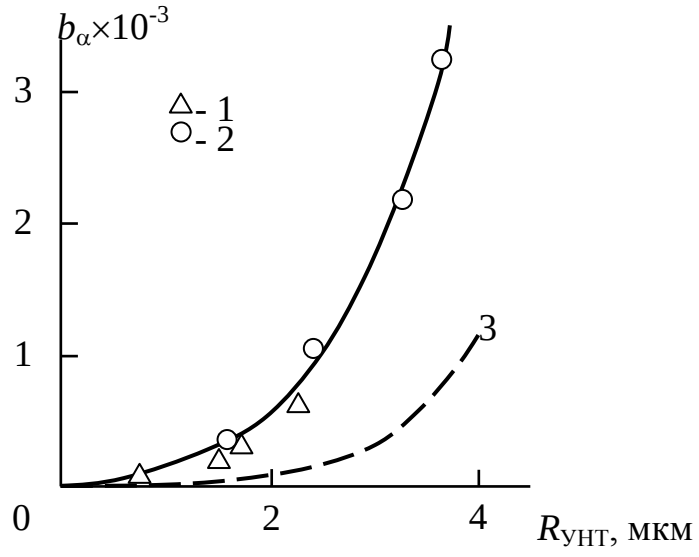



Рис. 5.28. Зависимости параметра $b_\alpha$ от радиуса изгиба УНТ $R_{\text{унт}}$ для нанокомпозитов с неагрегированным нанонаполнителем ЭД/УНТ (1), ДЭД/УНТ (2) и с агрегированными УНТ [145] (3) [99]

жесткостью этого типа нанонаполнителя.

Как известно [7], параметры $\varphi_{\text{мф}}$ и $\varphi_{\text{н}}$ связаны между собой следующим соотношением:

$$\varphi_{\text{мф}} = c b_{\alpha} \varphi_{\text{н}}, \tag{5.60}$$

где $c$ - коэффициент, равный для УНТ~2,8 [7], $b_{\alpha}$ - безразмерный параметр, характеризующий уровень межфазной адгезии.

Для дисперсно-наполненных нанокомпозитов получена величина $b_{\alpha} \leq 15$, для нанокомпозитов с агрегированными УНТ - $b_{\alpha} \leq 10$ [7]. Расчет согласно уравнению (5.60) показал, что для нанокомпозитов ЭД/УНТ $b_{\alpha} = 12{,}5 \div 615$, для ДЭД/УНТ $b_{\alpha} = 337 \div 3300$. Такие аномально высокие значения $b_{\alpha}$ объясняют роль межфазных областей в усилении нанокомпозитов и соответствуют представлениям авторов [38] о дальнодействии поверхности УНТ при формировании этих областей. На рис. 5.28 приведена зависимость $b_{\alpha}(R_{\text{унт}})$ для рассматриваемых нанокомпозитов, которая, как и ранее [73], показала сильную зависимость уровня межфазной адгезии от геометрии УНТ. На этом же рисунке штриховой линией показана аналогичная корреляция для агрегированных (имеющих "замкнутую" кольцеобразную структуру) УНТ [73], которая оказалось гораздо слабее.

Таким образом, изложенные выше результаты еще раз подтвердили решающую роль межфазных взаимодействий в формировании структуры и свойств полимерных нанокомпозитов. Исходным этапом этого процесса следует считать агрегацию углеродных нанотрубок (нановолокон) [99].

## ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ 5


1) Edwards D.C. Polymer-filler interactions in rubber reinforcement. J. Mater. Sci., 1990, v.25, №12, p. 4175-4185.
2) Бучаченко А.Л. Нанохимия – прямой путь к высоким технологиям нового века. Успехи химии, 2003, Т.72, №5, с. 419-437.
3) Андриевский Р.А. Наноматериалы: концепция и современные проблемы. Российский химический журнал, 2002, Т.46, №5, с. 50-56.
4) Яхьяева Х.Ш., Козлов Г.В., Магомедов Г.М. Теоретический анализ межфазных явлений в полимерных нанокомпозитах. Материаловедение, 2012, №12, с.34-39.

5) Yakh'yaeva Kh. Sh., Kozlov G.V., Magomedov G.M., Zaikov G.E. Theoretical analysis of interfacial phenomena in polymer nanocomposites. Polymer Research J., 2012, v.6, №3, p. 243-251
6) Маламатов А.Х., Козлов Г.В., Микитаев М.А. Механизмы упрочнения полимерных нанокомпозитов. М., Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2006, 240с.
7) Микитаев А.К., Козлов Г.В., Заиков Г.Е. Полимерные нанокомпозиты: многообразие структурных форм и приложений. М., Наука, 2009, 278с.
8) Mikitaev A.K., Kozlov G.V., Zaikov G.E. Polymer Nanocomposites: Variety of Structural Forms and Applications. New York, Nova Science Publishers, Inc., 2008, 319p.
9) Козлов Г.В. Успехи физических наук, 2015, Т.185, №1, с.35-64.
10) Будтов В.П. Физическая химия растворов полимеров. СПб., Химия, 1992, 384с.
11) Wu S. Chain structure and entanglement. J. Polymer Sci.: Part B: Polymer Phys., 1989, v.27, №4, p. 723-741.
12) Aharoni S.M. On entanglements of flexible and rodlike polymers. Macromolecules, 1983, v.16, №9, p.1722-1728.
13) Graessley W.W., Edwards S.F. Entanglement interactions in polymers and the chain contour concentration. Polymer, 1981, v.22, №10, p. 1329-1334.
14) Wu S. Secondary relaxation, brittle - ductile transition temperature and chain structure J. Appl. Polymer Sci., 1992, v.46, №4, p.619-624.
15) Brady L.M., Ball R.C. Fractal growth of copper electrodeposits. Nature, 1984, v.309, №5965, p. 225-229.
16) Яновский Ю.Г., Козлов Г.В., Алоев В.З. Экспериментальные и теоретические оценки фрактальных размерностей нанонаполнителя для полимерных нанокомпозитов. Матер. Междунар. научн. - произв. конф. "Современные проблемы теории и практики инновационного развития АПК". Нальчик, КБГСХА, 2011, с.434-437.
17) Schnell R., Stamm M., Creton C. Direct correlation between interfacial width and adhesion in glassy polymers. Macromolecules, 1998, v. 31, №7, p.2284-2292.

18) Kozlov G.V., Mikitaev A.K. Polymers as Natural Nanocomposites: Unrealized Potential. Saarbrücken, Lambert Academic Publishing, 2010, 323p.
19) Фолманис Г.Э. Труды Международного междисциплинарного симпозиума "Фракталы и прикладная синергетика" ФиПС-03. М., Изд-во МГОУ, 2003, с.303-308.
20) Корзников А.В., Иванова В.С. Самоуправляемый синтез нанотвердых растворов с нерастворимыми компонентами. Труды Международного междисциплинарного симпозиума "Фракталы и прикладная синергетика" ФиПС-03. М., Изд-во МГОУ, 2003, с.278-280.
21) Фолманис Г.Э. Труды Международного междисциплинарного симпозиума "Фракталы и прикладная синергетика" ФиПС-03. М., Изд-во МГОУ, 2003, с.284-286.
22) Козлов Г.В., Заиков Г.Е., Стоянов О.В., Кочнев А.М. Дисперсно-наполненные полимерные нанокомпозиты. Казань, Изд-во КТУ, 2012, 128с.
23) Козлов Г.В., Султонов Н.Ж., Шоранова Л.О., Микитаев А.К. Процесс текучести нанокомпозитов полиэтилен низкой плотности/карбонат кальция. Наукоемкие технологии, 2011, Т.12, №6, с.32-36.
24) Козлов Г.В., Микитаев А.К. Структура каркаса частиц нанонаполнителя в нанокомпозитах полипропилен/карбонат кальция. Нанотехнологии. Наука и производство, 2011, №6, с.25-31.
25) Sumita M., Tsukumo Y., Miyasaka K., Ishikawa K. Tensile yield stress of polypropylene composites filled with ultrafine particles. J. Mater. Sci., 1983, v.18, №5, p. 1758-1764.
26) Баланкин А.С. Фрактальная динамика деформируемых сред. Письма в ЖТФ, 1991, Т.17, №6, с.84-89.
27) Баланкин А.С. Фрактальная динамика деформируемого твердого тела. Металлы, 1992, №2, с.41-51.
28) Козлов Г.В., Овчаренко Е.Н., Микитаев А.К. Структура аморфного состояния полимеров. М., Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2009, 392с.
29) Козлов Г.В., Яновский Ю.Г., Яхьяева Х.Ш. Магомедов Г.М. Синергетика процессов агрегации и межфазных явлений в наноструктурированных композитах полипропилен/карбонат

кальция. Механика композиционных материалов и конструкций, 2014, Т.20, №3, с.414-422.
30) Magomedov G.M., Yakh'yaeva Kh. Sh., Kozlov G.V., Zaikov G.E. The synergetics of aggregation processes and interfacial phenomena in polypropylene/calcium carbonate nanocomposites. Advances in Sustainable Petroleum Engineering Science, 2013, v.5, №2, p.69-78.
31) Золотухин И.В., Калинин Ю.Е., Стогней О.В. Новые направления физического материаловедения. Воронеж, изд-во ВГУ, 2000, 360с.
32) Magomedov G.M., Yakh'yaeva Kh. Sh., Kozlov G.V., Zaikov G.E. On the synergetics law and nanocomposites. In book: chemistry and Physics of Modern Materials. Processing, Production and Application. Ed. Aneli J., Jimenez A., Kubica S. Toronto, New Jersey, Apple Academic Press, 2014, p. 323-334.
33) Avnir D., Farin D., Pfeifer P. Molecular fractal surfaces. Nature, 1984, v.308, №5959, p.261-263.
34) Баланкин А.С. Синергетика деформируемого тела. М., Изд-во Министерства обороны СССР, 1991, 404с.
35) Козлов Г.В., Яновский Ю.Г., Карнет Ю.Н. Структура и свойства дисперсно-наполненных полимерных композитов: фрактальный анализ. М., Альянстрансатом, 2008, 363с.
36) Yanovsky Yu. G., Kozlov G.V., Zaikov G.E. A nanofiller particles aggregation in elastomeric nanostructured composites - the irreversible aggregation model. In book: Engineering of Polymers and Chemical Complexity. v.1. Current State of the Art and Perspectives. Ed. Liu L. Sh., Ballada A. Toronto, New Jersey, Apple Academic Press, 2014, p.463-472.
37) Yanovsky Yu. G., Kozlov G.V., Kozlowski R.M., Richert J., Zaikov G.E. In book: High Perfomance Elastomer Materials. An Engineering Approach. Ed. Bielinski D.M., Kozlowski R.M., Zaikov G.E. Toronto, New Jersey, Apple Academic Press, 2015, p.53-64.
38) Корнев Ю.В., Юмашев О.Б., Жогин В.А., Карнет Ю.Н., Яновский Ю.Г., Гамлицкий Ю.А. Сравнительные оценки микро и макро физико-механических свойств эластомерных композитов в экспериментах по наноиндентированию и макропрочности. Каучук и резина, 2008, №6, с.18-23.

39) Яхьяева Х.Ш., Яновский Ю.Г., Козлов Г.В., Магомедов Г.М. Молекулярные модели межфазного слоя в полимерных нанокомпозитах: сравнение с экспериментом. Сборн. научн. трудов Междунар. научн.-практ. конф. "Современные направления теоретических и прикладных исследований - 2012". Одесса, Куприенко, 2012, с.60-65.
40) Hentschel H.G.E., Deutch J.M. Flory-type approximation for the fractal dimension of cluster-cluster aggregates. Phys. Rev. A, 1984, v.29, №12, p.1609-1611.
41) Козлов Г.В., Заиков Г.Е., Микитаев А.К. Фрактальный анализ процесса газопереноса в полимерах. М., Наука, 2009, 199с.
42) Kozlov G.V., Dolbin I.V., Zaikov G.E. The Fractal Physical Chemistry of Polymer Solutions and Melts. Toronto, New Jersey, Apple Academic Press, 2014, 346p.
43) Яновский Ю.Г., Козлов Г.В. Структура и свойства межфазных слоев в дисперсно-наполненных нанокомпозитах с эластомерной матрицей. Материалы VIII Междунар. научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы". Нальчик, КБГУ, 2011, с. 189-194.
44) Липатов Ю.С. Межфазные явления в полимерах. Киев, Наукова Думка, 1980, 260с.
45) Кнунянц Н.Н., Ляпунова М.А., Маневич Л.И., Ошмян В.Г., Шаулов А.Ю. Моделирование влияния неидеальной адгезионной связи на упругие свойства дисперсно-наполненного композита. Механика композитных материалов, 1986, Т.22, №2, с. 231-234.
46) Якубов Т.С. К термодинамике сорбционных явлений на фрактальных объектах. Доклады АН СССР, 1988, Т.303, №2, с. 425-428.
47) Козлов Г.В., Афашагова З.Х., Заиков Г.Е. Термодинамическая модель эффекта наноадгезии для полимерных нанокомпозитов. Вестник МИТХТ, 2009, Т.4, №3, с.89-91.
48) Yanovskii Yu.G., Kozlov G.V., Yakh'yaeva Kh. Sh., Richert J., Zaikov G.E. Formation mechanism of interfacial regions in particulate - filled elastomeric nanocomposites J. Characterization and Development of Novel Materials, 2015, v.7, №1, p. 1-11.
49) Pfeifer P. Fractal dimension as working tool for surface-roughness problems. Appl. Surf. Sci., 1984, v.18, №1, p.146-164.

50) Пфейфер П. Взаимодействие фракталов с фракталами: адсорбция полистирола на пористой поверхности $Al_2O_3$. В кн.: Фракталы в физике. Ред. Пьетронеро Л., Тозатти Э.М., Мир, 1988, с.72-81.
51) Meakin P. Diffusion-limited deposition on fibers and surfaces. Phys. Rev. A, 1983, v.27, Ns, p. 2616-2623.
52) Meakin P. Diffusion - controlled deposition on surfaces: cluster size distribution, interface exponents and other properties. Phys. Rev. B, 1984, v.30, №8, p.4207-4214.
53) Aharoni S. Correlation between chain parameters and failure characteristics of polymers below their glass transition temperature. Macromolecules, 1985, v.18, №12, p.2624-2630.
54) Шогенов В.Н., Козлов Г.В., Микитаев А.К. Прогнозирование механического поведения, структуры и свойств пленочных полимерных образцов при квазистатическом растяжении. В кн. Поликонденсационные реакции и полимеры. Избранные труды. Нальчик, Изд-во КБГУ, 2007, с.252-270.
55) Oliver W.C., Pharr G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. J. Mater. Res., 1992, v.7, №6, p. 1564-1583.
56) Kubat J., Rigdahl M., Welander M. Characterization of interfacial interactions in high density polyethylene filled with glass spheres using dynamic-mechanical analysis. J. Appl. Polymer Sci., 1990, v. 39, №5, p. 1527-1539.
57) Cadek M., Coleman J.N., Ryan K.P., Nicolosi V., Bister G., Fonseca A., Nagy J.B., Szostak K., Beguin F., Blau W.J. Reinforcement of polymers with carbon nanotubes: the role of nanotube surface area. Nano Letters, 2004, v.4, №2, p. 353-356.
58) Комаров Б.А., Джавадян Э.А., Иржак В.И., Рябенко А.Г., Лесничая В.А., Зверева Г.И., Крестинин А.В. Эпоксиаминные композиты со сверхмалыми концентрациями однослойных углеродных нанотрубок. Высокомолек. соед. А, 2011, Т.53, №6, с. 897-905.
59) Jeong W., Kessler M.R. Toughness enhancement in ROMP functionalized carbon nanotube/polydicyclopentadiene composites. Chem. Mater., 2008, v.20, №22, p. 7060-7068.

60) Свистков А.Л., Комар Л.А., Heinrich G., Lauke B. Моделирование процесса формирования слоев ориентированного полимера около частиц наполнителя в полимерных нанокомпозитах. Высокомолек. соед. А, 2008, Т.50, №5, с.903-910.
61) Козлов Г.В., Яновский Ю.Г., Яхьяева Х.Ш., Магомедов Г.М. Нанотехнологии в строительстве, 2012, №4, с.28-35.
62) Зуев В.В., Костромин В.В., Шлыков А.В. Механика полимерных нанокомпозитов, модифицированных фуллероидными наполнителями. Высокомолек. соед. А, 2010, Т.52, №5, с. 815-819.
63) Зуев В.В., Иванова Ю.Г. Полимерные нанокомпозиты на основе полиамида 6, модифицированного фуллероидными наполнителями. Высокомолек. соед. А, 2011, Т.53, №5, с. 733-738.
64) Смирнов В.А., Королев Е.В., Альбакасов А.И. Размерные эффекты и топологические особенности наномодифицированных композитов. Нанотехнологии в строительстве, 2011, №4, с.17-27.
65) Козлов Г.В., Яхьяева Х.Ш., Магомедов Г.М., Микитаев А.К. Влияние поверхности нанонаполнителя на свойства нанокомпозитов полиамид-6/фуллерен. Известия Кабардино-Балкарского государственного университета, 2014, Т.4, №6, с. 52-56.
66) Савельев А.В., Внуково В.Г., Киселев В.Я., Туторский И.А. Определение прочности адгезионной связи между наполнителем и эластомером. Каучук и резина, 1986, №6, с.38-39.
67) Савельев А.В., Внуково В.Г., Киселев В.Я., Туторский И.А. Влияние наполнителей на адгезионную прочность несовместимых полимеров. Каучук и резина, 1986, №9, с.31.
68) Фрейдин А.С., Турусов Р.А. Свойства и расчет адгезионных соединений. М., Химия, 1990, 256с.
69) Магомедов Г.М., Яхьяева Х.Ш., Козлов Г.В. Влияние структуры поверхности волокна на адгезионную прочность. Электронный журнал «Исследовано в России», 003, с.29-34, 2012 г. http:// zhurnal.ape/articles/2012/003.pdf.
70) Магомедов Г.М., Яхьяева Х.Ш., Козлов Г.В. Фрактальная модель адгезионной прочности для систем дисперсные наночастицы-каучук. Наноинженерия, 2014, №4, с.44-47.

71) Meakin P. Stanley H.E., Goniglio A., Witten T.A. Surfaces, interfaces and screening of fractal structures. Phys. Rev. A, 1985, v.32, №4, p. 2364-2369.
72) Елецкий А.В. Механические свойства углеродных нанотрубок. Успехи физических наук, 2007, Т.177, №3, с.223-274.
73) Козлов Г.В., Яновский Ю.Г., Жирикова З.М., Алоев В.З., Карнет Ю.Н. Геометрия углеродных нанотрубок в среде полимерных композитных матриц. Механика композиционных материалов и конструкций, 2012, Т.18, №1, с.131-152.
74) Schaefer D.W., Justice R.S. How nano are nanocomposites? Macromolecules, 2007, v.40, №24, p.8501-8517.
75) Yanovsky Yu. G., Kozlov G.V., Zhirikova Z.M., Aloev V.Z., Karnet Yu.N. Special features of the structure of carbon nanotubes in polymer composite media. Nanomechanics Science and Technology, 2012, v.3, №2, p.99-124.
76) Жирикова З.М., Козлов Г.В., Алоев В.З. Зависимость степени усиления полимерных нанокомпозитов от геометрии углеродных нанотрубок (нановолокон). Нано- и микросистемная техника, 2012, №5, с.5-7.
77) Жирикова З.М., Козлов Г.В., Алоев В.З., Заиков Г.Е. Особенности механизма усиления нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки химическая физика и мезоскопия, 2012, Т.14, №2, с. 266-270.
78) Бобрышев А.Н., Козомазов В.Н., Бабин Л.О., Соломатов В.И. Синергетика композитных материалов. Липец, НПО ОРИУС, 1994, 153с.
79) Козлов Г.В., Магомедов Г.М., Яхьяева Х.Ш. Зависимость уровня межфазной адгезии от радиуса кольцеобразных структур углеродных нанотрубок (нановолокон). Нано- и микросистемная техника, 2014, №8, с.43-46.
80) Bridge B. Theoretical modeling of the critical volume fraction for percolation conductivity in fibre-loaded conductive polymer composites. J. Mater. Sci. Lett., 1989, v.8, №2, p. 102-103.
81) Halsey T.C., Meakin P. Procaccia I. Scaling structure of the surface layer of diffusion - limited aggregates. Phys. Rev. Lett., 198, v.56, №8, p.854-857.

82) Blond D., Barron V., Ruether M., Ryan K.P., Nicolosi V., Blau W.J., Coleman J.N. Advanced Funct. Mater., 2006, v.16, №7, p.1608-1614.
83) Эстрин Я.И., Бадамшина Э.Р., Грищук А.А., Кулагина Г.С., Лесничая В.А., Ольхов Ю.А., Рябенко А.Г., Сульянов С.Н. Свойства нанокомпозитов на основе сшитого эластомерного полиуретана и ультрамалых добавок однослойных углеродных нанотрубок. Высокомолек. соед. А, 2012, Т.54, №4, с.568-577.
84) Kozlov G.V., Zhirikova Z.M., Aloev V.Z., Zaikov G.E. The ultrasound processing influence on carbon nanotubes structure in polymer nanocomposites. Chemistry and Chemical Technology, 2014, v.8, №1, p.57-59.
85) Микитаев А.К., Козлов Г.В. Физика и химия обработки материалов, 2015, №2, с.80-83.
86) Микитаев А.К., Козлов Г.В. Доклады АН, 2015, Т.462, №1, с.41-44.
87) Козлов Г.В. Структурная модель взаимодействия эластомер-наполнитель. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2007, №7, с.110-112.
88) Джангуразов Б.Ж., Козлов Г.В., Микитаев А.К. Влияние уровня межфазной адгезии на структуру нанонаполнителя в нанокомпозитах полимер/органоглина. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2007, №7, с.96-99.
89) Coleman J.N., Cadek M., Ryan K.P., Fonseca A., Nagy J.B., Blau W.J., Ferreira M.S. Polemer, 2006, v. 47, №23, p. 8556-8561.
90) Яхьяева Х.Ш., Козлов Г.В., Магомедов Г.М. Роль поверхности нанонаполнителя в упрочнении нанокомпозитов полимер-углеродные нанотрубки. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2015, № 5, с.49-51
91) Жирикова З.М., Козлов Г.В., Алоев В.З. Нанокомпозит/углеродные нанотрубки: прогнозирование степени усиления. Наноиндустрия, 2012, №3, с.38-41.
92) Helsing J., Helte A. Effective conductivity of aggregates of anisotropic grains. J. Appl. Phys., 1991, v.69, №6, p. 3583-3588.
93) Celzard A., McRae E., Deleuze C., Dufort M., Furdin G., Mareche J.F. Critical concentration in percolating systems containing a

high-aspect-ratio filler. Phys. Rev. B, 1996, v. 53, №10, p, 6209-6214.

94) Foygel M., Morris R.D., Anez D., French S., Sobolev V.L. Theoretical and computational studies of carbon nanotube composites and suspensions: Electrical and thermal conductivity. Phys. Rev. B, 2005, v.71, #10, art. no. 104 201.

95) Яхьяева Х.Ш., Козлов Г.В., Магомедов Г.М. Зависимость уровня межфазной адгезии от структуры углеродных нанотрубок в полимерных нанокомпозитах. Наноинженерия, 2014, №5, с.35-37.

96) Zhirikova Z.M., Aloev V.Z., Kozlov G.V., Zaikov G.E. Carbon nanotubes geometry and reinforcement degree of polymer nanocomposites. Journal of Balkan Tribological Association, 2014, v.20, №2, p.250-255.

97) Баранов В.Г., Френкель С.Я., Бресткин Ю.В. Доклады АН СССР, 1986, Т.290, №2, с. 369-372.

98) Фэабразер Т., Рэймонд Дж. Жесткость полимерных композиционных материалов. В кн.: Промышленные полимерные композиционные материалы. Ред. Ричардсон М. М., Химия, 1980, с.180-214.

99) Жирикова З.М., Козлов Г.В., Яхьяева Х.Ш., Алоев В.З. Усиление эпоксиполимеров малыми содержаниями углеродных нанотрубок. Матер. 32-й Междунар. конф. "Композиционные материалы в промышленности", Ялта 4-8 июня 2012г., с. 203-205.

Формат 30х42 $^{1}/_{4}$. Бумага офсетная.
Гарнитура “Times New Roman”.
Печать ризографная. Тираж 100 экз.
Тиражировано в типографии ИП Гаджиева С.С.
г. Махачкала, ул. Юсупова, 47
**RIZO-PRESS**