

на правах рукописи



Элбакян Лусине Самвеловна

**ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА,
ПОЛИПРОПИЛЕНА, ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА И
ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА, ДОПИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫМИ
НАНОТРУБКАМИ: ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ, ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА**

Специальность 2.6.6. Нанотехнологии и наноматериалы

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

доктора технических наук

Волгоград – 2026

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Волгоградский государственный университет» (ФГАОУ ВО ВолГУ)

Научный консультант: доктор физико-математических наук, профессор, почетный работник высшего образования РФ, почетный наставник РФ

Запороцкова Ирина Владимировна

Официальные оппоненты:

Ховайло Владимир Васильевич – доктор физико-математических наук, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», профессор кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов

Адаменко Нина Александровна - доктор технических наук, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Волгоградский государственный технический университет», профессор кафедры материаловедения и композиционных материалов

Катин Константин Петрович - доктор физико-математических наук, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», профессор кафедры физики конденсированных сред, ведущий научный сотрудник центра радиофотоники и свч-технологий института нанотехнологий в электронике, спинтронике и фотонике

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского» (СГУ), г. Саратов

Защита состоится «24» декабря 2026 г. в 10:00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.479.14 ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий» (450076, г. Уфа, ул. Заки Валили, 32).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте <https://uust.ru/dc/dissertations> ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий».

Автореферат разослан « » _____ 20__ года.

Ученый секретарь



Е.В. Бобрук

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Создание функциональных полимерных материалов с прогнозируемым комплексом эксплуатационных свойств является приоритетным направлением современного материаловедения и нанотехнологий. Введение наноструктурированных материалов в полимерные матрицы позволяет преодолеть структурно-реологические ограничения классических армированных систем, обусловленные конфликтом между достижением высоких прочностных и функциональных характеристик и сохранением технологичности переработки. Благодаря масштабному эффекту и формированию перколяционных сетей при сверхмалых объемных долях наполнителя обеспечивается синергетическое повышение упруго-прочностных, теплофизических и электрофизических свойств полимерных матриц без критического снижения текучести расплава. В связи с этим разработка научных основ прогнозирования структуры и свойств полимерных нанокомпозитов, базирующихся на установлении количественных корреляций между параметрами диспергирования, морфологией армирующей фазы и макроскопическими характеристиками, является фундаментальной задачей современного материаловедения, определяющей перспективы создания конструкционных и функциональных материалов нового поколения.

Достижение прогнозируемого уровня свойств в полимерных нанокомпозитах сопряжено с решением взаимосвязанных научно-технических проблем, включающих: обоснование выбора типа и концентрации нанонаполнителя с учетом характера межфазных взаимодействий; разработку критериев оценки степени диспергирования и ориентационного состояния армирующей фазы; установление реологических закономерностей переработки композиционных расплавов, определяющих воспроизводимость структуры и свойств конечных изделий. В настоящей работе указанные проблемы решаются на основе комплекса взаимоувязанных методов — численного моделирования процессов структурообразования, физико-механического тестирования и структурных исследований на микро- и наноуровне — что позволяет перейти от эмпирического подбора составов к научно обоснованному проектированию материалов с заданными эксплуатационными параметрами.

Степень разработанности проблемы. Анализ состояния исследований позволяет выделить ряд ведущих научных школ в данной области. В Институте полимерных исследований им. Лейбница (Дрезден, Германия) под руководством доктора Б. Краузе систематически исследуются закономерности влияния технологических параметров переработки на дисперсность УНТ и электрические свойства композитов, разработаны методы количественной оценки длины нанотрубок до и после переработки. Группой профессора Г.Д. Сейдела (Virginia Tech, США) разработан иерархический подход к многоуровневому моделированию, связывающий нано-, мезо- и макроскопические уровни и позволяющий прогнозировать связанные механические и электрофизические свойства. В России значительный вклад в исследование полимерных композитов на основе углеродных нанотрубок вносит научная школа Тамбовского государственного технического университета. Здесь под руководством профессора А.Г. Ткачева ведутся работы по созданию полимерных нанокомпозитов с УНТ и графеновыми материалами, разрабатываются методы активации наноматериалов и режимы их введения в полимерные матрицы. Также исследования ведутся в Санкт-Петербургском государственном университете промышленных технологий и дизайна (профессор В.С. Тяжлов) и НИУ МИЭТ (М.В. Силибин) в части технологии получения и характеристики нанокомпозитов для электронных применений. Несмотря на многочисленные экспериментальные работы, подтверждающие эффективность введения углеродных нанотрубок для повышения электропроводности, упруго-прочностных и оптических характеристик полимерных матриц, в литературе отсутствуют систематизированные данные о влиянии технологических параметров диспергирования на морфологию армирующего каркаса и, как следствие, на макроскопические свойства композитов, что не позволяет на сегодняшний день создавать материалы с воспроизводимыми и прогнозируемыми характеристиками. Разработка научно обоснованной методологии, интегрирующей численное моделирование процессов структурообразования, квантово-химическую оценку межфазных взаимодействий и

экспериментальную верификацию свойств, составляет основное содержание настоящей работы и определяет ее актуальность как в фундаментальном, так и в прикладном аспектах.

Таким образом, **научная проблема, решаемая в диссертации**, заключается в установлении закономерностей формирования многоуровневой структуры полимерных нанокомпозитов, армированных углеродными нанотрубками, и разработке на этой основе прогнозных методов расчета их механических и функциональных свойств, учитывающих технологические параметры получения и условия эксплуатации. Решение указанной проблемы имеет фундаментальное значение для развития механики микронеоднородных сред и физики полимерных нанокомпозитов, а также создает научно-методическую базу для промышленного внедрения материалов нового поколения в авиастроении, машиностроении и электронной промышленности.

Настоящее диссертационное исследование выполнено в соответствии с приоритетными направлениями Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации (Указ Президента РФ № 529 от 18.06.2024) и национального проекта «Новые материалы и химия», в части создания технологий получения новых композиционных материалов с прогнозируемыми эксплуатационными свойствами.

Предмет исследования: возможность получения новых полимерных материалов на основе известных недорогих полимеров допированием углеродными нанотрубками, изучение механизмов, приводящих к созданию стабильных композитных систем. В качестве **объектов исследования** выбраны полимеры полиметилметакрилат, полипропилен, поливиниловый спирт, поливинилпирролидон. **В качестве основного метода расчета объектов исследования** для доказательства возможности взаимодействия полимерной матрицы с УНТ использован квантово-химический метод теории функционала плотности DFT (Density Functional Theory). Метод DFT позволяет исследовать структуру систем, их стабильность и реакционную способность, энергии связи, электронно-энергетическое строение, распределение электронной плотности, спектры поглощения и другие важные параметры, что критически важно для предсказания поведения материалов в различных условиях. Полученные теоретические результаты верифицируются сопоставлением с экспериментальными данными.

Целью диссертационной работы является решение научно-технической проблемы создания теоретически обоснованной и экспериментально верифицированной методологии прогнозируемого управления структурой и комплексом функциональных свойств нанокомпозитов на основе полимерных матриц, допированных углеродными нанотрубками, путем обобщения установленных закономерностей влияния сверхмалых количеств наночастиц на электрофизические и механические характеристики полимерных систем (полиметилметакрилат, полипропилен, поливиниловый спирт и поливинилпирролидон) с учетом вида сырья и условий полимеризации для разработки нанокомпозитов с прогнозируемыми эксплуатационными свойствами.

Достижение поставленной цели требует решения следующих **задач**:

1. Построить модели полимерных систем (полиметилметакрилат, полипропилен, поливиниловый спирт, поливинилпирролидон) и углеродных нанотрубок (однослойных и двуслойных) в рамках теории функционала плотности с обоснованным выбором функционалов и базисных наборов; определить оптимальные геометрические конфигурации и энергии связывания комплексов «Полимер–УНТ» для прогнозирования их взаимной ориентации и стабильности на молекулярном уровне (П. 1.9. Разработка и компьютерная реализация математических моделей при производстве, обработке, и переработке наноматериалов. Компьютерный анализ и оптимизация процессов. П. 3.4. Моделирование структуры, свойств наноматериалов).

2. Исследовать сорбционное взаимодействие фрагментов полиметилметакрилата, полипропилена, поливинилового спирта, поливинилпирролидона и однослойных или двуслойных углеродных нанотрубок; провести анализ особенностей электронно-

энергетического строения комплексов «Полимер - УНТ» для установления влияния нанотрубок на проводящие свойства исследуемых полимеров (полиметилметакрилат, полипропилен, поливиниловый спирт, поливинилпирролидона) (П. 1.9. Разработка и компьютерная реализация математических моделей при производстве, обработке, и переработке наноматериалов. Компьютерный анализ и оптимизация процессов. П. 3.4. Моделирование структуры, свойств наноматериалов. П. 3.5. Исследование процессов наноструктурированных материалов на различные наполнители).

3. Разработать способ получения образцов полимерных нанокомпозитов на основе полиметилметакрилата, полипропилена, поливинилового спирта, поливинилпирролидона из сырья различного вида (порошкообразного и гранулированного) с варьируемым содержанием УНТ (от 0,01% до 0,2%) с использованием трех технологических маршрутов: суспензионная полимеризация при комнатной температуре, экструзионное смешение в расплаве, термостатирование; определить оптимальные условия диспергирования и модификации для каждого типа системы (П. 1.6. Исследование процессов нанесения функциональных наноструктурных покрытий на различные материалы и конструкции, разработка технологий и оборудования).

4. Провести экспериментальные исследования влияния концентрации углеродных нанотрубок на механические характеристики различных полимерных матриц (полиметилметакрилат, полипропилен, поливиниловый спирт), электрофизические свойства системы «Полиметилметакрилат-УНТ», а также адгезионные свойства клеевых составов на основе поливинилпирролидона и УНТ для 3D-печати; установить корреляционные зависимости между содержанием нанонаполнителя и изменением целевых свойств; верифицировать и уточнить результаты квантово-химического моделирования на основе экспериментальных данных, включая оценку адекватности расчётных энергий связывания и ширины запрещённой зоны (П.1.6. Исследование процессов нанесения функциональных наноструктурных покрытий на различные материалы и конструкции, разработка технологий и оборудования).

5. Установить обобщенные закономерности влияния нанодобавок на эксплуатационные характеристики полимерных систем с учетом технологических параметров их получения; разработать технологическую модель, описывающую единый механизм формирования функциональных свойств нанокомпозитов в зависимости от концентрации наполнителя, вида сырья и условий формирования (П. 1.2. Исследование влияния параметров элементов структуры на свойства наноматериалов).

6. Разработать единую методологию прогнозируемого управления структурой и комплексом функциональных свойств полимерных нанокомпозитов, допированных углеродными нанотрубками, базирующуюся на синергии результатов теоретических квантово-химических расчетов и экспериментально установленных закономерностей, включающих алгоритм выбора полимерной матрицы и вида сырья, концентрации нанонаполнителя и технологического маршрута для достижения заданных эксплуатационных характеристик; провести апробацию разработанной методологии на примере получения опытных образцов для выбранных полимерных систем (полиметилметакрилат, полипропилен, поливиниловый спирт, поливинилпирролидон) (П. 1.8. Разработка новых и совершенствования существующих методов анализа структуры и свойств наноматериалов).

Научная новизна диссертационной работы заключается в развитии научного направления в области нанотехнологий, связанного с разработкой единой комплексной методологии получения, исследования и прогнозирования свойств полимерных нанокомпозитов, с применением квантово-химического расчетного метода теории функционала плотности и современных аналитических методов с целью прогнозирования возможности получения новых комплексов с улучшенными электрофизическими и механическими характеристиками путем модификации полимеров малыми количествами углеродных наночастиц:

1. Впервые построены согласованные расчётные модели фрагментов полимеров полиметилметакрилата (ПММА), полипропилена (ПП), поливинилового спирта (ПВС),

поливинилпирролидона (ПВП) и одно-/двуслойных углеродных нанотрубок (УНТ); в рамках теории функционала плотности обоснованно подобраны оптимальные функционалы и базисные наборы, обеспечивающие наилучшее соответствие расчётных геометрических и энергетических параметров экспериментальным данным (включая опубликованные отечественные и зарубежные результаты), что позволило впервые провести систематическое сравнительное исследование межфазных взаимодействий для полимерных матриц различной химической природы.

2. Определен механизм формирования нанокompозитных полимерных материалов на основе ПММА, ПП, ПВХ, ПВП, допированных УНТ, заключающийся в сорбционном взаимодействии мономерных единиц и фрагментов полимеров с поверхностью нанотрубок; выявлены изменения электронно-энергетического состояния систем при образовании комплексов «полимер–УНТ», позволившие установить влияние нанотрубок на проводимость полимерных композитов и обосновать возможность управления их электрофизическими свойствами.

3. Разработан единый технологический способ получения композиционных полимерных материалов на основе полиметилметакрилата, полипропилена, поливинилового спирта, поливинилпирролидона допированием многослойными нанотрубками с внешним диаметром 6 – 10 нм. Впервые установлены количественные закономерности влияния концентрации нанонаполнителя одновременно для механических характеристик (системы «ПММА–УНТ», «ПП–УНТ», «ПВХ–УНТ»), электрофизических параметров («ПММА–УНТ») и адгезионной прочности клеевых составов («ПВП–УНТ»). Определены технологические особенности введения УНТ, обеспечивающие однородное распределение наполнителя и стабильность свойств во всех исследованных полимерных матрицах.

4. Экспериментально подтверждено, что предложенная модификация полимерных материалов многослойными углеродными нанотрубками с внешним диаметром 6 – 10 нм приводит к улучшению физико-механических свойств полимеров даже при малых концентрациях углеродных нанотрубок (в пределах 0,01 - 0,2 мас.%). Впервые систематически выявлены и количественно обоснованы оптимальные концентрационные интервалы для каждой из исследованных полимерных систем: для ПММА и ПВХ содержание УНТ составляет 0,05 мас. %, для ПП - 0,2 мас. %, для ПВП – 0,12мас.%.

5. Впервые проведена комплексная экспериментальная верификация результатов квантово-химического моделирования, подтверждена адекватность расчетных энергий связывания и ширины запрещенной зоны для прогнозирования свойств нанокompозитов; доказано, что модифицирование полиметилметакрилата многослойными углеродными нанотрубками приводит к созданию нового композиционного материала с шириной запрещенной зоны 0,406 эВ, относящегося к классу узкозонных полупроводников. Полученные количественные зависимости позволяют целенаправленно назначать состав материала под заданные эксплуатационные требования.

6. Создана и апробирована методология прогнозируемого управления структурой и комплексом функциональных свойств полимерных нанокompозитов с УНТ, базирующаяся на совокупности результатов теоретических квантово-химических расчетов и экспериментально установленных закономерностей. Новизна методологии заключается в том, что она впервые охватывает полный цикл «расчёт – технология – свойство» и включает алгоритм обоснованного выбора полимерной матрицы, типа и концентрации нанонаполнителя, а также технологического маршрута (способ смешения, режимы термообработки, условия формования) для достижения заданных эксплуатационных параметров. Эффективность методологии подтверждена получением опытных образцов для всех исследованных систем (ПММА, ПП, ПВХ, ПВП) с воспроизводимыми улучшенными свойствами, что ранее не было реализовано в рамках единого подхода.

Методы и методология. Методологическая основа работы базируется на системном подходе, объединяющем теоретическое прогнозирование (квантово-химическое моделирование методом DFT) и комплексное экспериментальное исследование (физико-механические,

электрофизические и структурно-морфологические методы) в едином цикле «моделирование – синтез – исследование – оптимизация», позволяющем разработать алгоритм выбора полимерной матрицы, концентрации наполнителя и технологических режимов для достижения заданных эксплуатационных свойств нанокompозитов.

Теоретическая значимость работы заключается в развитии фундаментальных представлений о физико-химических механизмах формирования структуры и функциональных свойств полимерных нанокompозитов на основе полимерных матриц, допированных углеродными нанотрубками, путем анализа результатов квантово-химических расчетов и экспериментально верифицированных обобщенных закономерностей влияния малых добавок наночастиц (от 0,05% до 0,2%) на электрофизические и механические характеристики полимеров (ПММА, ПП, ПВХ, ПВП) с учетом технологических параметров их получения, а также в создании теоретической модели и методологии прогнозируемого управления эксплуатационными свойствами нанокompозитов на стадии проектирования их состава и технологической схемы получения.

Практическая значимость работы заключается в следующем:

1. Разработаны и апробированы методики получения полимерных нанокompозитов на основе ПММА, ПП, ПВХ и ПВП, модифицированных малыми добавками одно- и многослойных углеродных нанотрубок (0,01–0,2 мас.%), с использованием трех технологических маршрутов (суспензионная полимеризация при комнатной температуре, экструзионное смешение в расплаве, термостатирование), адаптированных для порошкообразного и гранулированного полимерного сырья, что позволяет получать композиты с равномерным распределением наночастиц и воспроизводимыми свойствами.

2. Экспериментально подтверждена возможность направленного повышения механических характеристик полимерных материалов при введении одно- и многослойных УНТ: для ПММА (0,05 мас.% УНТ) максимальная нагрузка увеличена на 9,3 кН, твердость — почти в 2 раза; для ПП (0,2 мас.% УНТ) предел прочности при растяжении повышен на 0,003 кН/мм², коэффициент пластической деформации — на 7%; для ПВХ (0,05 мас.% УНТ) предел прочности при растяжении увеличен более чем в 2 раза, модуль Юнга — с 18,04 до 39,37 МПа.

3. Разработан и апробирован клеевой состав на основе ПВП–УНТ для 3D-печати, обеспечивающий надежную фиксацию нейлоновых филаментов при температуре стола 70°C на оборудовании без термостатирования камеры, что существенно расширяет область применения аддитивных технологий для труднофиксируемых термопластов на 3D-принтерах.

4. Созданы полимерные нанокompозиты с управляемыми полупроводниковыми свойствами: экспериментально подтверждено, что модификация ПММА одно- и многослойными углеродными нанотрубками приводит к формированию узкозонного полупроводника с шириной запрещенной зоны ~0,406 эВ, что позволяет использовать такие материалы в качестве функциональных компонентов гибкой электроники и сенсорных систем.

5. Разработана и апробирована комплексная методология прогнозируемого управления структурой и свойствами полимерных нанокompозитов с УНТ, включающая теоретические (квантово-химическое моделирование) и экспериментальные подходы к выбору полимерной матрицы, концентрации наполнителя, вида сырья и технологического маршрута для достижения заданных эксплуатационных параметров; методология может быть рекомендована в качестве универсального инструмента для оптимизации составов и прогнозирования свойств других полимерных нанокompозитных систем.

6. Обоснованы перспективные области применения разработанных нанокompозитов: биосовместимые материалы на основе ПВХ–УНТ и ПВП–УНТ для биосенсоров регенеративной медицины и тканевой инженерии; проводящие полимеры для создания гибких и биосовместимых электронных устройств; высокопрочные функциональные материалы на основе ПММА–УНТ и ПП–УНТ для конструкционных элементов оптических устройств, антистатических покрытий и упаковочных материалов с улучшенными прочностными характеристиками.

Достоверность полученных результатов гарантируется воспроизводимостью данных экспериментов, использованием современного аналитического оборудования и стандартизированных методов анализа материалов, а также выбором адекватных физических моделей, соблюдением пределов применимости используемых подходов и приближений, применением современных и апробированных методов компьютерного моделирования, непротиворечивостью выводов исследования основным физическим закономерностям. Обоснованность и достоверность научных результатов подтверждается рядом публикаций основных результатов в рецензируемых научных изданиях и участием автора в международных профильных научных конференциях.

Результаты экспериментальных исследований, которые хорошо согласуются с полученными теоретическими расчетами, подтверждают правильность выполненного моделирования и доказывают возможность создания стабильного композитного материала на основе рассматриваемых полимеров, тем самым позволяя прогнозировать создание новых композитных полимерных материалов с варьируемыми проводящими свойствами. Полученные в работе результаты могут быть использованы при подготовке специалистов в области физики нанотехнологий и материаловедения, физики полупроводников и т. д.

Результаты исследований используются в учебном процессе в Волгоградском государственном университете при чтении специальных курсов по направлениям подготовки бакалавров 28.03.01 «Нанотехнологии и микросистемная техника» и магистров 28.04.02 «Наноинженерия», а также по научной специальности аспирантуры 2.6.6 «Нанотехнологии и наноматериалы». Полученные композиты и результаты исследования их свойств обсуждались в следующих организациях: ООО "Производственная компания «НИТ», ООО «РИЦ "ТелеНово». По итогам работы зарегистрированы 2 объекта ноу-хау, 1 база данных, получены 6 актов о внедрении, подтверждающих практическую значимость проведенных исследований.

ПОЛОЖЕНИЯ, ВЫНОСИМЫЕ НА ЗАЩИТУ:

1. Стабильность комплексов «Полимер – УНТ» в системах на основе полиметилметакрилата, полипропилена, поливинилового спирта и поливинилпирролидона определяется сорбционным поверхностным взаимодействием, сопровождающимся кулоновским взаимодействием за счет зарядового перераспределения в системе, что подтверждено квантово-химическими расчётами с обоснованным выбором функционалов и базисных наборов.

2. Введение УНТ в диэлектрические полимерные матрицы приводит к изменению электронно-энергетического строения создаваемых нанокompозитных систем, а именно уменьшает ширину запрещенной щели (ΔE_g) за счет появления дополнительных энергетических уровней в ней, что соответствует переходу системы из состояния широкозонного диэлектрика в состояние, соответствующее узкозонному полупроводнику, и открывает перспективы применения такого полимерного композита в гибкой электронике и радиозащитных материалах.

3. Соблюдение разработанной технологии равномерного диспергирования углеродных наночастиц в объёме полимерной матрицы при введении нанотрубок является необходимым и достаточным условием для достижения улучшенных физико-механических свойств композитных материалов при сверхмалых концентрациях нанонаполнителя (0,01–0,2 мас. %), в том числе для создания наноструктурных покрытий для обеспечения улучшенной адгезии.

4. Экспериментальные данные подтверждают адекватность результатов квантово-химического моделирования: расчётные значения энергий связывания и ширины запрещённой зоны коррелируют с измеренными физико-механическими и электрофизическими свойствами, что позволяет использовать их для прогнозирования характеристик нанокompозитов без дополнительных экспериментальных исследований для каждой комбинации параметров.

5. Установленные закономерности влияния сверхмалых добавок УНТ на эксплуатационные характеристики полимерных систем с учётом технологических параметров получения и единый механизм формирования функциональных свойств нанокомпозитов как функции концентрации наполнителя и вида сырья обеспечивают прогнозирование поведения композита в условиях эксплуатации.

6. Разработанная методология исследования включает теоретическую оценку сорбционной активности полимеров по отношению к УНТ (с учётом диаметра, хиральности и слоистости), методику получения композитов в гранулированной и порошкообразной форме и протокол определения физико-механических характеристик.

Публикации. Результаты исследований по теме диссертационной работы представлены соискателем в 53 научных публикациях, в том числе в журналах, рекомендованных ВАК РФ, и в журналах, индексируемых в международных базах SCOPUS и Web of Science. Также получено 2 ноу-хау, 6 актов о внедрении, 1 база данных, опубликованы учебные и учебно-методические пособия, монография.

Вклад автора. Автором сформулирована основная идея и тема диссертации, определены цели и задачи исследования, выдвинуты защищаемые научные положения. Самостоятельно выполнены: построение геометрических моделей нанотрубок и высокомолекулярных соединений; теоретические квантово-химические расчеты методом функционала плотности; постановка задач экспериментальных исследований, а также проведение и обработка их результатов. Все представленные в работе результаты и выводы получены лично автором на основе выполненных экспериментальных исследований. Автор принимал непосредственное участие в опытно-промышленной апробации результатов: на ПАО «Северсталь» получены канаты из нанокомпозитов на основе полипропилена и углеродных нанотрубок; на предприятии ООО «ПК «НИТ» сформованы нити для 3D печати на основе полипропилена, армированные углеродными нанотрубками; в ООО «РИЦ «ТелеНово» проведены испытания адгезионных клеев на основе поливинилпирролидона и УНТ. Результаты обработаны и интерпретированы лично автором, его вклад в написание статей является решающим. Подана заявка на патент «Адгезивный состав для экструзионной трёхмерной печати на основе поливинилпирролидона с углеродными нанотрубками» (RU 2026125172 08.07.2026).

Апробация результатов работы. Результаты диссертационной работы докладывались на следующих российских и международных конференциях: XIX Международном симпозиуме «Динамические и технологические проблемы механики конструкций и сплошных сред» им. А.Г. Горшкова. (Москва, 2013 г.), Международной конференции «Нанонаука и нанотехнологии» (Nanoscience & Nanotechnology) (2013, Фраскати, Италия); Международной конференции «Перспективные Углеродные Наноструктуры» (Advanced Carbon Nanostructures) (2013, 2015 С.-Петербург); Международной конференции «Европейский полимерный конгресс» (European Polymer Congress) (2013, Пиза, Италия); Международной конференции по наноструктурам самосборки (International Conference on NANO-structures Self-Assembly NanoSEA) (2014, Марсель, Франция); XI Международной конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов» (2014, 2016 г.Курск), Шестой международной научно-практической конференции «Высокие технологии, фундаментальные и прикладные исследования в физиологии и медицине» (2014 г., Санкт-Петербург, Россия), 31-ой Европейской конференции Науки (31st European Conference on Surface Science ECOS-31.) (2015, Барселона, Испания), Международной конференции «Сложность молекул в современной химии» («Molecular Complexity in Modern Chemistry» MCMC-2014) (2014 г. Москва), XXVII Симпозиуме «Современная химическая физика» (2015, 2016 г. Туапсе), Нанотехнологии функциональных материалов (НФМ'16) (2016г, Санкт-Петербург), XXVIII Симпозиуме «Современная химическая физика» (2016г., г. Туапсе), в международной научно-практической конференции «Инновационные информационные

технологии» (Innovative Information Technologies) (2018 Чехия, Прага), в III Всероссийской научно-технической конференции «Полимерные композиционные материалы и производственные технологии нового поколения» (г. Москва, 2018г.), в Четырнадцатой годичной научной конференции РАУ. Физико-математические и естественные науки. (Армения, Ереван, 2020г.), Международной конференции NanoPQIQO (The International Conference NanoPQIQO) (2024 Армения. Ереван), в конференции Женщины в науке о данных (Women in Data Science) (Армения, Ереван 2024г.), а также на конференциях и научных семинарах ВолГУ. Результаты работы прошли экспериментальную апробацию на производственных площадках ПАО «Сибур Холдинг», АО «Северсталь-канат», ООО РИЦ ТелеНово и ООО ПК НИТ, где подтверждена технологическая реализуемость предложенных способов получения и обработки полимерных нанокомпозитов. Победитель Всероссийского конкурса У.М.Н.И.К. 2013-2014 гг., конкурса для студентов, магистрантов и аспирантов 2013-2014 учебного года фонда целевого капитала «Образование и наука ЮФО». Проекты и гранты: Государственное задание "Компьютерное моделирование структуры и исследование динамических свойств 0-размерных наноструктур" 2010-2014; ФЦП «Исследование строения, физико-химических и динамических свойств композитных углеродо- и боросодержащих наноматериалов, в том числе биосовместимых полимерных материалов для медицинских нужд» 2012-2013; РФФИ региональный "Разработка научных основ перспективных технологий на основе введения углеродных нанотрубок, улучшающих эксплуатационные характеристики созданных новых материалов: улучшение характеристик горюче-смазочного материала путем введения углеродных нанотрубок" 2015-2016; РФФИ региональный "Радиопоглощающие композиционные материалы на основе полимерных матриц с введенными ферромагнитными наночастицами и углеродными нанотрубками" 2019; Государственное задание Министерства науки и высшего образования РФ "Исследование физических свойств композитных наноматериалов, в том числе их взаимодействие с электромагнитным излучением, для обеспечения защиты информации" (FZUU-2023-001, 2023-2025).

Структура и объем работы.

В состав диссертационной работы входит ВВЕДЕНИЕ, Главы 1 - 5, ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ, СПИСОК ИСПОЛЪЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ из 214 наименования. Работа содержит 233 страницы основного текста, 74 рисунка и 17 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность проведенных исследований, сформулирована их основная цель и решаемые задачи, научная новизна и практическая ценность работы, представлены основные положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** описано современное состояние полимерных материалов, их роль в современном мире, проблемы, с которыми сталкиваются потребители, и требования, предъявляемые к современным материалам. Также рассмотрен вопрос усовершенствования полимерных материалов с помощью нанодобавок. Описана структура, виды и особенности УНТ, их сорбционные и проводящие свойства. Рассматриваются вопросы использования УНТ в качестве наполнителей полимерных материалов. Глава 1 содержит обзор публикаций, посвященных исследованию полимерных материалов на основе полиметилметакрилата (ПММА), полипропилена (ПП), поливинилового спирта (ПВС), поливинилпирролидона (ПВП). Рассмотрены работы, в которых обсуждается возможность усовершенствования механических, тепловых и электрических свойств нанокомпозитов на основе ПММА, ПП, ПВС и ПВП путем допирования углеродными нанотрубками, а также перспективы применения таких материалов. Однако вопросы механизмов создания композитных полимеров в работах не обсуждаются. Также открытым остается вопрос об оптимальном количестве нанодобавок, благодаря которым улучшаются характеристики полимеров. Кроме того, в рассмотренных публикациях практически отсутствуют работы, объединяющие теоретическое моделирование и экспериментальные исследования в единую методологическую схему. Отсутствует обратная

связь между расчётными прогнозами и экспериментальной верификацией, что не позволяет оценить прогностическую способность моделей и их адекватность инженерной практике.

Во второй главе рассмотрены основные модели и расчетные квантово-механические методы, использованные в работе для описания механизмов модифицирования углеродными нанотрубками полимерных композитных систем, изучения их структуры и свойств, более подробно описан метод теории функционала плотности DFT, основные функционалы и базисные наборы. Исследовано влияние функционала и базисного набора на результаты вычисления структурных и энергетических характеристик молекулярных кластеров. Рассмотрены наиболее часто применяемые приближения в данном методе расчета и возможность применения данного метода для исследования строения и электронно-энергетической структуры полимерных материалов и углеродных нанотрубок. Эффективность функционалов при изучении наночастиц с полупроводниковым характером проводимости была исследована нами в отношении квантовых точек GaAs и жидких кристаллов 5CB (4-пентил-4-цианобифенил). Основываясь на полученных результатах, квантово-механические DFT расчеты проведены с применением функционала B3LYP. Выбраны следующие базисные наборы: (3-21G, 6-31G, 6-31G(d,p), 6-31++G(d,p), 6-311G, 6-311++G(d,p)), *cc-pVDZ*, *aug-cc-pVDZ*. Главным критерием для отбора является энергия связи в рассматриваемых системах, а также суммарное время компьютерного расчета для каждого базиса. Установлено, что все рассматриваемые базисы обеспечивают удовлетворительную сходимость, однако минимальное машинное время достигается для базиса 3-21G. В сочетании с функционалом B3LYP данный базис принят в качестве оптимального для моделирования полимеров (ПММА, ПП, ПБС, ПВП) и углеродных нанотрубок.

В Главе 3 представлены результаты теоретического исследования сорбционной активности исследуемых полимеров (ПММА, ПП, ПБС, ПВП) по отношению к УНТ разного диаметра, хиральности и слойности.

В п. 3.1 представлены теоретические исследования взаимодействия полиметилметакрилата с углеродными нанотрубками различных типов, диаметров и слойности.

В п. 3.1.1. изучено взаимодействие структурных единиц полиметилметакрилата (метилметакрилата ММА) с однослойными УНТ (ОУНТ) различных типов и диаметров. В структуре полимера определены наиболее активные центры, которые способны обеспечить стабильную связь этих мономеров с поверхностью УНТ: центр 1 – атом кислорода, центр 2 – атом углерода с возможным замещением атома водорода. Процесс адсорбционного взаимодействия моделировался пошаговым приближением (с шагом 0,1 Å) выбранных мономеров к внешней поверхности УНТ вдоль нормали, проведенной к атому углерода поверхности, находящемуся в центре кластера. Геометрия системы оптимизировалась на каждом шаге. В качестве УНТ ахирального вида типа «arm-chair» были выбраны нанотрубки (5,5), (6,6) и (8,8), ахирального вида типа «zig-zag» – УНТ (6,0), (9,0) и (12,0) и хирального вида – УНТ (7,1), (8,4), (10,5). В результате выполненных расчетов построены профили поверхности потенциальной энергии процесса адсорбционного взаимодействия мономеров ММА с рассмотренными типами УНТ. Полученные кривые качественно подобны и имеют минимумы энергии, соответствующие взаимодействию компонентов. Основные характеристики процесса взаимодействия мономера ММА и рассмотренных УНТ приведены в таблице 1. На основании полученных данных можно сделать вывод, что энергетически наиболее выгодным для мономера ММА является взаимодействие с внешней поверхностью УНТ типа arm-chair (8,8) на расстоянии 2,9 Å с использованием активного центра – атома кислорода, энергия адсорбции составляет $E_{ад} = 0,15$ эВ; в случае рассмотрения УНТ типа zig-zag наиболее энергетически выгодным является взаимодействие с УНТ (9,0), реализующееся на расстоянии 2,3 Å, а энергия адсорбции составляет 1,93 эВ. При рассмотрении хиральных УНТ анализ полученных энергий адсорбции показал, что наиболее предпочтительным является взаимодействие с УНТ типа (10,5) на расстоянии 3,0 Å, значение энергии адсорбции составило 3,05 эВ. Все случаи взаимодействия соответствуют процессу физической адсорбции.

Тип нанотрубки			Метилметакрилат				
			D _{УНТ} , Å	Активный центр 1		Активный центр 2	
				R _{ад} , Å	E _{ад} , эВ	R _{ад} , Å	E _{ад} , эВ
хираль- ные	Arm- chair	(5,5)	6,78	2,9	0,08	2,9	-0,05
		(6,6)	8,14	2,9	-0,12	3,0	-0,05
		(8,8)	10,85	3,0	-0,15	2,7	-0,13
	Zig- zag	(6,0)	4,70	2,9	-0,28	-	-
		(9,0)	7,05	2,3	-1,93	3,0	-1,58
		(12,0)	9,40	2,9	-0,15	2,5	-0,93
ахираль- ные		(7,1)	5,91	2,9	-3,06	2,7	-0,13
		(8,4)	7,05	2,9	-2,43	2,9	-0,43
		(10,5)	10,36	3,0	-3,05	2,5	-0,39

Табл. 1. Основные характеристики взаимодействия мономера ММА с поверхностью УНТ при использовании двух активных центров ММА (центр 1 – атом кислорода, центр 2 – атом углерода): D_{УНТ} – диаметр нанотрубки, R_{ад} – расстояние адсорбции, E_{ад} – энергия адсорбции

На рисунке 1 представлена визуализация электростатического поля мономера ММА в виде цветовой кодировки: красный – отрицательный потенциал (высокая электронная плотность), синий – положительный. Анализ электростатического поля мономера показал высокую электронную плотность на атоме кислорода, подтверждая, что данная молекула является реакционным центром.

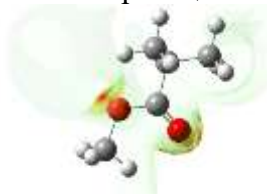


Рис. 1. Карта электростатического потенциала в мономере метилметакрилата в виде цветовой кодировки (красный – отрицательный потенциал - высокая электронная плотность)

Итак, установленный факт взаимодействия структурной единицы ММА с поверхностью хиральных и ахиральных однослойных УНТ объясняет механизм формирования стабильного комплекса композитного полимерного материала «ММА - ОУНТ».

Важно знать, как происходит процесс взаимодействия УНТ с фрагментом ПММА, содержащим несколько структурных единиц метилметакрилата. Основываясь на результатах теоретических исследований, были выполнены *DFT*-расчеты процессов взаимодействия УНТ (8,8), (7,1), (9,0), (8,4) и (10,5), обладающих максимальной адсорбционной активностью при взаимодействии с со структурной единицей метилметакрилата, с фрагментом ПММА $[CH_2C(CH_3)(COOCH_3)]_n$, состоящим из трех структурных единиц ($n = 3$). Для моделирования процесса адсорбционного взаимодействия в качестве активного центра в структуре ПММА был выбран атом кислорода, что обусловлено полученными ранее результатами по изучению адсорбции мономера ПММА на поверхности УНТ. В результате выполненных расчетов были построены энергетические кривые процесса взаимодействия (рис. 2).

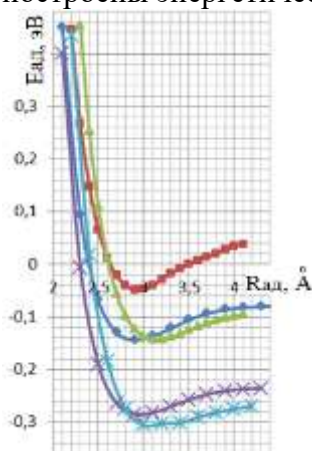


Рис. 2. Профили поверхности потенциальной энергии процесса взаимодействия фрагмента полиметилметакрилата с УНТ (7,1) – кривая синего цвета; с УНТ (8,8) – кривая красного цвета; с УНТ типа (9,0) – кривая зеленого цвета; с УНТ (10,5) – кривая фиолетового цвета; с УНТ (8,4) – кривая голубого цвета

Основные параметры адсорбционного взаимодействия приведены в табл. 2.

Тип УНТ	Полиметилметакрилат	
	$R_{ад}, \text{\AA}$	$E_{ад}, \text{эВ}$
(7,1)	2,9	-0,14
(8,8)	2,9	-0,12
(9,0)	2,9	-0,31
(10,5)	2,9	-0,28
(8,4)	3,0	-0,31

Табл. 2. Основные характеристики взаимодействия фрагмента полиметилметакрилата с углеродными нанотрубками типов (8,8), (9,0) (7,1) и (10,5): $R_{ад}$ – расстояние адсорбции, $E_{ад}$ – энергия адсорбции

Полученные результаты свидетельствуют о том, что все выбранные УНТ могут образовывать комплексы с фрагментом ПММА, содержащим три структурные единицы, при этом образующиеся комплексы стабильны. Расстояния взаимодействия характерны для физической адсорбции.

В п. 3.1.2. представлены теоретические исследования механизма взаимодействия полиметилметакрилата с одно- и двуслойными УНТ для определения влияния слойности на процесс адсорбционного взаимодействия в системе «Полимер-УНТ», а также влияния слойности УНТ на проводящие свойства моделируемой системы. Рассмотрены однослойные углеродные нанотрубки (9,9) и двуслойные углеродные нанотрубки, состоящие из двух коаксиальных нанотрубуленов (6,6) и (9,9). Оборванные границы кластера были замкнуты псевдоатомами водорода. Длина кластера составила $\sim 23 \text{ \AA}$, диаметр внутренней и внешней УНТ – $8 \text{ \AA}$ и $13,7 \text{ \AA}$, соответственно, общее число атомов 660.

Как и в предыдущем исследовании в качестве активного центра структурной единицы ПММА был выбран атом кислорода. Методом моделирования построены профили поверхностей потенциальных энергий взаимодействия одно- и двуслойных углеродных нанотрубок и метилметакрилата. Установлено, что построенные поверхности потенциальной энергии имеют минимумы, что подтверждает возможность формирования стабильных наноконпозитов.

Для доказательства возможности создания стабильного комплекса «Полимер-УНТ» также выполнены исследования адсорбционного взаимодействия полимерного материала, состоящего из нескольких структурных единиц, с нанотрубками. Для этого выбран фрагмент ПММА, который состоял из 15 структурных единиц мономера метилметакрилата – $[C_5H_8O_2]_{15}$. Геометрия фрагмента была оптимизирована. Нами анализировались карты электростатического потенциала, а также распределение зарядов рассмотренных систем. В случае молекулярного моделирования электростатический потенциал на поверхности молекулы часто рассчитывается с учетом распределения электронной плотности, полученной из квантово-химических расчетов. Это позволяет визуализировать электростатические свойства молекулы, что важно для предсказания взаимодействий с другими молекулами, растворимости, реакционной способности. На рисунке 3 представлена визуализация электростатического поля фрагмента ПММА $[C_5H_8O_2]_{15}$ в виде цветовой кодировки: красный — отрицательный потенциал (высокая электронная плотность), синий — положительный. Видно, что вблизи атома кислорода сосредоточена высокая электронная плотность. Это подтверждает, что данный атом является реакционным центром ПММА.

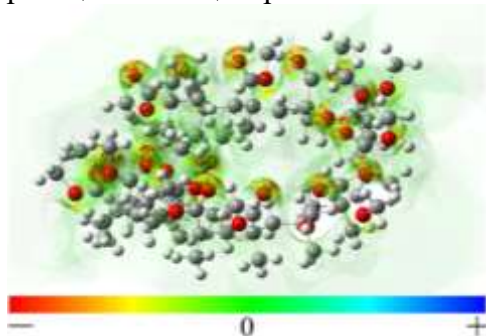


Рис. 3. Карта электростатического потенциала фрагмента ПММА $[C_5H_8O_2]_{15}$ в виде цветовой кодировки (красный — отрицательный потенциал – высокая электронная плотность)

Процесс взаимодействия ПММА с УНТ моделировался пошаговым приближением фрагмента к выбранному атому углерода нанотрубки, расположенному в центре кластера, вдоль прямой, ориентированной на этот атом С и перпендикулярной к продольной оси УНТ. На рисунке 4 представлен пример приближения ПММА к двуслойной УНТ (ДУНТ).

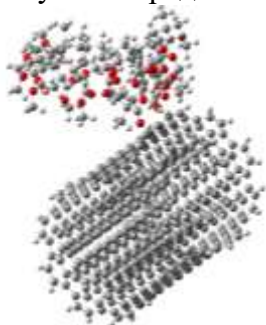


Рис. 4. Модель взаимодействия фрагмента ПММА $[C_5H_8O_2]_{15}$ и ДУНТ

В результате выполненных расчетов были получены значения энергии систем на каждом шаге, позволившие построить кривые зависимости энергии взаимодействия от расстояния для систем « $[C_5H_8O_2]_{15}$ – ОУНТ» и « $[C_5H_8O_2]_{15}$ – ДУНТ» (рис. 5).

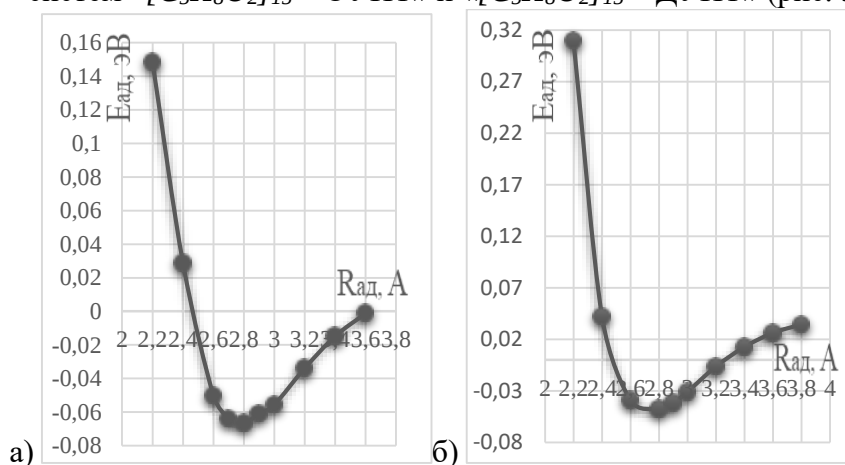


Рис. 5. Профили поверхности потенциальной энергии процесса взаимодействия в системах: а) $[C_5H_8O_2]_{15}$ и ОУНТ; б) $[C_5H_8O_2]_{15}$ и ДУНТ

Значения энергии взаимодействия ΔE_a обнаружили факт физического взаимодействия (адсорбции) фрагмента полимера ПММА с кластером УНТ: 1) значение энергии при взаимодействии комплекса « $[C_5H_8O_2]_{15}$ – ОУНТ» с использованием активного центра атома кислорода оказалось равным 0,066 эВ, расстояние адсорбции $R_{ад} = 2,8 \text{ Å}$; 2) значение энергии при взаимодействии комплекса « $[C_5H_8O_2]_{15}$ – ДУНТ» с использованием активного центра атома кислорода оказалось равным 0,047 эВ, расстояние адсорбции $R_{ад} = 2,8 \text{ Å}$.

Анализ карт электростатических потенциалов и зарядовых распределений в рассмотренных системах обнаружил факт перераспределения электронной плотности. Если исходный заряд атомов углерода нанотрубки был близок к нулю ($-0,002$), то после взаимодействия в области контакта он составляет $+0,060$, тогда как на атоме кислорода полимера локализуется отрицательный заряд $-0,516$ (рис.6). Полученные результаты подтверждают факт возникновения дополнительного кулоновского взаимодействия.

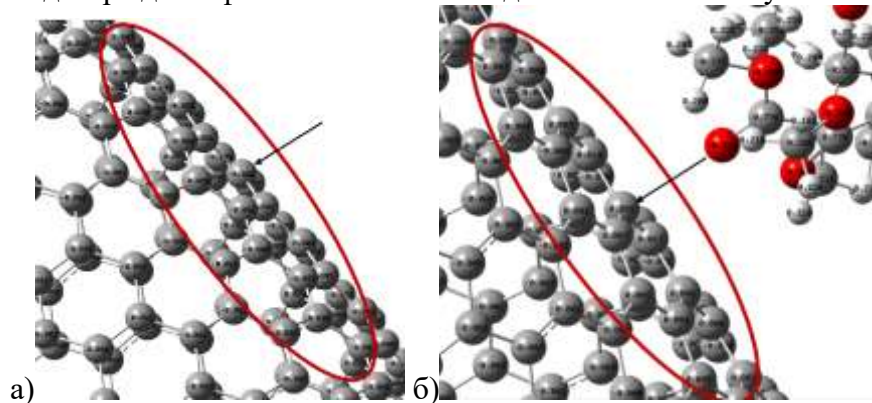


Рис. 6. Зарядовое распределение на поверхности: а) изолированной УНТ; б) при взаимодействии с фрагментом ПММА; красные шары – атомы кислорода, серые – атомы углерода, белые – атомы водорода

Итак, установленный факт реализации взаимодействия фрагмента полимера $[C_5H_8O_2]_{15}$ с поверхностью одно- и двухслойных УНТ позволяет получить модельную структуру комплекса «ПММА - УНТ» и объясняет механизм образования композитного полимерного комплекса при реализации физического адсорбционного взаимодействия компонентов нанокompозита, сопровождающегося кулоновским взаимодействием. Во всех случаях возможно образование стабильных комплексов, однако в случае однослойных УНТ энергия адсорбции ПММА на поверхности трубки по абсолютному значению ($E_{ад} = 0,07$ эВ) выше, чем в случае двухслойной УНТ ($E_{ад} = 0,05$ эВ). Это дает возможность говорить о том, что образование комплекса ППММА с однослойными углеродными нанотрубками энергетически более выгодно. Соответственно, использование ОУНТ более предпочтительно при создании композитов «Полимер – УНТ».

В п. 3.1.3 выполнен анализ электронно-энергетического строения комплексов, образованных из одно-/двухслойных УНТ и фрагмента $[C_5H_8O_2]_{15}$. Как известно, полимер ПММА является диэлектриком. Выполненные квантово-механические расчеты показали, что ширина запрещенной щели, определяемая как разность энергий верхней заполненной $E_{ВЗМО}$ и нижней вакантной $E_{НВМО}$ орбиталей, составила $\Delta E_g = 5,84$ эВ. Анализ же ширины запрещенной щели ΔE_g смоделированной системы «ПММА - УНТ» обнаружил, что комплекс по типу проводимости представляет собой полупроводник (величина ΔE_g для комплексов из однослойных УНТ и ПММА составила 0,421 эВ, из двухслойных - 0,362 эВ). Визуализация одноэлектронных уровней энергии кластеров полимера, УНТ и системы «ПММА - УНТ» представлена на рисунке 7.

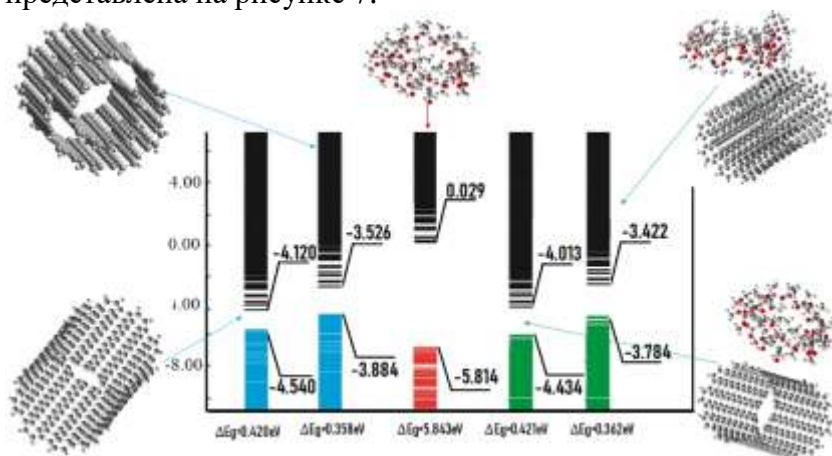


Рис. 7. Визуализация одноэлектронных энергетических спектров кластеров однослойных УНТ, двухслойных УНТ, фрагмента ПММА и взаимодействующих систем «ОУНТ + ПММА» и «ДУНТ + ПММА», моделирующих структуру композитного полимерного материала

Таким образом, введение УНТ в полимерную матрицу, являющуюся по типу проводимости диэлектриком, приводит к появлению полупроводящих свойств у моделируемого полимерного нанокompозита. Анализ электронно-энергетического строения комплексов выявил, что рассматриваемые комплексы относятся к узкозонным полупроводникам.

Итак, полученные результаты позволяют прогнозировать возможность применения нанокompозитов на основе полиметилметакрилата, допированного углеродными нанотрубками, в качестве материала приборов микро- и нанoeлектроники, обладающего полупроводниковыми свойствами. Так, материалы на основе ПММА, допированные углеродными нанотрубками, могут использоваться в качестве нанокompозитных материалов для производства энергии в солнечных батареях, микроэлектронике, оптических материалах, в инженерной фотоэлектронной промышленности на основе полимерных материалов.

В п. 3.2. представлены теоретические исследования процессов взаимодействия полимера полипропилена (ПП) с углеродными нанотрубками различных типов, диаметров и слойности.

В п. 3.2.1 рассмотрен процесс адсорбции структурной единицы полипропилена на поверхности ОУНТ разного типа.

Проведены теоретические исследования адсорбционной активности пропилена в отношении углеродных нанотрубок (6,0), (7,1), (6,6), используемых для модификации ПП и создания нового композиционного полимерного материала. Выбор таких УНТ обусловлен тем, что они относятся к разным типам хиральности и, как следствие, имеют различные физические свойства. Изучением распределения электростатического потенциала и анализом естественных связывающих орбиталей (NBO) выявлены активные центры пропилена, ответственные за межмолекулярное взаимодействие. В молекуле полипропилена таким активным центром оказался атом водорода.

Моделирование процесса адсорбции осуществлялось посредством пошагового приближения пропилена к внешней поверхности УНТ вдоль нормали, проведенной к атому углерода, находящемуся в центре кластера. Геометрия системы оптимизировалась на каждом шаге. Выбор места адсорбции в центре молекулярного кластера позволяет избежать влияния краевых псевдоатомов, замыкающих границы кластера, на процесс взаимодействия.

Рассчитаны профили потенциальной энергии взаимодействия пропилена (структурного звена полипропилена) с углеродными нанотрубками типов (6,0), (6,6) и (7,1). Установлено, что для всех исследованных систем на профилях наблюдается минимум в отрицательной области энергий, что свидетельствует о протекании адсорбционного взаимодействия (табл. 3). Расстояние взаимодействия УНТ–мономер (3,1–3,3 Å) соответствует физической адсорбции.

Хиральность и размер нанотрубки	Расстояние адсорбции $R_{ад}$, Å	Энергия адсорбции $E_{ад}$, эВ
«zig-zag» (6,0)	3,1	-0,15
«armchair» (6,6)	3,1	-0,19
«chiral» (7,1)	3,3	-0,38

Табл. 3. Основные характеристики взаимодействия мономера ПП с УНТ типов (6,0), (6,6), (7,1)

Полученные результаты взаимодействия структурной единицы ПП с поверхностями хиральных и ахиральных однослойных УНТ объясняют механизм создания стабильного комплекса композитного полимерного материала «ПП - ОУНТ» за счет адсорбции мономера ПП на поверхности УНТ.

В п. 3.2.2. представлены результаты расчетов энергетических характеристик процессов адсорбции одного мономерного звена (C_3H_6) полипропилена, а также фрагмента ПП ($-C_3H_6-$)₁₅, состоящего из 15-ти структурных единиц, на поверхности однослойных УНТ ахирального вида «armchair» (9,9) и двухслойных УНТ ахирального вида «armchair» с индексами хиральности (6,6) у внутренней нанотрубки и (9,9) у внешней. Условия выбора кластера описаны в п. 3.1.2. Как и в предыдущем исследовании, в мономере полипропилена активным центром был выбран атом водорода. В результате выполненных расчетов были получены значения энергии систем на каждом шаге, позволившие построить кривые зависимости энергии взаимодействия от расстояния между выбранным мономером и УНТ (Рис. 8).

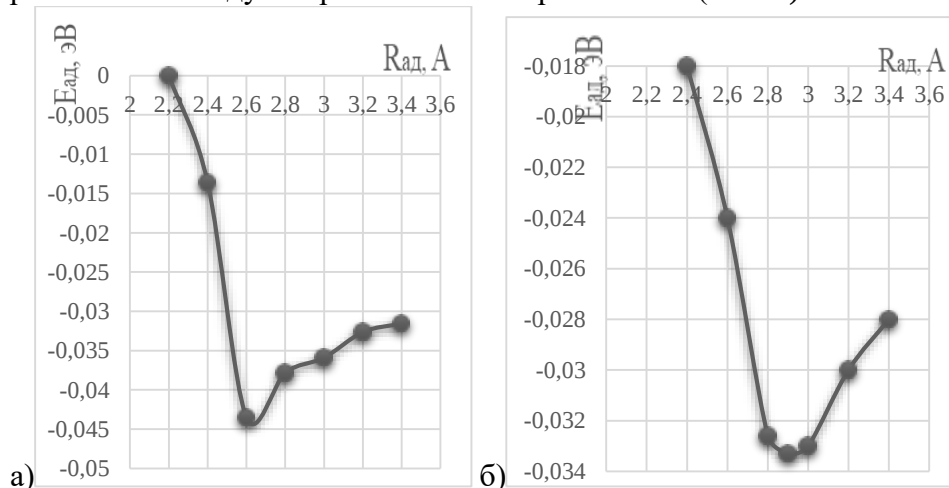


Рис. 8. Профили поверхности потенциальной энергии процесса взаимодействия между структурной единицей ПП и углеродными нанотрубками: а) ОУНТ; б) ДУНТ

Установлено, что каждая кривая имеет минимум, соответствующий взаимодействию на определённых расстояниях. Значения $E_{ад}$ обнаружили факт взаимодействия (адсорбции) мономера C_3H_6 с кластером УНТ: 1) значение энергии при взаимодействии C_3H_6 и ОУНТ оказалось равным 1,60 мэВ, расстояние адсорбции $R_{ад} = 2,6 \text{ \AA}$; 2) значение энергии адсорбции при взаимодействии C_3H_6 и ДУНТ составило 3,33 мэВ на расстоянии $R_{ад} = 2,9 \text{ \AA}$.

Таким образом, полученные расстояния адсорбции позволяют утверждать, что при взаимодействии мономера пропилена с однослойной УНТ и с двухслойной трубкой реализуется физическая адсорбция мономера.

Далее нами выполнены DFT-расчеты процессов взаимодействия одно- и двухслойных углеродных нанотрубок, обладающих адсорбционной активностью при взаимодействии со структурным составляющим (мономером) ПП, с фрагментом ПП $[CH_2CH(CH_3)]_n$, состоящего из 15 структурных единиц ($n = 15$). Моделирование процесса адсорбции фрагмента полипропилена производилось по принципу, описанному ранее. Также проведен анализ электростатического потенциала для фрагмента ПП (рис. 9), подтвердивший правильность выбора активного центра полипропиленана – атома кислорода, находящегося в середине рассматриваемого фрагмента.

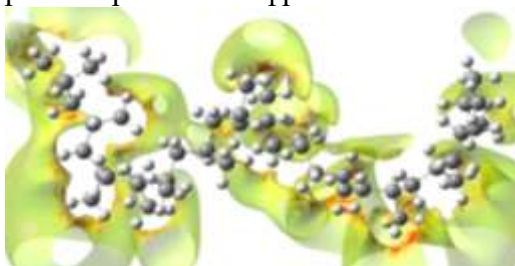


Рис. 9. Карта электростатического потенциала фрагмента полипропилена $[C_3H_6]_{15}$ в виде цветовой кодировки (красный — отрицательный потенциал - высокая электронная плотность)

В результате моделирования были построены кривые зависимости энергии взаимодействия фрагмента от расстояния до атома углерода на поверхности УНТ (рис. 18).

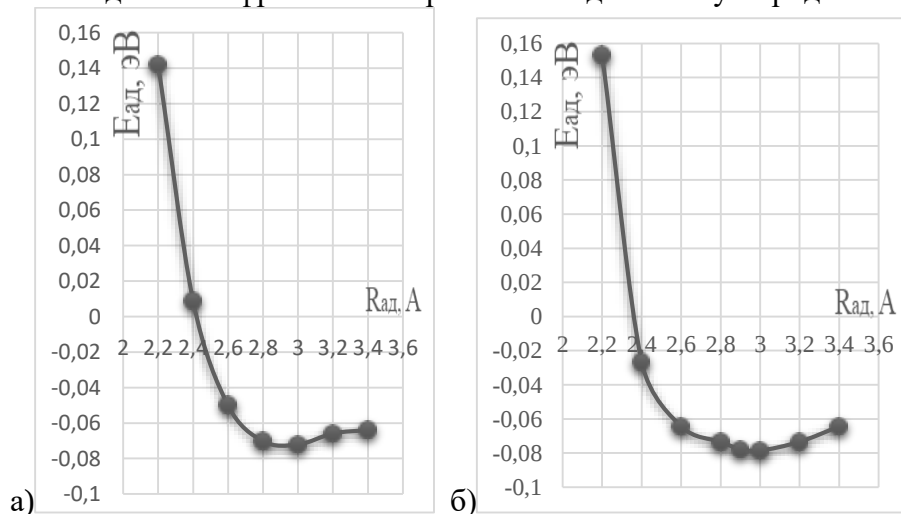


Рис. 18. Профили поверхности потенциальной энергии процесса взаимодействия фрагмента ПП $[C_3H_6]_{15}$: а) ОУНТ (9,9); б) ДУНТ

Значения $E_{ад}$ обнаружили факт физического взаимодействия фрагмента $[C_3H_6]_{15}$ с кластером УНТ (табл. 4) для обоих видов нанотрубок: 1) значение энергии при взаимодействии C_3H_6 и однослойной УНТ оказалось равным 7,21 мэВ, расстояние адсорбции $R_{ад} = 3,0 \text{ \AA}$; 2) значение энергии адсорбции при взаимодействии C_3H_6 и двухслойной УНТ составило 7,86 мэВ на расстоянии $R_{ад} = 3,0 \text{ \AA}$.

Тип УНТ	C_3H_6		$[C_3H_6]_{15}$	
	$R_{ад}, \text{ \AA}$	$E_{ад}, \text{ мэВ}$	$R_{ад}, \text{ \AA}$	$E_{ад}, \text{ мэВ}$
ОУНТ	2,6	1,6	3,0	7,21
ДУНТ	2,9	3,33	3,0	7,86

Табл. 4. Основные характеристики взаимодействия мономера C_3H_6 и фрагмента ПП $(-C_3H_6-)_{15}$, где $R_{ад}$ – расстояние адсорбции, $E_{ад}$ – энергия адсорбции

Итак, установленный факт взаимодействия структурной единицы полимера ПП с поверхностью ахиральных одно- и двухслойных углеродных нанотрубок позволяет

прогнозировать возможность создания стабильных комплексов композитного полимерного материала на основе полипропилена, армированного нанотрубками. При этом значение энергии адсорбции принципиально не зависит от слойности УНТ.

В п. 3.2.3. выполнен анализ электронно-энергетического строения комплексов, образованных одно- и двуслойными углеродными нанотрубками и фрагментом полипропилена $[CH_2CH(CH_3)]_n$, содержащим 15 структурных единиц. Анализ ширины запрещенной зоны ΔE_g комплексов, определяемой как разность энергий верхней заполненной и нижней вакантной молекулярных орбиталей, обнаружил, что система по типу проводимости представляет собой полупроводник (величина ΔE_g для комплексов из однослойных УНТ и ПП составила 0,421 эВ, из двуслойных трубок и ПП - 0,360 эВ) (рис.10 и 11).

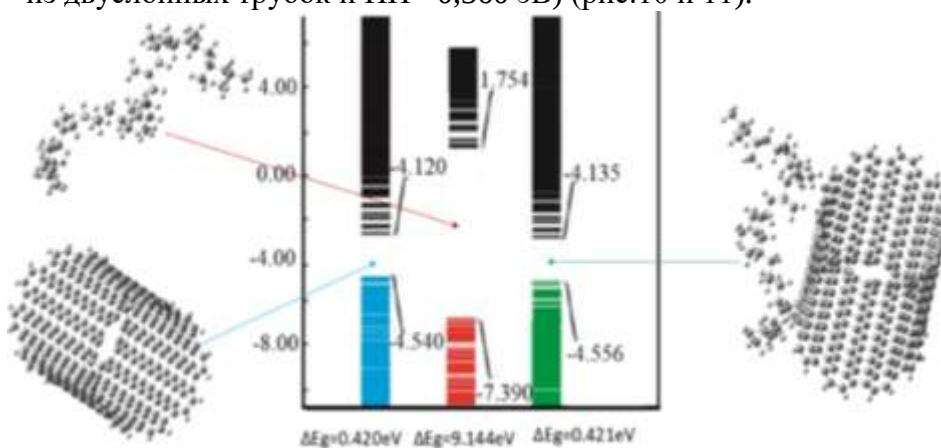


Рис. 10. Визуализация одноэлектронных энергетических спектров кластеров однослойных УНТ, фрагмента ПП и взаимодействующих ПП+УНТ, моделирующих структуру композитного полимерного материала

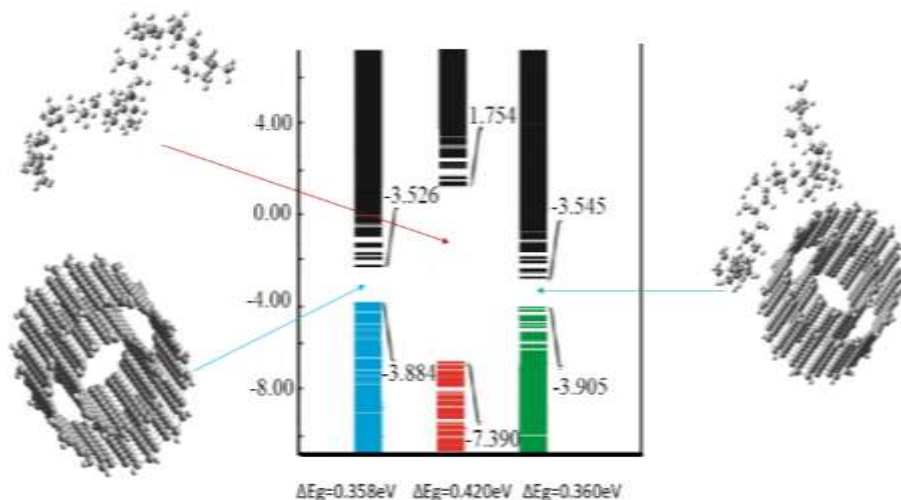


Рис. 11. Визуализация одноэлектронных энергетических спектров кластеров двуслойных УНТ, фрагмента ПП, и взаимодействующих ПП+ДУНТ, моделирующих структуру композитного полимерного материала

Введение рассматриваемых нанотрубок в полимерную матрицу ПП, являющуюся по типу проводимости диэлектриком, приводит к появлению полупроводящих свойств у полученного полимерного нанокompозита.

В п. 3.3. представлены теоретические исследования взаимодействия полимера поливинилового спирта (ПВС) и поливинилпирролидона (ПВП) с углеродными нанотрубками различных типов, диаметров и слойности.

В п. 3.3.1. представлены теоретические исследования взаимодействия структурной единицы поливинилового спирта C_2H_4O с однослойными УНТ различных типов и диаметров. Как известно, многие изоляционные полимеры и полимерные нанокompозиты являются биосовместимыми материалами, подходящими для инженерии костной ткани и применения в электронике. Известно, что повышение проводимости таких изоляционных полимерных каркасов улучшает их биосовместимость. Имеется ряд работ, где экспериментально изучены биоразлагаемость, противомикробная активность и свойства гидрогелей из ПВС. Однако

низкие механические и изоляционные свойства, а также высокая растворимость в воде ограничивают применение ПВС. Поэтому для улучшения механических и электрических свойств необходимо добавлять подходящий проводящий армирующий материал. В нашем случае в качестве такого материала рассмотрены углеродные нанотрубки. В структуре ПВС определен наиболее активный центр, который способен обеспечить стабильную связь мономера с поверхностью УНТ. Анализ электростатического поля показал высокое распределение электронной плотности на атоме кислорода, подтверждая, что данный атом может выступать в качестве активного реакционного центра.

Процесс адсорбционного взаимодействия моделировался аналогично предыдущим исследованиям: мономер ПВС пошагово приближался к поверхности УНТ, ориентируясь атомом кислорода на атом углерода поверхности трубки. Анализ полученных результатов моделирования позволил определить значения $E_{ад}$ и зафиксировать факт физического взаимодействия (адсорбции) мономера C_2H_4O (с использованием активного центра атома кислорода) с УНТ (табл. 5): 1) для УНТ типа (6,6) $E_{ад}$ оказалась равной 0,16 эВ, расстояние адсорбции $R_{ад} = 3,0 \text{ \AA}$; 2) для УНТ типа (9,0) $E_{ад}$ равно 0,1 эВ, расстояние адсорбции $R_{ад} = 3,0 \text{ \AA}$.

Итак, установленный факт взаимодействия структурной единицы полимера ПВС с поверхностью ахиральных однослойных углеродных нанотрубок типа «arm-chair» и «zig-zag» объясняет механизм создания композитного полимерного материала на основе поливинилового спирта, армированного нанотрубками, при адсорбционном взаимодействии полимера с УНТ, приводящем к созданию стабильных комплексов.

Далее выполнены DFT-расчеты процессов взаимодействия ОУНТ (6,6) и (9,0) с фрагментом полимера $[CH_2CH(OH)]_n$, где n - число структурных единиц ($n = 15$). На основании визуализации электростатического поля в качестве активного центра выбран атом кислорода, обладающий наибольшей электронной плотностью и, следовательно, являющийся реакционноспособным центром. Процесс взаимодействия также моделировался пошаговым приближением фрагмента ПВС к атому углерода поверхности нанотрубок выбранных типов с шагом $0,1 \text{ \AA}$. Для моделирования нанотрубок была использована модель молекулярного кластера. Атом углерода, к которому приближался фрагмент $[CH_2CH(OH)]_{15}$, находился примерно в середине кластера, что позволило избежать краевых эффектов. Энергетические кривые процесса взаимодействия «УНТ+ПВС» представлены на рисунке 12.

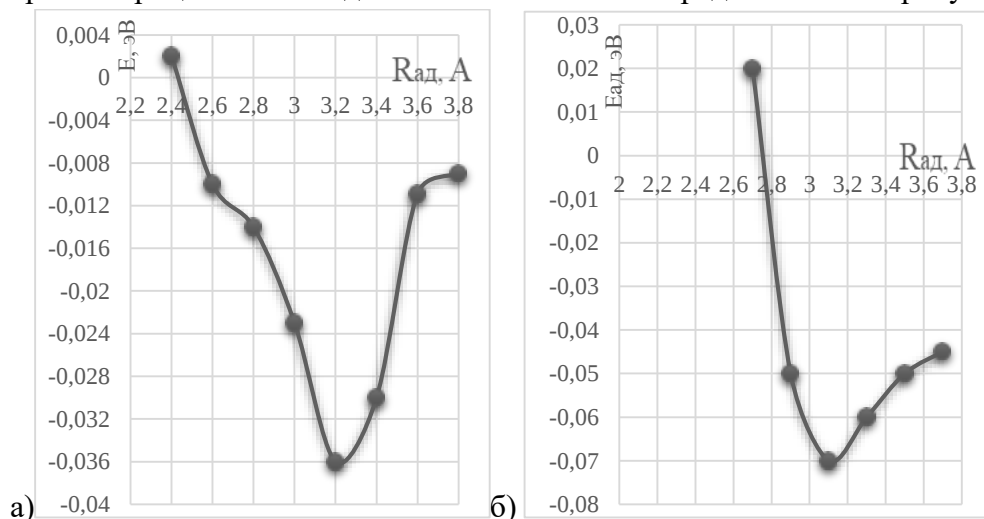


Рис. 12. Профили поверхности потенциальной энергии процесса взаимодействия фрагмента ПВС: а) с УНТ типа (6,6); б) с УНТ типа (9,0)

Полученные результаты свидетельствуют о том, что выбранные УНТ могут образовывать комплексы с фрагментом ПВС, содержащим несколько структурных единиц, при этом образующиеся комплексы стабильны.

В п. 3.3.2 проведены теоретические исследования взаимодействия рассматриваемого полимерного материала с УНТ разной слойности. Рассмотрены однослойные углеродные

нанотрубки нанотрубки типа (9,9) и двуслойные углеродные нанотрубки, состоящие из двух коаксиальных нанотрубуленов типов (6,6) и (9,9). Первоначально исследовано взаимодействие одной структурной единицы полимера поливинилового спирта. На рисунке 13 представлены энергетические кривые, описывающие процесс адсорбционного взаимодействия мономера с ОУНТ и ДУНТ.

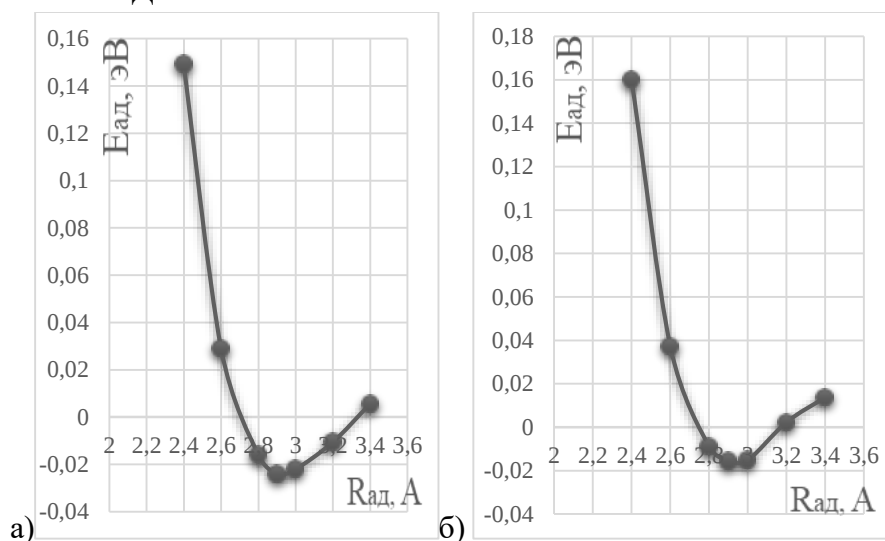


Рис. 13. Профили поверхности потенциальной энергии процесса взаимодействия структурной единицы полимера ПВС с: а) ОУНТ; б) ДУНТ

Далее в структуре фрагмента полимера поливинилового спирта, состоящего из 18 структурных единиц ($[C_2H_4O]_n$, где $n=18$), основываясь на предыдущем исследовании анализа карты электростатического потенциала, в качестве наиболее активного центра, способного обеспечить стабильную связь исследуемого фрагмента с поверхностью нанотрубок, был выбран атом кислорода. Процесс взаимодействия фрагмента ПВС с УНТ моделировался пошаговым приближением фрагмента к выбранному атому углерода нанотрубки перпендикулярно к поверхности УНТ. На рисунке 14 представлен пример приближения ПВС к двуслойной УНТ.

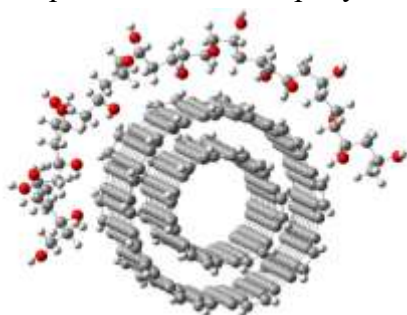


Рис. 14. Модель взаимодействия фрагмента поливинилового спирта $[C_2H_4O]_{18}$ и двуслойной УНТ

В результате выполненных расчетов были получены значения энергии систем на каждом шаге, позволившие построить кривые зависимости энергии взаимодействия от расстояния для систем « $[C_2H_4O]_{18}$ – ОУНТ» и « $[C_2H_4O]_{18}$ – ДУНТ» (рис. 20). Установлено, что каждая кривая имеет минимум, соответствующий взаимодействию на определённых расстояниях. Значения $E_{ад}$ и соответствующие расстояния свидетельствуют о факте физического взаимодействия (адсорбции) фрагмента полимера ПВС с кластером УНТ (табл. 6): 1) значение энергии при взаимодействии комплекса « $[C_2H_4O]_{18}$ – ОУНТ» с использованием активного центра атома кислорода оказалось равным 0,36 эВ, расстояние адсорбции $R_{ад} = 2,8 \text{ Å}$; 2) значение энергии при взаимодействии комплекса « $[C_2H_4O]_{18}$ – ДУНТ» с использованием активного центра атома кислорода оказалось равным 0,33 эВ, расстояние адсорбции $R_{ад} = 2,9 \text{ Å}$.

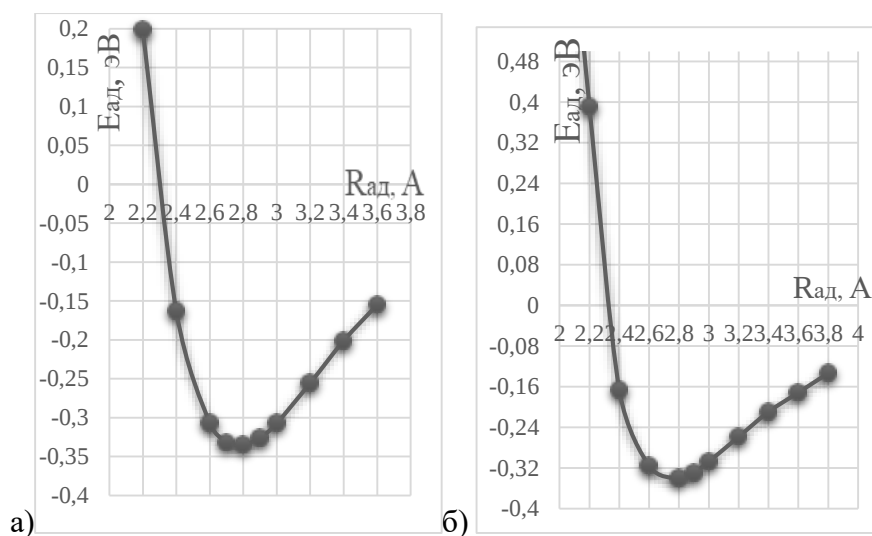


Рис. 20. Профили поверхности потенциальной энергии процесса взаимодействия фрагмента поливинилового спирта $[C_2H_4O]_{18}$ с: а) ОУНТ; б) ДУНТ

Итак, установленный факт взаимодействия фрагмента полимера ПВС с поверхностью одно- и двуслойных углеродных нанотрубок типа объясняет механизм создания композитного полимерного материала на основе поливинилового спирта, армированного нанотрубками, при физическом взаимодействии полимера с УНТ, приводящем к созданию стабильных комплексов. Причем взаимодействие с однослойными УНТ энергетически выгоднее.

В п. 3.3.3 представлены теоретические исследования возможности получения биосовместимых проводящих композитных материалов на основе поливинилового спирта, поливинилпирролидона (ПВС + ПВП) и углеродных нанотрубок путем моделирования комплексов ПВС-УНТ и ПВП-УНТ.

В работе Гёкмеше и др. были получены волокна ПВС/ПВП с 5% хитозана, которые могли бы быть использованы в качестве перевязочного материала в медицине. Нами предложено наполнение такого полимера углеродными нанотрубками, что может привести к созданию нового композита, который может получить более широкое распространение, в том числе для создания проводящих медицинских материалов. Как было теоретически доказано (п. 3.3.2), ПВС может образовывать стабильный комплекс с УНТ. Для доказательства возможности создания комплекса «ПВП – УНТ» нами смоделирована такая система и выполнены теоретические расчеты взаимодействия фрагмента ПВП, содержащего 21 структурную единицу, и однослойных УНТ. Аналогично предыдущим исследованиям построена энергетическая кривая и найдено расстояние, где энергия взаимодействия минимальна: $E_{ад} = -0,02$ эВ, $R_{ад} = 4,0$ Å (рис. 21). Данный процесс соответствует физической адсорбции.

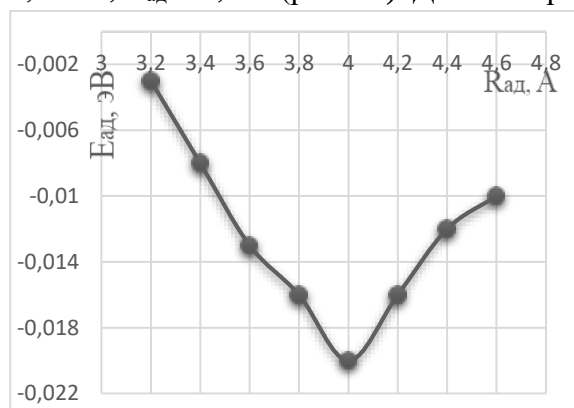


Рис.21. Профиль поверхности потенциальной энергии процесса взаимодействия фрагмента ПВП и УНТ (6, 6).

Далее исследовано влияние слойности УНТ на адсорбционное взаимодействие комплекса «ПВП - УНТ». Механизм создания модели идентичен механизму, описанному ранее. Построены энергетические кривые, описывающие процесс адсорбционного взаимодействия

фрагмента ПВП $[C_6H_9NO]_{15}$ с однослойной УНТ типа (9,9) и двуслойной УНТ с внутренней трубкой типа (6,6) и внешней – типа (9,9) (рис.22). Анализ кривых установил, что взаимодействие фрагмента полимера ПВП с одно- или двуслойными УНТ с энергетической точки зрения не имеет предпочтений: значение энергии адсорбции фрагмента на поверхности однослойной УНТ составило 0,27 эВ, на поверхности двуслойной УНТ – 0,28 эВ. Оба взаимодействия реализуются на расстоянии 3,0 Å, что соответствует случаю физической адсорбции. Таким образом, можно заключить, что для создания композита «ПВП – УНТ» непринципиально, сколько слоев содержит углеродная нанотрубка.

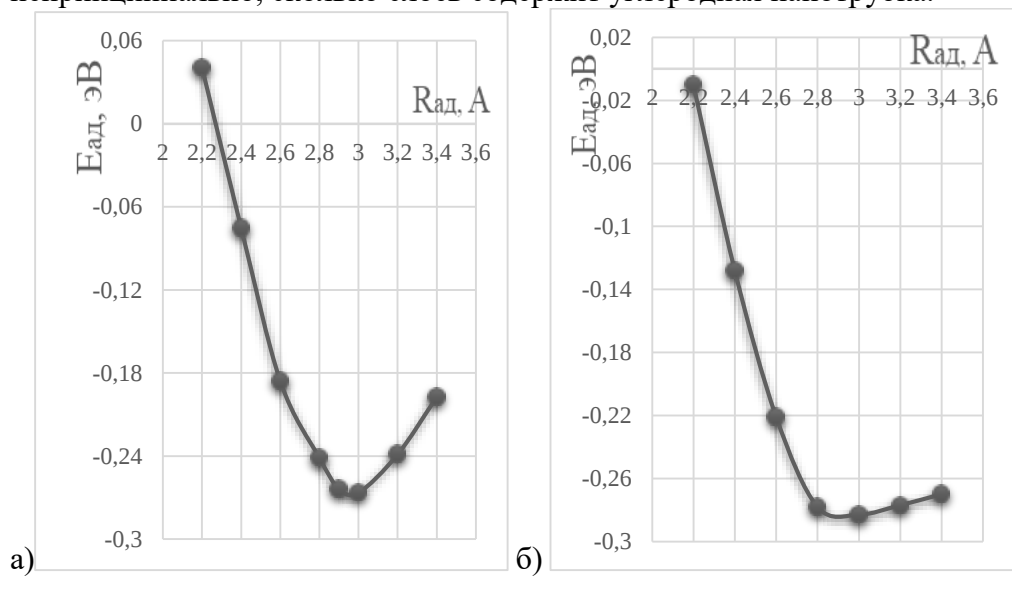


Рис. 22.
Профили
поверхности
потенциальной
энергии
процесса
взаимодействия
фрагмента ПВП
с: а) ОУНТ; б)
ДУНТ

В п. 3.3.4 выполнен анализ электронно-энергетического строения комплексов, образованных одно-/двуслойными УНТ с фрагментом поливинилового спирта $[C_2H_4O]_{18}$ и одно-/двуслойными УНТ с фрагментом поливинилпирролидона $[C_6H_9NO]_{15}$. Анализ ширины запрещенной щели ΔE_g комплексов, определяемой как разность энергий верхней заполненной $E_{ВЗМО}$ и нижней вакантной $E_{НВМО}$ орбиталей, обнаружил, что системы по типу проводимости представляют собой полупроводники, причем в зависимости от слоистости УНТ величина ΔE_g : а) для комплекса « $[C_2H_4O]_{18}$ – УНТ» в случае однослойных УНТ составила 0,42 эВ, в случае двуслойных - 0,36 эВ; б) величина ΔE_g для комплекса « $[C_6H_9NO]_{15}$ – УНТ» в случае однослойных УНТ составила 0,42 эВ, в случае двуслойных УНТ - 0,36 эВ. Таким образом, введение УНТ в полимерные матрицы ПВС и ПВП, являющиеся по типу проводимости диэлектриками, приводит к появлению свойств полупроводника у полученных композитов. Визуализация одноэлектронных уровней энергии кластеров полимеров, УНТ и системы «ПВС+УНТ» и «ПВП+УНТ» представлены на рисунке 23.

Итак, полученные результаты позволяют прогнозировать возможность создания композитов на основе поливинилового спирта и поливинилпирролидона, допированных углеродными нанотрубками, которые могут быть использованы в качестве материалов приборов микро- и нанoeлектроники, обладающих свойствами узкозонных полупроводников. Так, подобные биосовместимые полимеры могут применяться для мониторинга состояния живых организмов с использованием неинвазивных методов электроэнцефалографии, электрокардиографии и сенсорики.

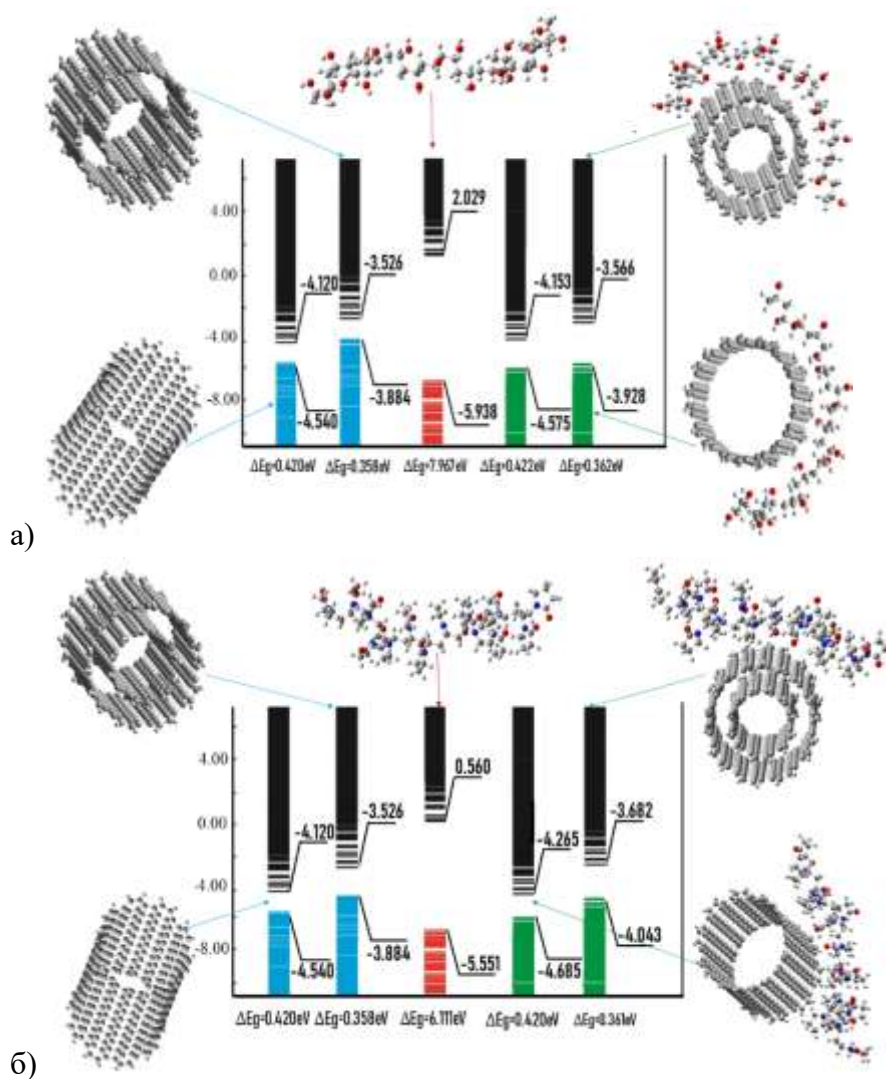


Рис. 23. Визуализация одноэлектронных энергетических спектров кластеров однослойных УНТ, двуслойных УНТ и систем: а) «УНТ + ПВС»; б) «УНТ + ПВП»

Таким образом, проведённые в рамках теории функционала плотности (*DFT*) вычислительные эксперименты системы «Полимер–УНТ» позволили установить ключевое влияние углеродных нанотрубок на электронную структуру и проводящие свойства. Результаты моделирования показывают значительное изменение энергий граничных молекулярных орбиталей (*HOMO* и *LUMO*) нанокомпозитов по сравнению с изолированным полимером. С точки зрения квантово-химического *DFT*-моделирования, данный эффект достигается благодаря перекрыванию π -электронных облаков углеродных нанотрубок с молекулярными орбиталями прилегающих мономерных звеньев полимера. Это перекрытие приводит к появлению новых, дополнительных энергетических уровней в области, которая в чистом полимере была запрещённой зоной. Это свидетельствует о существенном влиянии наночастиц на электронную структуру полимера. Кроме того, анализ распределения атомных зарядов по Малликену выявил перераспределение электронной плотности внутри структуры. Полученные результаты подтверждают факт эффективного сужения ширины запрещённой зоны, что делает возможными электронные переходы с меньшей энергией. Таким образом, появляются локализованные дефектные состояния, которые создают новые энергетические уровни между валентной и проводимой полосами и уменьшают ширину запрещённой зоны от 5-9 эВ до 0,4-0,5 эВ. Такое уменьшение запрещённой зоны физически интерпретируется как переход от состояния широкозонного диэлектрика к состоянию узкозонного полупроводника. Предполагаемый микроскопический механизм этого явления заключается в формировании эффективных проводящих путей внутри объёма полимера за счёт образования перколяционной сети из нанотрубок.

В **Главе 4** представлено описание разработанной методики получения композиционных материалов на основе ПММА, ПП и ПВХ, допированных УНТ, в зависимости от типа полимера, а также адгезива на основе ПВП, допированного УНТ.

В **п. 4.1** описано разработанное нами устройство, позволяющее наилучшим образом добиться равномерного диспергирования УНТ в полимерной матрице. Для апробации выбран полимерный материал полиметилметакрилат, который представляет собой композицию типа "порошок — жидкость", где порошок является основным компонентом, а жидкость выступает в качестве суспензионной жидкости, после добавления которой происходит процесс полимеризации при комнатной температуре.

Заявленное устройство отличается достаточной простотой изготовления, универсальностью и экономичностью. Устройство работает следующим образом:

1. Диспергирование УНТ в растворителе (например, изопропиловом спирте). Процесс осуществляется в ультразвуковой ванне с водой в течение 20 - 30 мин. при частоте воздействия 40 кГц и мощностью ультразвука 180 Вт. Необходимо следить за температурой воды, находящейся в ванне ($t < 24 - 25$ °С). Затем растворитель отгоняется, чтобы не происходила коагуляция УНТ (при испарении в жидкости не должны появляться пузыри).
2. Процесс диспергирования в ультразвуковой ванне системы «полимерный порошок - УНТ» длится 7 - 10 минут.
3. Процесс высушивания полимерного нанокompозита происходит при комнатной температуре (в пределах 18 - 25 °С), время сушки составляет 2 - 3 часа.

Опираясь на результаты теоретических исследований, доказавших возможность взаимодействия УНТ с полимером, и используя методы приготовления полимерных композитов, допированных УНТ, нами были изготовлены новые полимерные композитные материалы на основе выбранного полимера с различным содержанием УНТ (рис.24, 25).



Рис. 24. Порошкообразный ПММА до процесса полимеризации: а) без УНТ; б) с УНТ 0,05 мас.%

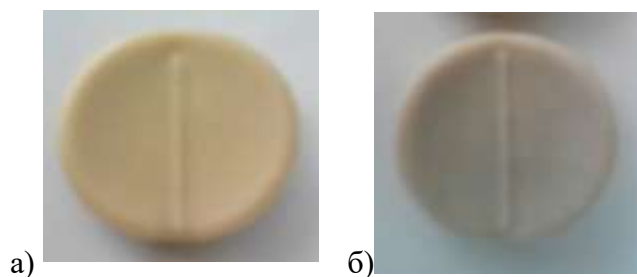


Рис. 25. Образцы полимерных материалов ПММА: а) без УНТ; б) с УНТ 0,05 мас.%

В **п. 4.2.1.** описана технология получения полимерного композитного материала на основе гранулированного полипропилена, размер гранул которого порядка 4 мм. Принцип предложенной технологии следующий:

1. Предварительно УНТ подвергались диспергированию в растворителе. Процесс осуществляется в ультразвуковой ванне (частота 40 кГц и мощность ультразвука 180 Вт) с водой в течение 20 - 30 мин. при температуре $t < 24 - 25$ °С. Затем растворитель отгоняется таким образом, чтобы не происходила коагуляция УНТ.
2. Для получения композитных материалов и обеспечения максимально равномерного смешивания ПП и УНТ использовался двухшнековый экструдер. Конфигурация с двумя шнеками осуществляет более точный контроль над замешиванием материала, позволяя производить продукцию с заданными характеристиками. После завершения процесса экструзии расплавленный материал выдавливается через формирующее устройство, где принимает форму нити.

3. Нити на основе ПП и УНТ измельчались на «Дробилке-грануляторе полимерных материалов», в результате чего получены композиционные материалы в виде гранул (рис. 26).
4. Для удаления влаги полученные гранулированные образцы и образцы сравнения (чистый полипропилен) высушивались в вакууме с помощью сушильного оборудования в течение 4 часов при температуре 80 °С.
5. Далее из гранулированных композитов «ПП – УНТ» изготавливались пластины с использованием Термопластавтомата *Siger Classic 120V*.

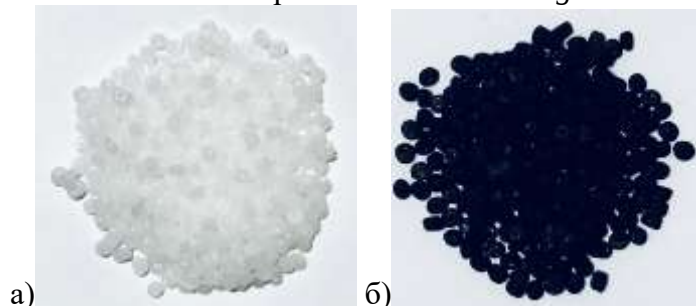


Рис. 26. Гранулированный полипропилен: а) без УНТ; б) модифицированный УНТ

В п. 4.2.2 описана технология получения образцов строительных канатов на основе композитного материала «Полипропилен - УНТ». В качестве практического приложения разработанной методики была осуществлена процедура получения строительных канатов, изготовленных из композитного материала на основе полипропилена, допированного ПП. Процесс осуществлялся по технологии, описанной в п. 4.2.1 (действия 1 - 4). После высушивания в сушильном оборудовании полученные гранулированные композитные материалы «Полипропилен - УНТ» вытягивались в строительные канаты с помощью одношнекового экструдера. На рисунке 27 представлен строительный канат на основе композитного материала «ПП - УНТ» в момент вытягивания и охлаждения в ванне с холодной водой.



Рис. 27. Строительный канат из композитного материала «Полипропилен-УНТ»

В п. 4.2.3. описана технология получения полимерного композитного материала на основе полимера поливинилового спирта. Процесс получения композитной пленки включает следующие последовательные стадии:

1. Навеску многослойных УНТ помещали в сосуд, содержащий изопропиловый спирт, и подвергали ультразвуковой обработке при следующих параметрах: частота – 40 кГц, мощность – 180 Вт, продолжительность – от 20 до 30 минут. В ходе обработки температура воды в ультразвуковой ванне поддерживалась на уровне не выше 24–25 °С.
2. К диспергированным УНТ добавляли ПВС (25% от общего объема) и доливали воду, чтобы достичь необходимой концентрации раствора. Полученную смесь оставляли на 1-2 часа для набухания ПВС.
3. Процесс диспергирования УНТ в полимерной матрице проводили в ультразвуковой ванне (частота 40 кГц и мощность ультразвука 180 Вт) в течение 15 минут, но уже при температуре $t \sim 50^{\circ}\text{C}$.
4. Смесь прогревали ($t \sim 80-90^{\circ}\text{C}$) до полного растворения поливинилового спирта, постоянно перемешивая, для избегания образования комков.

5. Полученная суспензия наносилась на подложку и оставлялась для высыхания. После полного высыхания и охлаждения образуется пленка из композитного материала на основе ПВС и УНТ (рис. 28).

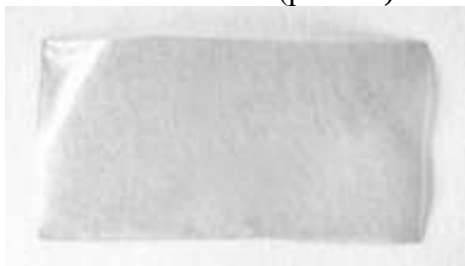


Рис. 28. Полимерная пленка на основе поливинилового спирта и УНТ

В п. 4.2.4 представлен способ получения адгезионного клея для 3D печати на основе поливинилпирролидона путем допирования многослойными углеродными нанотрубками. УНТ выступают в роли универсального адгезионного промотора за счет образования на наноуровне регулярной структуры, обеспечивающей механическое зацепление с полимерной матрицей. Базовым компонентом разработанного адгезива выбран поливинилпирролидон (ПВП, К-90) – биосовместимый, термически стабильный полярный полимер, обладающий хорошей пленкообразующей способностью и совместимостью с широким спектром термопластичных материалов, используемых в *FDM*-печати. УНТ выступают в роли универсального адгезионного промотора за счет образования на наноуровне регулярной структуры, обеспечивающей механическое зацепление с полимерной матрицей. В исследовании использовались углеродные нанотрубки многослойного типа при чистоте не ниже 95 %, производства ООО «НаноТехЦентр» (г. Тамбов). В качестве растворителя нами применялся изопропиловый спирт (ч.д.а.), обладающий по сравнению с водой более низкой температурой кипения и лучшей смачивающей способностью по отношению к полимерным поверхностям, что обеспечивает быстрое испарение и формирование равномерного тонкого слоя клея на столе 3D-принтера.

Для приготовления заявляемого адгезивного состава используют следующее технологическое оснащение: весы лабораторные высокоточные (класс точности не ниже 0,001 г); ультразвуковая ванна мощностью 180 Вт с рабочей частотой 40 кГц.

Процесс получения адгезива включает следующие последовательные стадии:

- стадия диспергирования УНТ. Навеску многослойных углеродных нанотрубок в количестве 0,04 - 0,12 мас.% помещали в сосуд, содержащий изопропиловый спирт, и подвергали ультразвуковой обработке при следующих параметрах: частота ультразвукового воздействия – 40 кГц, электрическая мощность – 180 Вт, продолжительность обработки – от 20 до 30 минут. В ходе обработки температура воды в ультразвуковой ванне поддерживалась на уровне не выше 24–25 °С.

- стадия введения стабилизатора и гомогенизация. В полученную суспензию вводили поливинилпирролидон в концентрации 0,6 мас.%. Смесь подвергали повторному ультразвуковому воздействию (частота 40 кГц, мощность 180 Вт) в течение 10–15 минут, после чего выдерживали при температуре 20–25 °С в интервале от 30 до 60 минут для обеспечения полного растворения поливинилпирролидона. Контроль завершения процесса растворения осуществляли визуально, а также по достижении стабилизации вязкостных характеристик системы. На рисунке 29 представлен образец адгезионного клея с содержанием УНТ 0,12%масс.



Рис. 29. Адгезив на основе поливинилпирролидона с содержанием УНТ 0,12%масс.

Таким образом, разработан и экспериментально апробирован метод получения композиционных полимерных материалов на основе полиметилметакрилата, полипропилена, композитной пленки на основе поливинилового спирта и адгезива на основе поливинилпирролидона, допированных углеродными нанотрубками. Во всех случаях происходит предварительное диспергирование УНТ в заранее выбранном растворителе с помощью ультразвуковой ванны. Технологическая схема для каждого типа полимера разработана с учетом его вида и условий полимеризации, что потребовало применения различных методов смешения: суспензионной жидкости при комнатной температуре (для ПММА), двухшнекового экструдера с последующей грануляцией и формованием образцов на термопластавтомате (для ПП), механического смешения при нагревании до 90–95 °С (для ПВХ) и ультразвуковой обработки в среде изопропилового спирта при комнатной температуре (для ПВП). Во всех случаях ключевым этапом являлось предварительное диспергирование УНТ в выбранном растворителе с использованием ультразвуковой ванны с целью достижения гомогенного распределения наполнителя в полимерной матрице. Разработанная методика получения композиционных материалов на основе исследуемых полимеров, допированных углеродными нанотрубками, значительно расширяет сферу использования их в качестве материалов с усовершенствованными физико-механическими характеристиками, в том числе в области полупроводниковой электронной техники.

Глава 5 содержит экспериментальные исследования основных физико-механических характеристик, а также проводящих свойств, полученных композиционных полимерных материалов на основе ПММА, ПП, ПВХ и ПВП, допированных углеродными нанотрубками.

В п. 5.1. представлены экспериментальные измерения некоторых наиболее значимых физико-механических характеристик нанокомпозита на основе полиметилметакрилата, допированного УНТ. В качестве модифицирующей добавки для создания композитного полимерного материала, обладающего улучшенными эксплуатационными характеристиками, были использованы многослойные углеродные нанотрубки производства ООО «ТАУНИТ» (г. Тамбов), которые вводились в полимерную матрицу с применением технологии, описанной в п. 4.1. Была подготовлена серия образцов (размерами 15x10x5 мм) с различным процентным содержанием УНТ (от 0,01 до 0,05 мас.% от общей массы полимерного порошка) и образец сравнения без УНТ (0 мас. %) - базовый образец. Пример образцов представлен на рисунке 30.

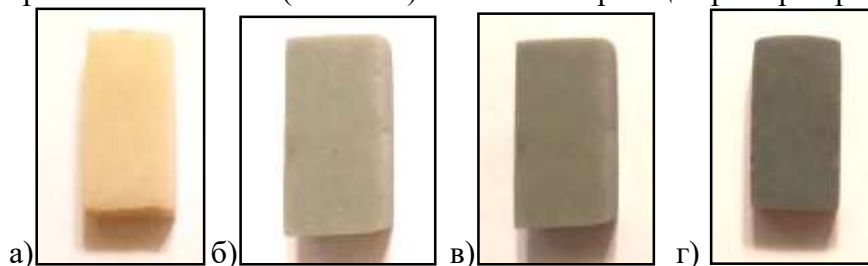


Рис. 30. Образцы ПММА с различным процентным содержанием УНТ: а) без УНТ; б) 0,01 мас.% УНТ; в) 0,03 мас.% УНТ; г) 0,05 мас.% УНТ

В п. 5.1.1 приготовленные образцы ПММА с различным процентным содержанием УНТ 0,01 мас.%, 0,03 мас.% и 0,05 мас.% и без УНТ были подвергнуты испытаниям для определения некоторых наиболее значимых физико-механических характеристик.

Во-первых, приготовленные образцы были подвергнуты испытанию на твердость по методу Роквелла с помощью твердомера ТКМ-14. Измерения твердости проводятся вдавливанием алмазного индентора при условной нагрузке 45 кгс/мм² в нескольких местах пленки композитного полимерного образца (не менее 7-10 уколов на каждом образце по всей поверхности) (табл.6).

Содержание УНТ в полимерном материале, %	0	0,01	0,03	0,05
$HRC \pm \sigma$,	39 $\pm$ 4	44 $\pm$ 2	52 $\pm$ 4	68 $\pm$ 2

Табл. 6. Значения твердости (HRC) композитных образцов на основе ПММА с различным процентным содержанием УНТ, σ – среднее квадратичное отклонение

На рисунке 31 представлена графическая зависимость твердости полученных образцов от процентного содержания УНТ в них.

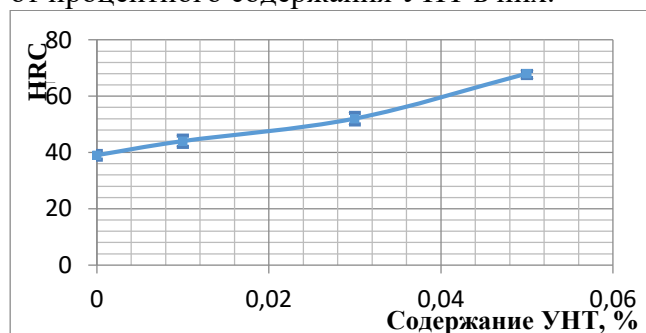


Рис.31. Зависимость твердости HRC образцов ПММА от процентного содержания УНТ в них

Далее была измерена предельно допустимая нагрузка, т.е. определена разрушающая нагрузка приготовленных образцов с разным процентным содержанием УНТ и образца без них. Измерения проводились с использованием универсальной испытательной машины РЭМ-50-1. Полученные значения приведены в таблице 7.

Содержание УНТ в полимерном материале, %	0	0,01	0,03	0,05
Максимально допустимая нагрузка F , Н	62,15	64,83	69,20	73,48
Разрушающее напряжение при сжатии $\sigma_{ср}$, МПа	0,041	0,043	0,046	0,049

Табл. 7. Значения максимально допустимой нагрузки и разрушающего напряжения композитных образцов на основе ПММА с разным процентным содержанием УНТ

На рисунках 32 и 33 представлены следующие графические зависимости: максимально допустимая нагрузка от процентного содержания УНТ и разрушающее напряжение от процентного содержания УНТ.

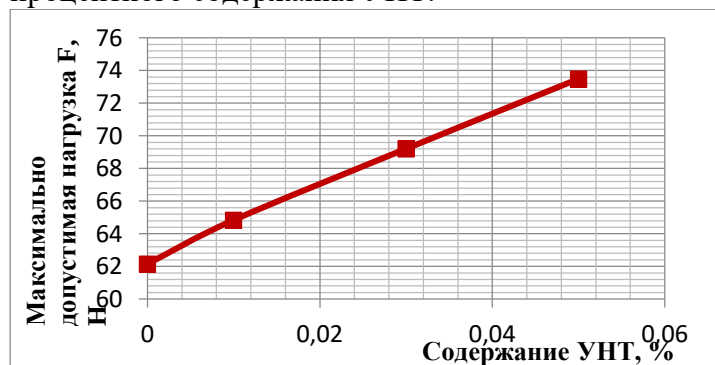


Рис. 32. Зависимость максимально допустимой нагрузки образцов композиционного материала на основе ПММА, армированного УНТ, взятыми в различном процентном содержании

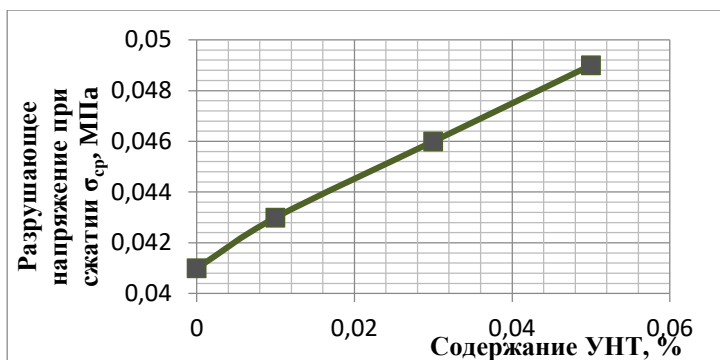


Рис. 33. Зависимость разрушающего напряжения образцов композиционного материала на основе ПММА, армированного УНТ, взятыми в различном процентном содержании

Анализ результатов испытаний показал, что введение многослойных углеродных нанотрубок в объем полимерной матрицы в количестве 0,05 мас.% обеспечивает существенное улучшение эксплуатационных свойств полимерного материала без критического ухудшения его цветовой характеристики.

В п. 5.1.2 нами экспериментально определена ширина запрещенной зоны исследуемого нанокompозитного материала с помощью использованием кривой зависимости температуры от напряжения при постоянном токе. Температурная зависимость проводимости полупроводников приближенно описывается экспоненциальной функцией: $\sigma(T) \sim \sigma_0 e^{-\frac{\Delta E_g}{2kT}}$ (1) (σ_0 – константа, не зависящая от температуры и характерная для конкретного полупроводника, ΔE_g – ширина запрещенной щели, k – постоянная Больцмана, T – температура). Переходя к значениям сопротивления и учитывая, что $\sigma = 1/\rho$, где ρ – удельное сопротивление образца, получаем: $\rho = \rho_0 e^{\frac{\Delta E_g}{2kT}}$ (2). Тогда сопротивление R ($R = \rho \frac{l}{S}$) может быть представлено в виде: $R = R_0 e^{\frac{\Delta E_g}{2kT}}$. И, соответственно, $\ln R = \ln R_0 + \frac{\Delta E_g}{2kT}$.

Приготовленные образцы нагревали с помощью термостата, представляющего собой узкую и длинную электропечь. Были зафиксированы сопротивления при некоторых значениях температур в интервале от 20 °С до 82 °С (табл. 8). Сопротивление измерялось с помощью цифрового измерителя LCR параметров. На рисунке 34 представлен график зависимости сопротивления от температуры. Полученные результаты подтверждают зависимость сопротивления от температуры, характерную для полупроводниковых материалов. На рисунке 35 представлено графическое изображение экспериментальных точек зависимости $\ln R(1/T)$.

	T, °K	1/T	R, Ом	lnR
1	280	$3,57 \cdot 10^{-3}$	2965	12,755
2	293	$3,41 \cdot 10^{-3}$	2525	7,834
3	320	$3,11 \cdot 10^{-3}$	1048	6,955
4	340	$2,94 \cdot 10^{-3}$	610	6,420
5	353	$2,83 \cdot 10^{-3}$	575	6,354

Табл. 8. Значения сопротивления образца композита на основе ПММА, допированного 0,05 мас.% УНТ, при различных температурах

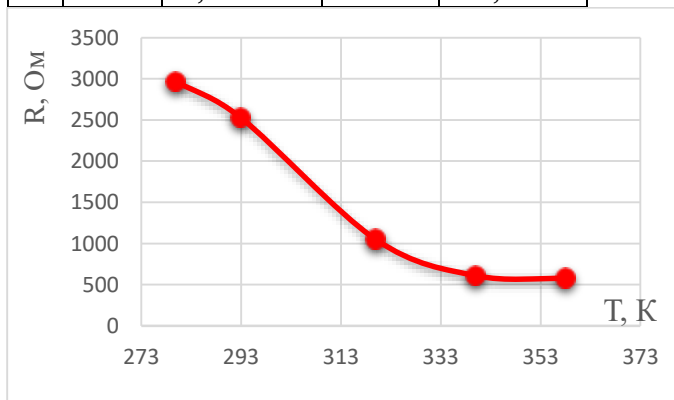


Рис. 34. График зависимости сопротивления образца композита на основе ПММА, допированного 0,05 мас.% УНТ, от температуры

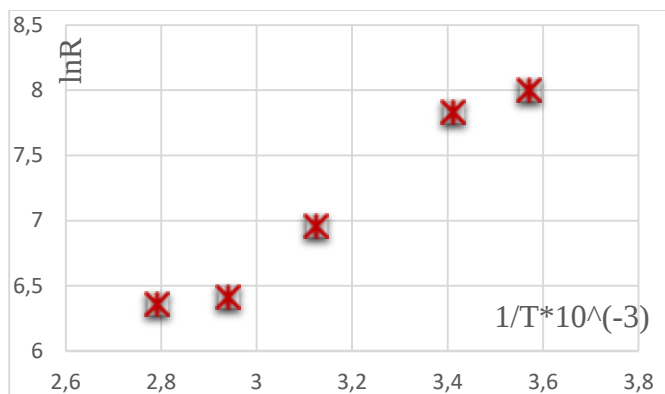


Рис. 35. График зависимости прологарифмированного значения сопротивления образца композита на основе ПММА, допированного 0,05 мас.% УНТ, от обратной температуры

Для повышения точности расчетов был применен метод наименьших квадратов, который основан на минимизации суммы квадратов отклонений между исходными данными и прямой линией, наиболее близкой к этим данным. По экспериментальным значениям получена линейная функция вида $y = a + bx$, которая наилучшим образом аппроксимирует экспериментальные данные. Значения параметров a и b были найдены по формулам:

$$\begin{cases} a \cdot \sum_{i=1}^n x_i^2 + b \sum_{i=1}^n x_i = \sum_{i=1}^n x_i \cdot y_i \\ a \sum_{i=1}^n x_i + b \cdot n = \sum_{i=1}^n y_i \end{cases}, \quad (3)$$

где n – число измерений (в нашем случае $n=5$); x_i – экспериментальные значения $1/T$; y_i – экспериментальные значения $\ln(R)$.

Используя экспериментальные данные, определена линейная функция, которая имеет вид $y = 2,374x + 0,416$. На рисунке 36 представлена сглаживающая прямая зависимости прологарифмированного значения сопротивления от обратной температуры.

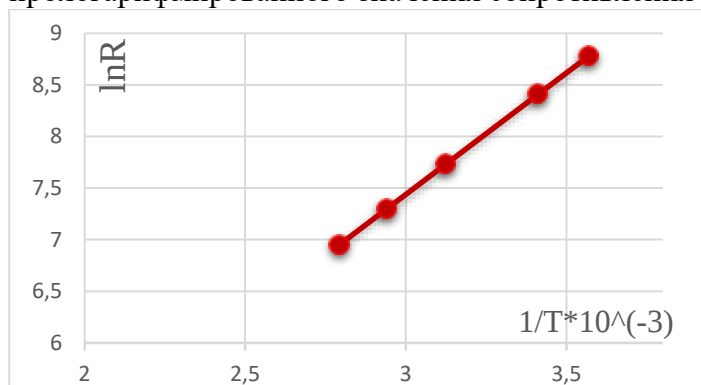


Рис. 36. Сглаживающая прямая зависимости прологарифмированного значения сопротивления от обратной температуры

Следовательно, ширина запрещенной зоны определяется как $\Delta E_g = 2k \cdot \text{tg} \alpha$, где $\text{tg} \alpha$ – тангенс угла наклона зависимости $\ln R = f(1/T)$. Так была экспериментально установлена ширина запрещенной зоны, которая составила $\sim 0,406$ эВ.

Полученные нами ранее теоретически значения ширины запрещенной щели $\Delta E_g = 0,421$ эВ согласуются с данными экспериментальных измерений $\Delta E_{g-\text{эксп}} = 0,406$ эВ, что подтверждает возможность создания стабильного комплекса «ПММА-УНТ», обладающего свойствами узкозонного полупроводника.

Итак, установлено, что полиметилметакрилат, модифицированный УНТ, существенно превосходит полимер ПММА без добавления углеродных нанотрубок по исследованным механическим характеристикам. Введение углеродных нанотрубок в количестве 0,2% масс. в матрицу полипропилена приводит к возникновению полупроводящего состояния композита по сравнению с диэлектрическим ПММА.

В п. 5.2 проведены экспериментальные исследования физико-механических характеристик исследуемых образцов композитного материала на основе полипропилена и углеродных нанотрубок. Выполнены экспериментальные исследования прочностных свойств образцов «ПП – УНТ», изготовленных в соответствии с ГОСТ 25.601-80 (описано в п. 5.2.1), и полимерных канатов из полипропилена (описано в п. 5.2.2).

В п. 5.2.1 проведены экспериментальные исследования прочностных свойств образцов, полученных согласно методике, описанной в п. 4.2. Образцы вырезаны с помощью лазера в соответствии с ГОСТ 25.601-80 (рис. 37) и подвергнуты испытанию на растяжение. Исследование проводилось на универсальной разрывной электромеханической машине РЭМ-50-1. Основные условия проведения испытания: рабочая скорость перемещения подвижной траверсы - 25 мм/мин, предел относительной погрешности поддержания скорости нагружения прибора $\pm 1\%$, предел допускаемой относительной погрешности перемещения $\pm 1\%$, испытание длится до разрушения образца с начальным значением нагрузки, прикладываемой к образцу – 0,1Н. Максимальная нагрузка установки 50 кН.



Рис. 37. Образцы из полипропилена с различным процентным содержанием УНТ

Для испытания использовались 10 образцов с различным процентным содержанием УНТ. В ходе исследования получены значения максимально допустимой нагрузки и коэффициента пластической деформации. Полученные усредненные результаты представлены в таблице 9.

№	Содержание УНТ, масс. %	Максимальная допустимая нагрузка F, кН	Коэффициент пластической деформации A, %	Предел прочности при растяжении, кН/мм ²
1	0	0,833	9,81	0,0416
2	0,1	0,853	12,08	0,0425
3	0,2	0,881	16,90	0,0441

Табл. 9. Результаты испытаний композитов «ПП+УНТ» и образца сравнения ПП

Таким образом, установлено, что введение УНТ в микроколичествах приводит увеличению прочностных свойств полимерного материала на основе полипропилена.

П. 5.2.2. Для оценки перспектив промышленного применения, разработанных нанокompозитов на основе полипропилена и углеродных нанотрубок были проведены испытания натуральных образцов канатной продукции. Объектами исследования служили полимерные сердечники канатов, изготовленные на производственной площадке АО «Северсталь канаты» (г. Волгоград). Диаметр сердечника канатов составляет 6,0 мм, диаметр самого каната (сердечника с полимерным покрытием) – 8,3 мм. Для исследования приготовлена серия образцов нанокompозитного полимерного материала, допированного углеродными нанотрубками в количестве от 0,1% и 0,2 мас.%, а также образец сравнения – полимерный материал ПП без УНТ. Длина каждого образца составляла 15 см. Для проведения исследований использовались условия, описанные в п. 5.2.1. В таблице 10 представлены результаты испытаний по определению предельно допустимой нагрузки для полимерного материала без УНТ и полимерного нанокompозитного материала с оптимальным содержанием УНТ. График зависимости максимально допустимой нагрузки композитных образцов на основе ПП с разным процентным содержанием УНТ представлен на рисунке 38. Фото образцов до и после испытаний приведены на рисунке 39.

Образец, №	Содержание образцов	Максимальная допустимая нагрузка F, кН
1	ПП без УНТ	3,495
2	ПП + УНТ (0,1 мас. %)	3,525
3	ПП + УНТ (0,2 мас. %)	4,437

Табл. 10. Значения максимальной допустимой нагрузки образцов с различным содержанием углеродных нанотрубок

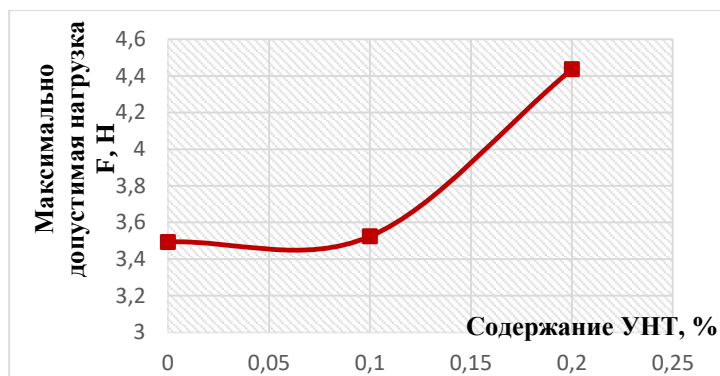


Рис. 38. Зависимость максимально допустимой нагрузки композитных образцов на основе ПП от процентного содержания УНТ в них

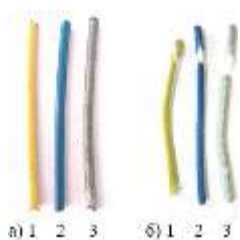


Рис. 39. Опытные образцы композита с оптимальным содержанием УНТ и без УНТ: а) до испытания; б) после испытания на разрыв; 1 – образец с содержанием УНТ 0,1 %, 2 – 0,2 %, 3 – образец без УНТ

Анализ полученных данных показывает, что введение УНТ в количестве 0,1 мас. % приводит к незначительному увеличению разрушающей нагрузки (примерно на 1% по сравнению с контролем). При повышении концентрации нанонаполнителя до 0,2 мас. % наблюдается существенный прирост прочности – на 27 % относительно немодифицированного полипропилена. Это свидетельствует о наличии порогового эффекта армирования, при котором достижение определенной концентрации УНТ обеспечивает формирование эффективной сетки наполнителя в полимерной матрице.

В п. 5.3 проведены экспериментальные исследования физико-механических характеристик полученных пленок на основе поливинилового спирта и углеродных нанотрубок. Выполнены экспериментальные исследования прочностных свойств пленок «ПВС – УНТ» и образцов сравнения - пленок на основе ПВС без УНТ.

Нами приготовлены образцы пленочных материалов с содержанием УНТ 0,03% и 0,05% масс., а также эталонный образец пленки на основе ПВС без УНТ (рис. 40).

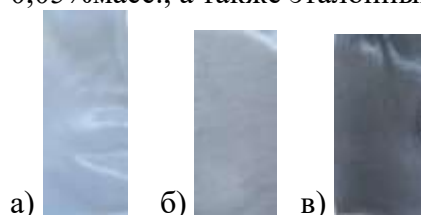
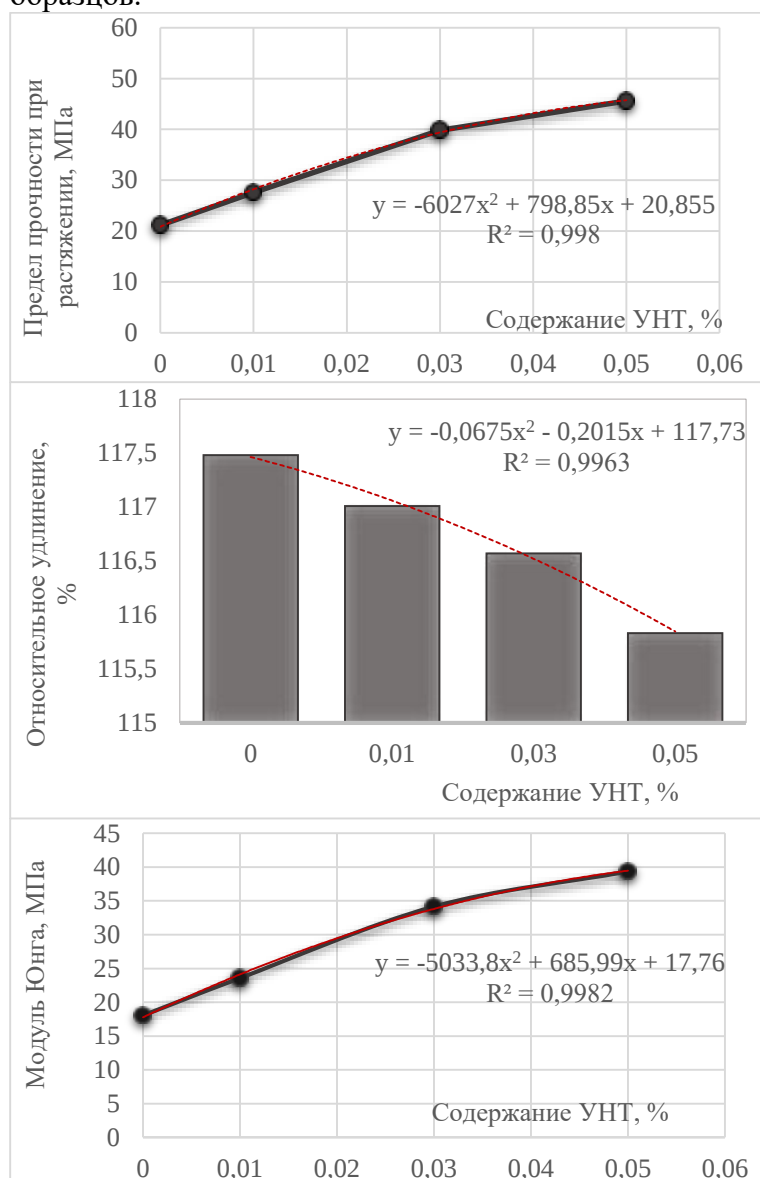


Рисунок 40. Полимерные пленки на основе поливинилового спирта: а) без УНТ; б) УНТ 0,03% масс.; в) УНТ 0,05% масс.

Исследования проводились с помощью разрывной электромеханической машины РЭМ-50 при скорости раздвижения зажимов, предусмотренной в нормативно-технической документации на материал - 100мм/мин. При испытании измеряли нагрузку и удлинение образцов, содержащих УНТ 0,03%, 0,05% и образца без УНТ.

На рисунке 41 приведена зависимость предела прочности при растяжении от концентрации УНТ в полимерной матрице. Установлено, что введение нанотрубок в исследованном диапазоне концентраций обеспечивает возрастание предела прочности более чем в два раза по сравнению с чистой полимерной пленкой, не содержащей УНТ. Деформационные свойства композитов охарактеризованы величиной относительного удлинения при разрыве, зависимость которого от содержания УНТ представлена на рисунке 42. Для количественной оценки жесткости композитов рассчитан модуль упругости при растяжении (модуль Юнга), значения которого демонстрируют выраженную зависимость от степени наполнения композита (рис. 43). В таблице 11 представлены начальное поперечное сечение A_0 , значение максимальной приложенной силы и вычислена прочность при растяжении.

За результат испытания принято среднее арифметическое пяти испытаний каждого из видов образцов.



Содержание УНТ, % масс.	Площадь поперечн. сечения A_0 , мм ²	Макс.допустимая нагрузка F_{max} , кН	Прочность при растяж. σ , МПа	Относитель. удлинение, %	Модуль Юнга E , МПа
0	5,00	0,106	21,20	117,48	18,04
0,01	5,40	0,149	27,59	117,01	23,58
0,03	5,80	0,231	39,83	116,57	34,17
0,05	5,00	0,228	45,60	115,83	39,37

Табл.11. Результаты испытания на растяжения пленок на основе ПВС, допированных УНТ

Анализ полученных данных показал, что пленочные композиты на основе поливинилового спирта, модифицированного углеродными нанотрубками, по комплексу исследованных прочностных характеристик значительно превосходят немодифицированный полимер. Установлено, что предел прочности при растяжении возрастает более чем в 2 раза, модуль Юнга увеличивается с 18,04 до 39,37 МПа, тогда как относительное удлинение при разрыве остается практически неизменным (снижение со 117 до 116 %). Полученные результаты свидетельствуют об эффективном армировании полимерной матрицы нанотрубками, не сопровождающемся потерей эластичности. Высокая достоверность аппроксимации экспериментальных данных ($R^2=0,99$) подтверждает статистическую значимость установленных закономерностей.

В п.5.4. представлены исследования адгезионных свойств клеев для 3Д печати на основе ПВП, допированных углеродными нанотрубками. В качестве тестовых объектов использовали полые кубы размером 250×250×250 мм (длина × ширина × высота), изготовленные из чистого нейлона. Для фиксации образцов на платформе использовали адгезив (клей) с варьируемым массовым содержанием углеродных нанотрубок (УНТ) в диапазоне от 0,04 до 0,12 мас.%. Образцы получены с помощью 3D-принтера *Bambu Lab A1 (EU)*. В процессе трёхмерной печати фиксировали высоту, на которой происходило отслоение или отрыв образца от платформы, а также визуальные изменения геометрии (деформацию граней куба). Полученные результаты представлены в таблице 12.

УНТ, % масс.	Первый слой	Изменение формы	Отрыв
0	отслоение	значительное искривление углов	2мм
0,04	отсутствие отслоения	искривление углов	11мм
0,08	отсутствие отслоения	незначительное искривление углов	17мм
0,12	отсутствие отслоения	искривления углов практически не наблюдается	25 мм

Табл. 12. Зависимость высоты отслоения и деформации граней полого нейлонового куба от масс. содержания УНТ в используемом адгезионном клее.

На рисунке 44 представлены образцы деталей, полученных при использовании адгезионного клея с различным процентным содержанием УНТ и образец без них.

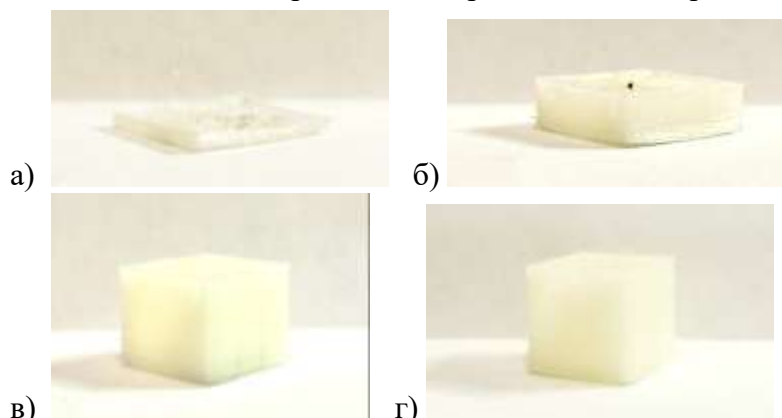


Рис. 44. Тестовые образцы пустотелого куба с использованием адгезива, содержащего УНТ: а) 0%масс.; б) 0,04%масс.; в) 0,08%масс.; г) 0,12%масс..

В рамках экспериментальной части работы проведено сравнительное тестирование трёх составов: 1) Состав А: заявляемый адгезив (МУНТ 0,12 % + ПВП 0,6 % + ИПС остальное); 2) Состав В (прототип): клей ПВП + ИПС + отдушка + активатор; 3) Состав С (аналог): клей-карандаш, нанесённый на горячий стол.

Методика эксперимента полностью воспроизводила условия предшествующего исследования. Тестовые образцы в виде полого куба габаритами 250×250×250 мм изготавливали методами *FDM*-печати на принтере открытого типа (без термостатированной камеры). В качестве расходного материала использовали белый нейлон производства «ФиламетМ»; тип покрытия рабочей платформы — *PEI*. Результаты сравнительных испытаний приведены в таблице 13.

В ходе испытаний установлено, что применение заявляемого состава А для печати нейлоновых моделей на открытом принтере обеспечивает полное отсутствие деформационных эффектов (отслоения от платформы и коробления — варпинга) на всех этапах печати, локализацию разрушения при трёхточечном изгибе исключительно по телу модели, без расслоения по межслойной границе (свидетельствует о высокой адгезионной прочности соединения слоёв), а также автономное отделение готового изделия от *PEI*-поверхности в процессе естественного охлаждения до температурного интервала 25–30 °С без остаточных загрязнений на подложке.

Параметр	Состав А	Состав В	Состав С
Варпинг / отслоение первого слоя	Отсутствует	Значительный	Значительный при $T_{\text{стола}} > 65\text{ }^{\circ}\text{C}$
Самопроизвольное отделение модели при охлаждении	Да (25–30 $^{\circ}\text{C}$)	Частично	Нет
Искривление углов	Незначительное	Значительное	Значительное
Пригодность для нейлона PA12 на принтере без камеры	Да	Нет	Нет
Загрязнение поверхности PEI после снятия	Отсутствует	Отсутствует	Выраженное (требуется мытьё стола)

Табл. 13.
Сравнительный анализ исследуемого адгезива с аналогами

Таким образом, предложенный состав позволяет использовать нейлоновые филаменты даже на принтерах без подогреваемой камеры при сравнительно низкой (для нейлона) температуре стола 70 $^{\circ}\text{C}$, что не достигается при применении известных адгезивов. Применение УНТ в качестве функциональной добавки в адгезивы для 3D-печати представляет собой перспективный метод контроля адгезионного взаимодействия в системе «модель — платформа». В долгосрочной перспективе это обеспечит технологическую возможность бездефектного выращивания объектов со сложной пространственной конфигурацией (в том числе с нависающими элементами) и позволит преодолеть ограничения, связанные с низкой адгезионной способностью ряда высокоэффективных полимерных материалов (PEEK, PEI, PPSU и др.), что расширяет область применения FDM/FFF-печати в аэрокосмической, медицинской и автомобильной промышленности.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

В процессе выполнения диссертационной работы в соответствии с поставленной целью были получены следующие основные результаты и сделаны выводы:

1. В рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием функционала B3LYP и базисного набора 3-21G построены модели фрагментов полимеров (ПММА, ПП, ПВХ, ПВП) и одно-/двуслойных УНТ различных типов и диаметров. Установлено, что механизм формирования стабильных комплексов «полимер–УНТ» определяется сорбционным взаимодействием мономерных звеньев и фрагментов полимеров с поверхностью нанотрубок; наиболее эффективными реакционными центрами во всех случаях являются атомы кислорода, а дополнительная стабилизация достигается за счёт кулоновского взаимодействия, возникающего вследствие перераспределения электронной плотности с образованием положительного заряда на атомах углерода нанотрубки и отрицательного — на атомах кислорода полимера.
2. Экспериментально подтверждено, что введение УНТ в диэлектрические полимерные матрицы приводит к уменьшению ширины запрещённой зоны (ΔE_g) и появлению дополнительных энергетических уровней в ней, что соответствует переходу от состояния широкозонного диэлектрика к узкозонному полупроводнику. Для системы «ПММА–УНТ» ширина запрещённой зоны, определённая экспериментально (0,406 эВ), хорошо согласуется с расчётным значением (0,421 эВ), что подтверждает адекватность квантово-химического моделирования и возможность прогнозирования электрофизических свойств нанокомпозитов на основе расчётных данных.
3. Разработан и апробирован способ получения композиционных материалов на основе ПММА, ПП, ПВХ и ПВП с использованием многослойных УНТ диаметром 6–10 нм, адаптированный к виду сырья (порошкообразное или гранулированное) и технологическим условиям (суспензионная полимеризация при комнатной температуре, экструзионное смешение в расплаве, термостатирование). Обеспечено равномерное диспергирование наночастиц в объёме

полимерной матрицы, что является необходимым условием стабильности и воспроизводимости свойств полученных композитов.

4. Экспериментально установлено, что модификация полимерных матриц сверхмалыми концентрациями УНТ (0,01–0,2 мас.%) приводит к значительному улучшению физико-механических характеристик:

а) ПММА и ПВС модифицированные углеродными нанотрубками в количестве 0,05 мас.% и ПП, модифицированный углеродными нанотрубками в количестве 0,2 мас.%, существенно превосходят полимеры без добавления УНТ по исследуемым характеристикам, а именно при модифицировании ПММА максимально допустимая нагрузка увеличилась на 9,3 кН, разрушающее напряжение при сжатии – на 0,005 МПа, твердость – почти в 2 раза; при модифицировании ПП максимально допустимая нагрузка увеличилась на 0,5 кН, коэффициент пластической деформации – на 7 % и предел прочности при растяжении – на 0,003 кН/мм² при модифицировании ПВС предел прочности при растяжении увеличился более чем в два раза, модуль Юнга – с 18,04 до 39,37 МПа, а относительное удлинение уменьшается незначительно (~1%);

б) разработанный адгезивный состав на основе ПВП с добавлением 0,12 мас.% УНТ обеспечивает надёжную фиксацию нейлоновых филаментов при 3D-печати на оборудовании без термостатирования камеры при температуре стола 70 °С, что существенно расширяет область применения клеевых композитов в аддитивных технологиях для труднофиксируемых термопластов.

5. Способ получения композитов для каждого полимера был подобран в зависимости от его вида (порошкообразный или гранулированный) и условий полимеризации (при комнатной температуре с помощью суспензионной жидкости, при высоких температурах с использованием экструдера или термостатированием). Так для обеспечения максимально равномерного смешивания порошкообразного ПММА и УНТ использовалась ультразвуковая ванна, в которой сохранялась комнатная температура, для гранулированного ПП – двухшнековый экструдер с дробилкой-гранулятором с последующим получением образцов с помощью термопластавтомата, для порошкообразного ПВС и ПВП – ультразвуковая ванна с последующим смешиванием с помощью магнитной мешалки при температуре 90 – 95°C и выдержкой при комнатной температуре, соответственно. С помощью разработанного метода были получены опытные образцы нанокомпозитов на основе полиметилметакрилата, полипропилена, поливинилового спирта и поливинилпирролидона с введенными углеродными нанотрубками, взятыми в различных количествах в интервале от 0,01 до 0,2% в зависимости от вида полимера.

6. Создана и апробирована комплексная методология прогнозируемого управления структурой и функциональными свойствами полимерных нанокомпозитов с УНТ, объединяющая теоретические расчёты (DFT) и экспериментальные исследования (физико-механические, электрофизические, адгезионные и структурно-морфологические). Методология включает алгоритм выбора полимерной матрицы, вида сырья, концентрации наполнителя и технологического маршрута для достижения заданных эксплуатационных характеристик. Её универсальность подтверждена получением опытных образцов для всех исследованных систем (ПММА, ПП, ПВС, ПВП) с воспроизводимыми улучшенными свойствами, а также возможностью распространения на другие подобные полимерные матрицы. Полученные композиты перспективны для применения в гибкой электронике, биомедицине (биосенсоры, тканевая инженерия) и аддитивных технологиях.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в отечественных журналах из перечня изданий ВАК:

1. **Elbakyan L.S.** Modified carbon nanotubes in polymethylmethacrylate and polypropylene matrices: DFT modeling of electronic energy structure, creation technologies and application prospects (review) // Journal of Advanced Materials and Technologies. - 2026. – Vol.11. - №2. (ВАК, 2.6.6, K1).

2. **Элбакян Л.С.** О возможности создания полимерных композитных материалов на основе поливинилового спирта и поливинилпирролидона, допированных углеродными нанотрубками // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. – 2026. Т. 16. - №2. – С. 132-142 <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2026-16-2-132-142> (BAK, 2.6.6, K2).
 3. **Элбакян Л.С., Запороцкова И.В.** Исследование влияния борных примесей замещения в углеродных нанотрубках на процесс взаимодействия полиметилметакрилата с бороуглеродными нанотрубками // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. - 2025. - Вып. 17. - С. 906-915. DOI: 10.26456/pcascnm/2025.17.906 (BAK, WoS, 2.6.6, K2).
 4. **Элбакян Л.С., Запороцкова И.В.** Механизм создания композита на основе полипропилена, модифицированного углеродными нанотрубками разной слойности // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. – № 1. – 2025. <https://doi.org/10.17073/1609-3577j.met202501.646> (BAK, 2.6.6, K2).
 5. Chesheva M.F., Zaporotskova I.V., **Elbakyan L.S.** The mechanism of interaction of components of a new drug coating for medical stents based on polyvinylpyrrolidone with introduced carbon nanotubes and drugs // Journal of Advanced Materials and Technologies. – 2024. – Vol.9 - №4. - P.276-285 (BAK, 2.6.6, K1).
 6. **Элбакян Л.С., Запороцкова И.В.** Новые композитные полимеры для стоматологии: получение и свойства // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии - № 1 (14). – 2015 - с. 96-107 (BAK, 2.6.6, K2).
 7. **Элбакян Л.С.** Запороцкова И.В., Белоненко М.Б. Нанокompозиты на основе полиметилметакрилата, допированного углеродными нанотрубками: некоторые исследования // Перспективные материалы - № 4 – 2017 г. (BAK, 2.6.6, K1).
- Публикации в изданиях, входящих в базы Scopus и Web of science**
8. **Elbakyan L.S., Zaporotskova I.V.** Experimental and DFT study of the conductive properties of PMMA composite material by doping with carbon nanotubes // Nano-Structures & Nano-Objects. – Vol.44. – 2025 - DOI: 10.1016/j.nanoso.2025.101568 (Scopus Q2, K1).
 9. **Elbakyan L.S., Zaporotskova I.V.** Polypropylene modified with carbon nanomaterials: structure, properties and application possibilities (a review) // Polymers 2025. – Vol. 17(4). – 2025. – 517. <https://doi.org/10.3390/polym17040517> (Scopus Q1, K1).
 10. **Elbakyan L.S., Hayrapetyan D.B., Mantashyan P.A.** DFT study of GaAs quantum dot and 5CB liquid crystal molecule interaction // Journal of Molecular Graphics and Modelling. – Vol. 136. – 2025. – P.108953. <https://doi.org/10.1016/j.jmgm.2025.108953> (Scopus Q2, K1)
 11. **Elbakyan L.S., Zaporotskova I.V.** Composite Nanomaterials Based on Polymethylmethacrylate Doped with Carbon Nanotubes and Nanoparticles: A Review // Polymers. – Vol. 16(9). – 2024. – P. 1242 <https://doi.org/10.3390/polym16091242> (Scopus Q1, K1)
 12. **Elbakyan L.S., Zaporotskova I.V., Hayrapetyan D.B.** Nanocomposite Material Based on Polyvinyl Alcohol Modified with Carbon Nanotubes: Mechanism of Formation and Electronic Energy Structure // Journal of Composites Science 2024. – Vol. 8(2). – Art.54. <https://doi.org/10.3390/jcs8020054> (Scopus Q2, K1)
 13. **Elbakyan L.S., Zaporotskova I.V.** Investigation of the conductive properties of composite polymer materials based on polyvinyl alcohol doped with single- and double-walled carbon nanotubes // Modern Electronic materials. – Iss.11. – №3. – 2025 (Scopus, K2).
 14. **Элбакян Л.С., Запороцкова И.В.** Исследование проводящих свойств композитных полимерных материалов на основе поливинилпирролидона, допированных одно- и двухслойными нанотрубками // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. - 2025. - Т. 25. - №4. - С. 495-504. doi: 10.18500/1817-3020-2025-25-4-495-504 (Scopus, K2).
 15. **Elbakyan L.S., Zaporotskova I.V., Vilkeeva D.E.** The mechanism of getting new composite polymer materials with improved hardness properties // Key engineering materials. – Vol. 887

- KEM. – Trans Tech Publications Ltd. – 2021. – P. 85-90 DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.887.85 (*Scopus*, *K2*).
16. Vilkeeva D.E., Zaporotskova I.V., **Elbakyan L.S.** Investigation of surface-functionalized CNT-based array for detection of acetone vapors // Key engineering materials. – Vol. 887 KEM. – Trans Tech Publications Ltd. – 2021. – P. 581-585 DOI:10.4028/www.scientific.net/KEM.887.581(*Scopus*, *K2*).
 17. **Elbakyan L.S.**, Zaporotskova I.V., Vilkeeva D.E. Strengthening of polymer ropes based on polypropylene with carbon nanotubes // Journal of Physics: Conference Series 2021. – Ser. 1967. – 012047. DOI: 10.1088/1742-6596/1967/1/012047 (*Scopus*, *K2*).
 18. Vilkeeva D.E., Zaporotskova I.V., **Elbakyan L.S.** Sensor activity of titanium dioxide nanotubes in relation to acetone molecules // Journal of Physics: Conference Series 2021. – Ser. 1967. – 012048 DOI: 10.1088/1742-6596/1967/1/012048 (*Scopus*, *K2*).
 19. Zaporotskova I.V., **Elbakyan L.S.**, Bakhacheva Yu.S. Research of strength and conducting properties of composite material modified by carbon nanotubes // Journal of Physics: Conference Series. – Vol. 1260. – Issue 6. – 2019 DOI:10.1088/1742-6596/1260/6/062027 (*Scopus*, *K2*).
 20. **Elbakyan L.S.** Obtaining New Dental Materials Reinforced with Carbon Nanotubes / L.S. Elbakyan, I.V. Zaporotskova // Journal of nano- and electronic physics. – Vol. 6. - № 3. - 2014. - pp. 03008-1 – 03008-3 (*WoS*, *Scopus*, *K2*).
 21. **Elbakyan L.S.**, Zaporotskova I.V. The Mechanism of Interaction of Esters of Methacrylic Acid with Carbon Nanotubes to Create a New Polymer Composite Material // Journal of nano- and electronic physics. - 2016. – Vol. 8. – № 3. – pp. 03047-1 - 03047-3(*WoS*, *Scopus*, *K2*).
 22. **Elbakyan L.S.** Composite Films Based on Polyvinyl Alcohol and Carbon Nanotubes: Synthesis and Properties Study // Materials Physics and Mechanics. – 2026. – Vol.54. –№ 6 (*Scopus*, *K2*).

Иные публикации

23. Запороцкова И. В., Борознина Е. В., **Элбакян Л.С.** и др. Научная школа профессора И. В. Запороцковой «Исследование и разработка новых перспективных наноматериалов и технологий наноуровня». Нанотехнологии и наноматериалы в Волгоградском государственном университете: монография / авт. коллектив: [под общ. ред. И. В. Запороцковой]. – (Юбил. сер. «Достижения научных школ Волгоградского государственного университета» / редсовет серии: А. Э. Калинина (председатель) [и др.] ; [т. 10]). – К 45-летию ВолГУ Волгогр. гос. ун-т. – Волгоград: Изд-во ВолГУ, 2026. – 320 с.
24. **Элбакян Л.С.** Моделирование наносистем и процессов нанотехнологий с применением программного пакета GAUSSIAN и графического редактора GAUSSVIEW. – Влг.: Изд-во ВолГУ. – 2024. – С.64 УДК 519.876.5(075.8) ББК 32.972я73 ISBN 978-5-9669-2387-7
25. **Элбакян Л.С.** Квантово-химические расчеты с применением программного пакета GAUSSIAN и графического редактора GAUSSVIEW. – Влг.: Изд-во ВолГУ. – 2022. – С.79 УДК 539:216.2:004.4(075.8) ББК 22.371.26я73 ISBN 978-5-9669-2189-7
26. Запороцкова И.В., **Элбакян Л.С.** Получение новых композиционных полимерных материалов на основе полипропилена допированием углеродными нанотрубками // Сборник научных статей: Физико-математические и естественные науки. РАУ. Армения. – 2020. – С. 111-117.
27. **Элбакян Л.С.**, Запороцкова И.В. Получение новых стоматологических материалов, армированных углеродными нанотрубками // Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов: тр. XI Междунар. конф. Ч.1.– Изд-во ЮЗГУ. – 2014. - с. 325-326
28. **Элбакян Л.С.**, Запороцкова И.В., Зюзин А.К. Новые композиционные материалы на основе метилметакрилата, допированного углеродными нанотрубками: механические свойства и механизм образования // Нанотехнологии функциональных материалов. – 2016. - с. 434-442
29. **Элбакян Л.С.**, Запороцкова И.В. О возможности создания полимерных нанокомпозитов на основе метакриловой кислоты путем их армирования углеродными нанотрубками // Евразийский Союз ученых. – X. – 2014. - с. 39 – 42

30. **Элбакян Л.С.,** Запороцкова И.В. Новые стоматологические углеродными нанотрубками: технология получения и исследование свойств // Вестник Волгоградского государственного университета. - Серия 10: Инновационная деятельность. – 2014. – №6(15)
31. **Элбакян Л.С.,** Запороцкова И.В. Механизм взаимодействия сложных эфиров метакриловой кислоты с углеродными нанотрубками для создания нового полимерного композитного материала // Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов: тр. XIII Междунар. конф.– Изд-во ЮЗГУ. – Ч. 1 – 2016. – с. 243-247.

Охраняемые документы (ноу-хау):

32. **Элбакян Л.С.** Способ определения процентного содержания углеродных нанотрубок в полимерных нанокомпозитах // И.В. Запороцкова, Е.В. Якушко // ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский институт «МИСиС» Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау «НИТУ «МИСиС» № 32-219-2017 ОСИ от 19.12.2017)
33. **Элбакян Л.С.** Тройной сополимер, обладающий полупроводниковыми свойствами // И.В. Запороцкова, Е.В. Якушко // ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский институт «МИСиС» Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау «НИТУ «МИСиС» № 31-219-2017 ОСИ от 19.12.2017

База данных:

34. **Элбакян Л.С.,** Запороцкова И.В., Чешева М.Ф. Моделирование процесса взаимодействия углеродных нанотрубок различного типа, диаметра и слойности с полимером полиметилметакрилат // Свидетельство о государственной регистрации базы данных № 2025622914 Российская Федерация: заявл. 09.06.2025; опубл. 09.07.2025

Патент

Заявка на патент «Адгезивный состав для экструзионной трёхмерной печати на основе поливинилпирролидона с углеродными нанотрубками» (RU 2026125172 08.07.2026).

Диссертант

Л.С. Элбакян

Элбакян Лусине Самвеловна

**ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА,
ПОЛИПРОПИЛЕНА, ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА И
ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА, ДОПИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫМИ
НАНОТРУБКАМИ: ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ, ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА**

Специальность 2.6.6. Нанотехнологии и наноматериалы

АВТОРЕФЕРАТ на соискание ученой степени
доктора технических наук