

Оглавление

Введение	4
Глава 1. Литературный обзор	11
1.1. Основные теоретические концепции	11
1.1.1. Фрактальный анализ	11
1.1.2. Синергетика твердого тела	16
1.1.3. Кластерная модель структуры аморфного состояния полимеров	20
1.1.4. Аномальная диффузия	24
1.2. Структура и свойства нанокompозитов	28
1.2.1. Нанокompозиты с микродобавками ультрадисперсных частиц	28
1.2.2. Нанокompозиты полимер/органоглина	34
Глава 2. Экспериментальная часть	50
2.1. Материалы и методики приготовления образцов	50
2.2. Измерения плотности	53
2.3. Рентгеноструктурный анализ	53
2.4. Измерения ДСК	55
2.5. Измерения газопроницаемости	56
2.6. ИК-спектроскопия	57
2.7. Измерения показателя текучести расплава	58
2.8. Термогравиметрический анализ (ТГА)	58
2.9. Испытания на квазистатическое деформирование	58
2.10. Методики ударных испытаний	61
2.11. Электронная микроскопия	63
2.12. Стойкость к растрескиванию под напряжением	63
2.13. Компьютерное моделирование структуры нанокompозитов полимер/органоглина	64
2.14. Оценка погрешности измерений и статистическая обработка данных	66
Глава 3. Структура и свойства нанокompозитов на основе ПЭВП с микродобавками высокодисперсной смеси Fe/FeO	68
3.1. Особенности структуры нанокompозитов ПЭВП+Z	68

3.2. Фрактальная механика аморфно-кристаллических полимерных материалов	87
3.2.1. Упругие свойства	87
3.2.2. Молекулярная подвижность	94
3.2.3. Поведение аморфно-кристаллических материалов при квазистатическом растяжении	101
3.2.4. Свойства полимерных аморфно-кристаллических материалов при ударном нагружении	105
3.2.5. Свойства расплава и кристаллизация нанокомпозитов ПЭВП+Z	123
3.2.6. Термические свойства нанокомпозитов ПЭВП+Z	131
3.2.7. Стойкость к растрескиванию в активных средах нанокомпозитов ПЭВП+Z	142
Глава 4. Полимер-полимерные нанокомпозиты	148
4.1. Фрактальная модель кристаллизации полимер-полимерных нанокомпозитов	148
4.2. Вязкость расплава нанокомпозитов ПЭВП-ЭП	154
4.3. Механические свойства нанокомпозитов ПЭВП-ЭП	157
4.4. Диффузионные характеристики нанокомпозитов ПЭВП-ЭП	168
Глава 5. Нанокомпозиты полимер/органоглина	176
5.1. Формирование структуры нанокомпозитов	176
5.2. Механизмы усиления полимерных нанокомпозитов	198
5.3. Текучесть и холодное течение нанокомпозитов на основе полипропилена	226
5.4. Анализ разрушения нанокомпозитов	245
Выводы	255
Литература	257
Приложения	291

ВВЕДЕНИЕ

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

Цель настоящей работы заключается в теоретическом исследовании структуры и свойств трех классов полимерных нанокомпозитов, позволяющем получить количественные соотношения между ними, что является основной задачей физики полимеров вообще. Для достижения этой цели использованы современные физические концепции – синергетика твердого тела, фрактальный анализ, кластерная модель структуры аморфного состояния полимеров, теория перколяции и модели необратимой агрегации. Для подтверждения теоретически полученных результатов были задействованы современные экспериментальные методы – компьютерное моделирование,

электронная микроскопия, рентгеноструктурный анализ, ИК-спектроскопия, анализ ТГА, ДСК и др. В качестве базовых объектов для исследования выбраны три класса полимерных нанокомпозитов: нанокомпозиты с микродобавками высокодисперсных частиц, ранее не исследовавшиеся полимер-полимерные нанокомпозиты и нанокомпозиты, наполненные слоевым силикатом (органоглиной). Поставленная цель обусловила необходимость комплексного решения следующих *задач*:

- определение фундаментальных принципов усиления полимерных нанокомпозитов;
- количественное описание структуры полимерной матрицы;
- исследование взаимодействия полимерной матрицы и поверхности частиц нанонаполнителя;
- исследование механизмов формирования структуры полимерной матрицы и межфазных слоев;
- применение принципов синергетики для описания структуры нанокомпозитов;
- разработка модели усиления полимерных нанокомпозитов;
- количественное описание деформационно-прочностных свойств исследуемых материалов;
- трактовка термических свойств нанокомпозитов в рамках концепции аномальной диффузии;
- компьютерное моделирование структуры межфазных областей в нанокомпозитах.

Научная новизна. Установлено, что основным отличием полимерных нанокомпозитов от таких же композитов с наполнителем микронных размеров является формирование структуры полимерной матрицы в евклидовом пространстве для первых и во фрактальном – для вторых. Это различие опре-

деляет различие механизмов усиления: для первых оно реализуется за счет формирования межфазных областей, что является принципиально новым механизмом усиления, для вторых – за счет видоизменения ("возмущения") структуры полимерной матрицы.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

На защиту выносятся следующие основные положения:

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

– принципиально новая модель усиления полимерных нанокомпозитов;

– новый класс полимерных нанокомпозитов – полимер-полимерные нанокомпозиты;

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

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

– моделирование текучести нанокомпозитов в рамках теории дробных производных;