

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Волгоградский государственный университет»
Министерство науки и высшего образования РФ

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

Диссертация на соискание ученой степени
доктора технических наук

Научный консультант:
доктор физико-математических наук, профессор,
Почетный работник высшего образования РФ,
Почетный наставник РФ Запороцкова Ирина Владимировна

Волгоград – 2026

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО ПРОБЛЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ	26
1.1. Полимерные материалы. Усовершенствование свойств полимерных материалов с помощью нанодобавок	26
1.2. Углеродные нанотрубки: структура, виды и особенности. Классификация нанотубулярных структур.....	28
1.3. Современные исследования в области создания полимерных композиционных материалов путем допирования углеродными нанотрубками	35
1.3.1. Полимерные композитные материалы на основе полипропилена	35
1.3.2. Полимерные композитные материалы на основе полиметилметакрилата.	49
1.3.3. Полимерные композитные материалы на основе поливинилового спирта.	56
1.3.4. Композитные материалы на основе поливинилпирролидона.....	62
1.4. Выводы по первой главе.....	66
ГЛАВА 2. СОВРЕМЕННЫЕ ПОДХОДЫ К МОДЕЛИРОВАНИЮ НАНОТУБУЛЯРНЫХ СИСТЕМ.....	67
2.1. Основные методы расчета	67
2.1.1. Современные полуэмпирические расчетные методы.....	69
2.1.2. Современные неэмпирические расчетные методы	72
2.2. Поверхность потенциальной энергии.....	79
2.3. Моделирование наночастиц.....	80
2.4. Выбор условий проведения квантово-механических расчетов	82
2.5. Выводы по второй главе	89
ГЛАВА 3. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, ПОЛИПРОПИЛЕНА, ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА, ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА с УГЛЕРОДНЫМ НАНОТРУБКАМ.	92

3.1. Теоретические исследования взаимодействия полиметилметакрилата с углеродными нанотрубками различных типов.....	93
3.1.1. Процесс адсорбции структурной единицы полиметилметакрилата на поверхности однослойных углеродных нанотрубок различного типа и диаметра.....	93
3.1.2. Теоретические исследования механизма взаимодействия полиметилметакрилата с одно- и двухслойными углеродными нанотрубками.....	103
3.1.3. Особенности электронно-энергетического строения комплексов, образованных из одно-/двухслойных УНТ и фрагмента полиметилметакрилата $[C_5H_8O_2]_{15}$	110
3.2. Теоретические исследования процессов взаимодействия полипропилена с углеродными нанотрубками различных типов, диаметров и слойности	112
3.2.1. Процесс адсорбции структурной единицы полипропилена на поверхности однослойных углеродных нанотрубок	112
3.2.2. Взаимодействие мономерного звена и фрагмента полипропилена с одно- и двухслойными углеродными нанотрубками	115
3.2.3. Особенности электронно-энергетического строения комплексов, образованных из одно- / двухслойных УНТ и фрагмента полипропилена $[C_3H_6]_{15}$	120
3.3. Теоретические исследования процессов взаимодействия полимера поливинилового спирта (ПВС) с углеродными нанотрубками различных типов, диаметров и слойности.....	121
3.3.1. Процесс адсорбции структурной единицы винилового спирта на поверхности однослойных углеродных нанотрубок разного типа	121
3.3.2. Исследования взаимодействия поливинилового спирта с углеродными нанотрубками разной слойности	127
3.3.3. Исследования взаимодействия поливинилового спирта и поливинилпирролидона с углеродными нанотрубками	131
3.4. Выводы по третьей главе	138

ГЛАВА 4. МЕТОДИКИ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, ПОЛИПРОПИЛЕНА, ПОЛИВИНОЛОВОГО СПИРТА И ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА, ДОПИРОВАННЫХ УНТ	141
4.1. Технология получение нового композиционного материала на основе порошкообразного полимера, полимеризующегося при комнатной температуре	142
4.2.Технология получения полимерного композитного материала на основе гранулированного полимера	145
4.2.1.Технология получения образцов композитного материала «Полипропилен - УНТ» с помощью автоматизированной инъекционно-литьевой машины Тормопластавтомат	145
4.2.2.Технология получения образцов строительных канатов на основе композитного материала «Полипропилен - УНТ».....	149
4.3.Технология получения образцов композитной пленки на основе поливинилового спирта, модифицированного УНТ	150
4.4.Технология получения адгезионного состава для 3D-печати на основе поливинилпирролидона, модифицированного углеродными нанотрубками.....	154
4.5. Выводы по четвертой главе	158
ГЛАВА 5. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, ПОЛИПРОПИЛЕНА, ДОПИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ.....	159
5.1. Экспериментальные измерения некоторых физико-механических и электрических характеристик нанокompозита на основе полиметилметакрилата, допированного углеродными нанотрубками	160
5.1.1. Экспериментальные измерения механических характеристик нанокompозита на основе полиметилметакрилата, допированного углеродными нанотрубками.....	160

5.1.2. Экспериментальное определение ширины запрещенной зоны нанокompозитного материала на основе полиметилметакрилата, допированного углеродными нанотрубками	167
5.2. Экспериментальные исследования механических характеристик образцов композитного материала на основе полипропилена, допированного углеродными нанотрубками.....	173
5.2.1. Экспериментальные исследования прочностных характеристик образцов композитного материала «Полипропилен-УНТ»	174
5.2.2. Механические испытания образца строительных канатов, изготовленных из композитного материала на основе полипропилена, допированного углеродными нанотрубками.....	177
5.3. Механические испытания образцом полимерных пленок, изготовленных из композитного материала на основе поливинилового спирта, допированного углеродными нанотрубками	180
5.4. Экспериментальные исследования адгезионных свойств композиционного состава для 3D-печати на основе поливинилпирролидона, модифицированного углеродными нанотрубками	187
5.5. Выводы по пятой главе.....	192
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.....	195
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	198
Приложение 1.....	226
Приложение 2.....	227
Приложение 3.....	228
Приложение 4.....	229
Приложение 5.....	230
Приложение 6.....	231
Приложение 7.....	232
Приложение 8.....	233

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.

Представленная работа соответствует Стратегии научно-технического развития Российской Федерации, утвержденной Указом Президента Российской Федерации от 18.06.2024 г. № 529 об утверждении приоритетных направлений научно-технологического развития и перечня важнейших наукоемких технологий. С 2025 года запускается национальный проект «Новые материалы и химия», который должен стать важнейшим шагом в развитии отечественной науки и промышленности, создании и внедрении современных технологий в области материаловедения и химии, цель которого – создание инфраструктуры и условий для производства химической и биотехнологической продукции, новых композиционных материалов, редких и редкоземельных металлов. Одним из пунктов национального проекта является «Технологии создания новых материалов с заданными свойствами и эксплуатационными характеристиками», основная идея которого заключается в разработке методов и процессов,

позволяющих управлять свойствами материалов для конкретных приложений, что является ключевым аспектом для повышения конкурентоспособности продукции. Данная диссертационная работа соотносится с целью и задачами данного пункта национального проекта.

Развитие нанотехнологий требует более совершенных методов компьютерного моделирования для изучения свойств наночастиц и кластеров [11]. Эти частицы являются основным «строительным материалом» в нанотехнологиях, определяя уникальные свойства создаваемых изделий. Компьютерное моделирование позволяет предсказать поведение наночастиц, их взаимодействие с окружающей средой и друг с другом, а также оптимизировать процессы их синтеза и применения. Оно включает в себя различные методы, такие как молекулярная динамика, квантово-механические расчёты, Монте-Карло симуляции и другие. Выбор метода зависит от конкретной задачи и типа исследуемой системы. Таким образом, компьютерное моделирование является важным инструментом для разработки новых нанотехнологических решений и оптимизации существующих процессов.

Квантово-химические расчеты играют важную роль в моделировании комплексов полимеров с углеродными нанотрубками (УНТ). Они позволяют глубже понять взаимодействия на молекулярном уровне, оценить силы взаимодействия, определить стабильность образованных комплексов полимеров и УНТ, что критически важно для предсказания возможности создания новых материалов с заданными свойствами. Это мощный инструмент для понимания сложных взаимодействий в системах «полимер - углеродные нанотрубки». Теоретические исследования дают возможность заранее прогнозировать изменение электронной структуры полимеров при добавлении УНТ, тем самым позволяют анализировать проводимость изучаемых комплексов, а исследования изменений в электронно-энергетическом строении позволят создавать композитные материалы с уже заданными электрическими 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. Выбор полимерных материалов-матриц обусловлен рядом причин. Остановимся на рассмотрении некоторых из них.

Полиметилметакрилат (ПММА) обладает рядом преимуществ, которые выделяют его среди других полимеров. Так, ПММА легко поддается обработке, его можно резать, сверлить, фрезеровать. Это позволяет получать изделия практически любой формы, что значительно расширяет область их применения. Также ПММА имеет низкую теплопроводность, что делает его отличным теплоизолятором. Полимер устойчив к воздействию многих химических веществ, не подвержен коррозии и имеет долгий срок службы, достаточно легкий и прочный. Благодаря своим физико-химическим свойствам, ПММА нашел широкое применение в электронике в качестве электроизолятора. Введение электропроводящих наночастиц может значительно расширить применение ПММА в производстве современных электронных устройств в качестве проводящих материалов для изготовления гибких монополярных антенн, для получения композитной пены для защиты от электромагнитных помех [14-16].

Среди огромного множества полимеров полипропилен (ПП) является одним из наиболее часто используемых полимеров благодаря своим хорошим механическим свойствам, химической стойкости, а также отличной перерабатываемости. Включение проводящих наполнителей в полипропилен позволит использовать полученный композит для многих передовых применений, таких как накопление энергии, электромагнитное экранирование и рассеивание электростатического заряда.

Электропроводящие композитные материалы, которые могут быть получены на основе биоразлагаемых полимеров, таких как поливиниловый спирт и

поливинилпирролидон, обладают биосовместимостью, биоразлагаемостью и функциональностью. Преимущество биосовместимого, проводящего полимерного нанокомпозита заключается в том, что его можно использовать в качестве материала для multifunctional гибкой электроники, например, для носимых устройств, биосенсоров или гибких электродов для микробных топливных элементов. Поливиниловый спирт (ПВС) — это широко изученный природный полимер, обладающий активной боковой цепью на основе спирта, что может обеспечить эффективное взаимодействие с углеродными наполнителями в виде нанотрубок. Поливинилпирролидон (ПВП), являющийся синтетическим полимером, используется в качестве пленкообразователей, средств, повышающих вязкость и т.д. Композитные материалы на основе поливинилового спирта и поливинилпирролидона имеют широкий спектр применения благодаря своей универсальности, биосовместимости и способности к модификации. В комбинации с наночастицами – углеродными нанотрубками, они могут создавать материалы с антимикробными свойствами или улучшенными механическими характеристиками. Биосовместимость этих материалов в сочетании с проводящими свойствами позволяют использовать их в качестве биосенсоров (проводящие материалы для обнаружения биомолекул могут быть применены для диагностики заболеваний), а также различных проводящих полимеров для создания гибких электронных устройств, способных взаимодействовать с биологическими системами [17].

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). Использование теории функционала плотности для изучения электронной структуры комплексов дает возможность получить понимание взаимодействий на атомном уровне. 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 нанокompозитов 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 нанокompозитов 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 нанокompозитов 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 нанокompозитов, 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 нанокompозитов, 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 нанокомпозитных полимерных материалов на основе ПММА, ПП, ПВС, 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», «ПВС–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 ПВС 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 нанокомпозитов; 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 нанокомпозитов 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, ПВС, 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, ПВС, 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, ПВС 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 ПВС (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 нанокомпозиты с управляемыми полупроводниковыми свойствами: экспериментально подтверждено, что модификация ПММА одно- и многослойными углеродными нанотрубками приводит к формированию узкозонного полупроводника с шириной запрещенной зоны $\sim 0,406$ 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 нанокомпозитов 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 нанокомпозитных систем.

6. Обоснованы перспективные области применения разработанных нанокомпозитов: биосовместимые материалы на основе ПВС–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 и 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 нанокомпозитных 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 нанокомпозитов 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 нанокompозитов 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 слойности), 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 нанокompозитов 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 ECOSS-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 нанокompозитов. Соискатель является автором двух ноу-хау: Способ определения процентного содержания углеродных нанотрубок в полимерных нанокompозитах (ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский институт «МИСиС» Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау «НИТУ «МИСиС» №32-219-2017 ОСИ от 19.12.2017); Тройной сополимер, обладающий полупроводниковыми свойствами (ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский институт «МИСиС» Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау «НИТУ «МИСиС» №31-219-2017 ОСИ от 19.12.2017). 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», пакета социальной поддержки молодых ученых ВолГУ (2016).

Основные 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).

Автором написаны учебные и учебно-методические пособия: «Квантово-химические расчеты с применением программного пакета GAUSSIAN и графического редактора GAUSSVIEW» (Изд-во ВолГУ, 2022 – 79с., УДК 539:216.2:004.4(075.8) ББК 22.371.26я73 ISBN 978-5-9669-2189-7) и «Моделирование наносистем и процессов нанотехнологий с применением программного пакета GAUSSIAN и графического редактора GAUSSVIEW» (Изд-во ВолГУ, 2022 – 64с., УДК 519.876.5(075.8) ББК 32.972я73 ISBN 978-5-9669-2387-7).

Результаты исследований используются в учебном процессе в Волгоградском государственном университете при чтении специальных курсов по направлению 280000 – Нанотехнологии и наноматериалы (280301 – Нанотехнологии и микросистемная техника, 280302 – Наноинженерия, 280402 – Наноинженерия), а также по направлению аспирантуры 030601 – Физика и астрономия, профиль 010407 – Физика конденсированного состояния.

Полученные композиты и результаты исследования их свойств обсуждались в следующих организациях: ПАО «Сибур Холдинг», АО «Северсталь-канат», ООО «Производственная Компания «НИТ», ООО «РИЦ «ТелеНово».

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

Благодарности. Автор выражает искреннюю благодарность своему научному консультанту — доктору физико-математических наук, профессору Запороцковой И.В. — за большое внимание и интерес к работе, плодотворные обсуждения и всестороннюю поддержку. Особая признательность адресована семье и соавторам за помощь на всех этапах работы.

ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО ПРОБЛЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1.1. Полимерные материалы. Усовершенствование свойств полимерных материалов с помощью нанодобавок

Полимер - универсальный материал, обладающий многими уникальными свойствами, такими как низкая плотность, приемлемая прочность, гибкость, простота обработки и т.д. Однако сегодня промышленность запрашивает такие свойства, что использование обычных полимеров становится невозможным. Поэтому одной из актуальных проблем является создание новых полимерных материалов с улучшенными характеристиками, которые смогли бы соответствовать современным технологическим требованиям. Первоначально эту проблему пытались решить путем смешивания полимеров различных классов. Однако новый продукт незначительно отличался своими свойствами от первоначальных полимеров. Позже для повышения прочности и жесткости полимерных материалов стали использовать различные виды органических и неорганических наполнителей. Было обнаружено, что прочность и жесткость подобных материалов, армированных длинными волокнами, сравнимы с металлами. Однако разработчики столкнулись с еще одной проблемой - обработка подобных материалов очень сложна. Были предприняты попытки создания композитных материалов, армированных мелкими волокнами или частицами. Технический углерод, графит или металлические частицы стали использовать в качестве проводящих наполнителей для полимеров, чтобы получить желаемые свойства для различных электронных приложений. Однако для достижения желаемых механических, проводящих свойств требовалась значительно большая концентрация микромасштабных наполнителей, что, в свою очередь, увеличивало стоимость и затрудняло обрабатываемость полимерных композитов. Кроме того, высокое содержание наполнителя могло привести к низкой механической прочности, низкой пластичности. Поэтому выбор подходящего наполнителя имеет решающее значение для планирования и изготовления проводящего композита для

конкретного применения. Наполнители нанометрического размера привлекли внимание из-за их высокого соотношения сторон (action ratio), большой площади поверхности и высокого притяжения на границе раздела с полимерной матрицей. Добавление проводящих наночастиц в полимерную матрицу может настраивать ее физические или электрические свойства, что широко используется в таких областях, как электромагнитное экранирование, электростатическое рассеивание и системы конденсаторов для хранения заряда. Поэтому для достижения высоких механических, проводящих свойств при малом содержании наполнителя были использованы нанонаполнители [18-19]. В качестве обычных нанонаполнителей использовались наночастицы оксидов (например, диоксид кремния, оксид титана), которые могут улучшать термостойкость и механические свойства, кремний и его соединения используются для улучшения термической стабильности и других свойств, нанотрубки, известные своей высокой прочностью и проводимостью, используются для улучшения механических и электрических свойств и т.д. Первые нанотрубки были получены из углерода – это углеродные нанотрубки. Однако на сегодняшний день их разновидностей намного больше – это бороуглеродные [20-21], борные [22], нанотрубки диоксида титана [23] и т.д. Благодаря высокому соотношению сторон, высокой проводимости, высокой механической прочности и высокой термической стабильности нанотрубки считаются идеальными кандидатами для наполнителей полимеров. Полимерная матрица, армированная нанонаполнителем, известна как полимерный нанокомпозит.

Полимерные нанокомпозиты — это материалы, в которых полимерная матрица армирована наночастицами или наполнителями, обладающими размерами на наноуровне (обычно от 1 до 100 нанометров). Поскольку размер нанонаполнителей составляет всего несколько нанометров, они обеспечивают сверхбольшую площадь раздела между наноэлементом и полимерной матрицей на единицу объема [24-26]. В результате композиты, армированные

нанонаполнителем, приобретают уникальные свойства, которые не характерны для обычных полимеров:

- улучшенные механические свойства: увеличение прочности на сжатие и растяжение, повышение жесткости, ударостойкости и т.д.;
- проводящие свойства: возможность создания проводящих или полупроводниковых композитов, что открывает новые возможности в электронике и сенсорных приложениях;
- улучшение термической стабильности: возможность использования полимерных композитных материалов при более высоких температурах без потери свойств;
- улучшение химической стойкости: возможность создания более долговечных в агрессивных средах полимерных материалов благодаря устойчивости композитов к воздействию химических веществ.

Кроме того, легкие композитные полимерные материалы, обладающие новыми улучшенными свойствами, могут заменить более тяжелые материалы. Это особенно важно в авиации и автомобилестроении для повышения топливной эффективности.

Полимерные нанокомпозиты представляют собой активно развивающуюся область материаловедения и их исследование продолжается для оптимизации свойств и расширения областей применения. Этому классу композиционных материалов уделяется значительное внимание как в научных кругах, так и в промышленности.

1.2. Углеродные нанотрубки: структура, виды и особенности.

Классификация нанотубулярных структур

Углеродные нанотрубки (УНТ) известны своими уникальными свойствами, такими как собственная прочность, жесткость и ударная вязкость, а также высокой тепло- и электропроводностью, и все это при низкой плотности. Они широко

исследовались в качестве высокопроизводительных (многофункциональных) армирующих материалов для ряда матриц, в частности, полимеров [27-29]. В настоящее время одним из наиболее интересных применений углеродных нанотрубок являются нанокompозитные материалы на основе УНТ. За последние два десятилетия было опубликовано огромное количество исследовательских экспериментальных работ по оценке потенциала УНТ в качестве наполнителя для полимерных нанокompозитов [30-32].

Нанотрубки (тубулярные наноструктуры, нанотубулены) представляют собой полые цилиндрические структуры, диаметр которых варьируется от одного до нескольких десятков нанометров. Эти тубулярные наноструктуры впервые были получены из углерода. В настоящее время установлена возможность существования нанотубуленов из бора, нитрида бора, диоксида титана и других соединений. Открытые в 1991 году углеродные нанотрубки и на сегодняшний день продолжают оставаться предметом активных исследований благодаря своим уникальным свойствам и широкому спектру применений в различных областях. Особый интерес вызывают механические, оптические, магнитные, сорбционные свойства, тепло- и электропроводность [33-35].

Говоря об углеродных нанотрубках, важно отметить, что при скручивании графеновой плоскости могут образовываться нанотубулены, имеющие один или несколько слоев (рис.1.1). В таком случае говорят об однослойных (ОУНТ), или одностенных (образованных из одного скрученного графенового листа), и многослойных (МУНТ), или многостенных (образованных из нескольких графеновых листов) нанотрубках. Диаметр ОУНТ варьируется от 0,3 до 5 нм, а внешний диаметр МУНТ – от 2,5 до 30 нм [36].

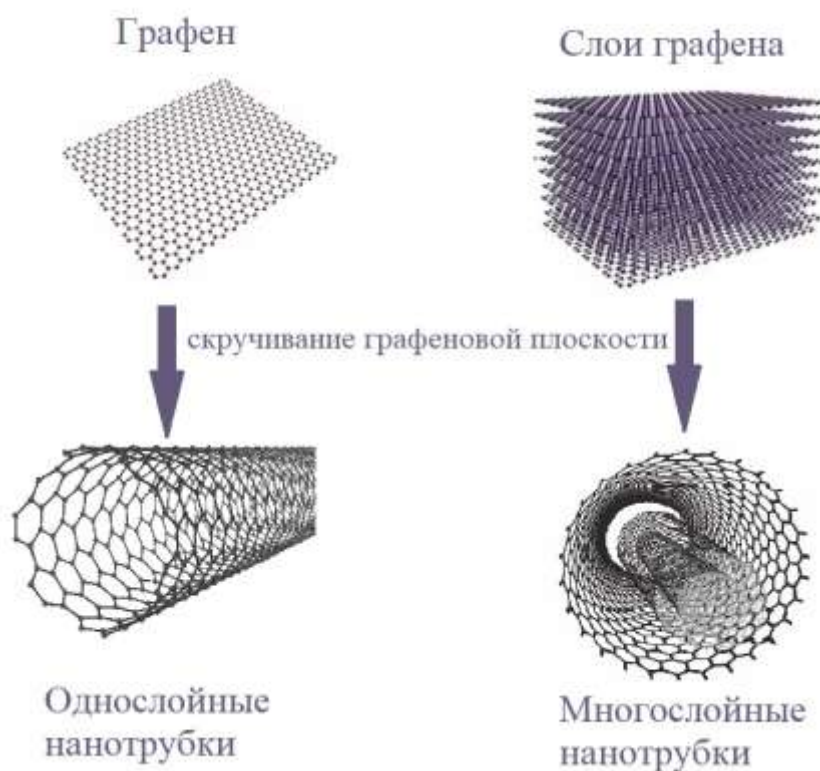


Рисунок 1.1 - Получение УНТ путем скручивания графеновой плоскости

Еще одна важная классификация углеродных нанотрубок проводится по способу (направлению) скручивания графеновой плоскости. В этом случае говорят о различной хиральности, которая определяется: хиральным углом - углом между гранью УНТ и направлением сворачивания (осью трубки); индексами хиральности (n, m) - целыми числами, соответствующими количеству единичных векторов вдоль двух направлений в графеновой решетке.

В соответствии с вышесказанным различают следующие типы УНТ (рис. 1.2):

1. Хиральные углеродные нанотрубки ($n \neq m \neq 0$);
2. Ахиральные углеродные нанотрубки: «armchair» ($n=m$) и «zig-zag» ($n \neq 0, m=0$).

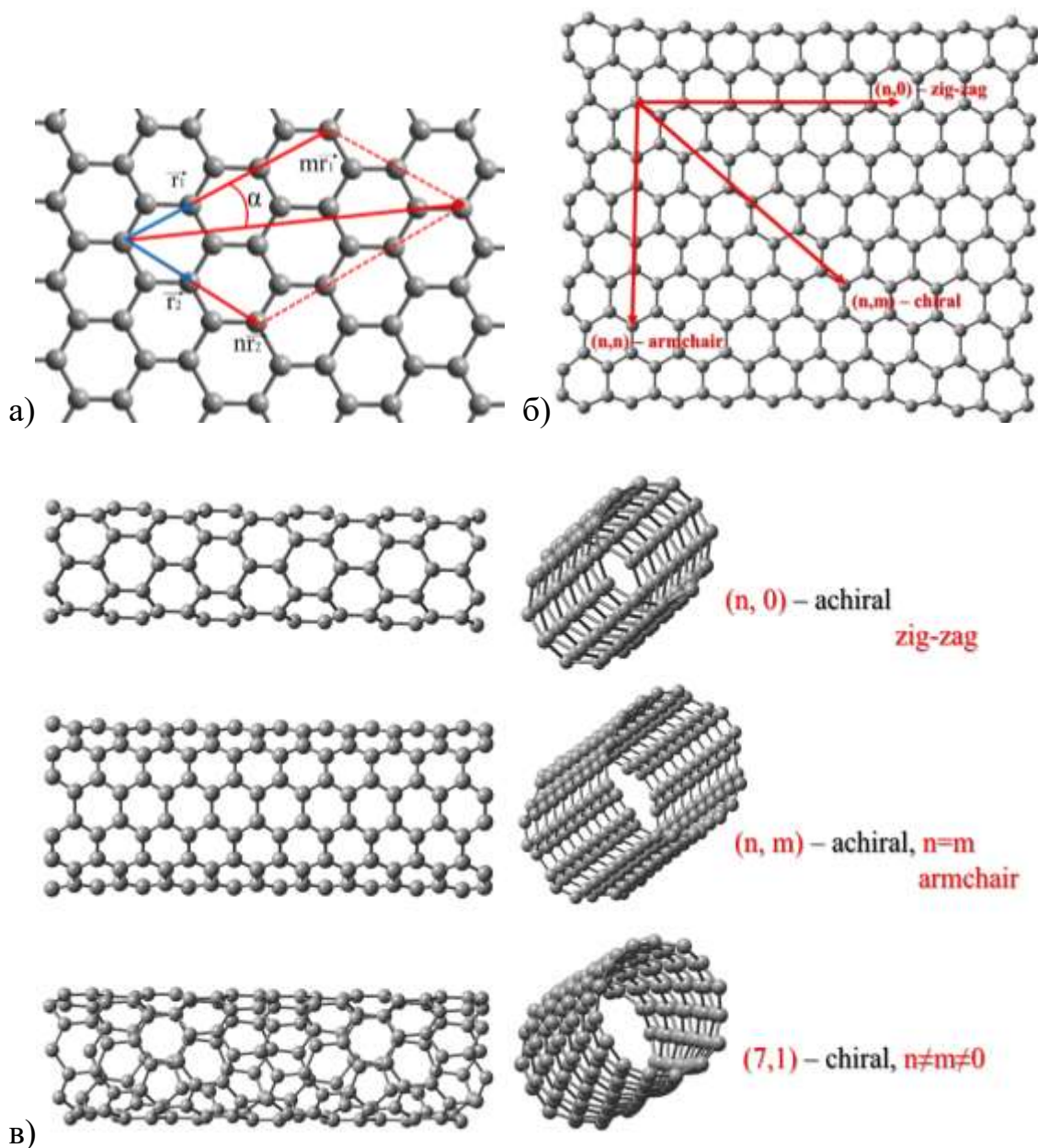


Рисунок 1.2 - а) Индексы хиральности (n, m) , угол хиральности (α) , вектора трансляции графеновой решетки (r_1, r_2); б) способ скручивания графеновой плоскости для получения УНТ; в) типы углеродных нанотрубок в зависимости от способа скручивания

Углеродные нанотрубки, известные своими уникальными свойствами, смогли произвести революцию в сфере исследования композитных материалов и в целом в области материаловедения.

- ***Механические свойства УНТ***

Говоря об уникальных свойствах углеродных нанотрубок, в-первую очередь необходимо остановиться на их механических характеристиках, которые делают УНТ перспективным материалом для различных областей применения. Установлено, что механические свойства углеродных нанотрубок зависят от типа УНТ (хиральности) и их диаметра. Так, углеродные нанотрубки имеют рекордно высокую прочность на растяжение, что делает их одним из самых прочных материалов в природе [37]. По результатам измерения модуля Юнга углеродных нанотрубок получено, что УНТ с меньшим диаметром уступают в прочности УНТ с большим диаметром, а ахиральные УНТ типа «armchair» более прочные, чем тубулены «zig-zag» с тем же диаметром. При этом значение модуля Юнга может достигать порядка 1 ТПа, а предел прочности на растяжение - порядка 60 ГПа [38]. Эти показатели являются одним из самых высоких показателей среди всех известных материалов. Несмотря на свою высокую прочность, углеродные нанотрубки имеют относительно низкую плотность, что делает их лёгкими и удобными для использования в различных конструкциях. Еще одна важная характеристика УНТ — это высокая жёсткость, что позволяет им сохранять свою форму и размеры при воздействии внешних нагрузок. Кроме того, углеродные нанотрубки устойчивы к износу и могут служить долгое время даже при интенсивном использовании.

Эти уникальные механические характеристики делают углеродные нанотрубки перспективным материалом для применения в авиации, космонавтике, строительстве, автомобильной промышленности и других областях. Однако для широкого внедрения углеродных нанотрубок необходимо решить ряд технологических проблем, связанных с их производством и обработкой.

- ***Проводимость УНТ***

Проводимость нанотрубуленов зависит от типа УНТ и их слойности. Так, ахиральные однослойные углеродные нанотрубки типа «zig-zag» обладают

полупроводниковой проводимостью, а «*armchair*» - металлической. В свою очередь, хиральные УНТ могут иметь как металлическую, так и полупроводниковую проводимость, которая зависит от диаметра и от хирального угла нанотрубулена. Также электропроводность изолированной ОУНТ зависит от наличия структурных дефектов, ковалентно присоединенных радикалов (*ОН*, *СО* и т.п.) и других факторов [39-42].

Рассматривая многослойные углеродные нанотрубки, важно отметить, что слои подобных УНТ находятся друг от друга на таком расстоянии, что вложенные графеновые цилиндры слабого взаимодействуют между собой. В подобных УНТ электрический ток протекает преимущественно в стенке внешней трубки.

Введение углеродных нанотрубок в диэлектрическую полимерную матрицу может привести к появлению проводящих свойств у полученного нанокompозитного материала. Это объясняется образованием в структуре основного материала единой электропроводящей сети. Однако проводимость подобных материалов зависит от нескольких ключевых факторов, например, от содержания, слойности, частоты и степени дефектности используемой УНТ, ее ориентации в полимерной матрице, а также от свойств самой матрицы.

Существует понятие «перколяции», или «просачивания», в пористых и гетерофазных материалах. Электрическая перколяция в смесях электропроводящих и непроводящих материалов является широко исследуемой областью. Наблюдения порога проводимости в композитах полимер/углеродная нанотрубка вызвали огромный интерес исследователей в этой области. На сегодняшний день имеется большое количество публикаций, связанных с исследованием порога электрической перколяции УНТ в различных полимерных системах. Имеется большое число публикаций, подтверждающих зависимость порога перколяции полимерных материалов от количества, вида и типа диспергирования УНТ в полимерную матрицу. Так, в работе [42] автор провел подробный анализ большого количества статей, где приводятся экспериментальные исследования электрической перколяции полимерных

композитов, допированных углеродными нанотрубками, на основе полипропилена, полиакрилонитрила, полиметилметакрилата, полистирола, поливинилового спирта, полиэтилена и т.д.). Из полученных результатов сделан вывод, что для значений минимального порога просачивания и максимальной проводимости тип и способ производства УНТ менее важны, чем вид полимера и способ диспергирования. Также анализ показал, что незапутанные многослойные нанотрубки (МУНТ) обеспечивают большую проводимость, чем обычные неконтролируемые МУНТ массового промышленного производства. Таким образом, можно прийти к выводу, что введение небольшого количества электропроводящих нанотрубок в диэлектрическую матрицу может привести к появлению электропроводящих свойств у непроводящих полимерных материалов.

- ***Тепловые свойства УНТ***

Среди тепловых свойств УНТ различают, в частности, такие характеристики, как теплопроводность, теплоемкость, коэффициент теплового расширения. Установлено, что теплопроводность УНТ выше, чем теплопроводность любого материала, имеющего естественное происхождение. Коэффициент теплопроводности, так же, как и механические, проводящие свойства УНТ, зависит от типа и диаметра нанотрубок. Так, вдоль оси УНТ коэффициент теплопроводности в зависимости от типа и условий варьируется от 500 до 6000 Вт/мК (у однослойных УНТ – от 175 до 5800 Вт/мК, у многослойных УНТ – превышает 3000 Вт/мК) [43]. Такие исключительные тепловые свойства углеродных нанотрубок делают их полезными для теплообмена и охлаждения в различных устройствах и могут быть использованы в качестве составных частей электронных устройств или в качестве нанодобавок композиционных материалов. Коэффициент термического расширения углеродных нанотрубок относительно низок, что обеспечивает стабильность размеров при изменении температуры. Кроме этого, углеродные нанотрубки устойчивы к высоким температурам – температура плавления УНТ может достигать 3900 °С. Еще одним достоинством

УНТ является способностью выдерживать резкие изменения температуры без разрушения благодаря своим механическим и тепловым свойствам [44].

Эти тепловые характеристики делают углеродные нанотрубки полезными в различных областях, включая электронику, энергетику и аэрокосмическую промышленность. Однако для широкого применения углеродных нанотрубок необходимо решить ряд технологических проблем, связанных с их производством и обработкой.

Обладая целым набором уникальных свойств, углеродные нанотрубки выступают в качестве наиболее перспективных материалов, которые могут быть использованы в качестве нанодобавок с целью получения полимерных композитов с новым или улучшенным комплексом свойств [45-48].

1.3. Современные исследования в области создания полимерных композиционных материалов путем допирования углеродными нанотрубками

1.3.1. Полимерные композитные материалы на основе полипропилена

Полипропилен (ПП) - химическое соединение, относящееся к синтетическим полимерам. Это продуктом полимеризации пропилена и относится к классу полиолефинов (рис. 1.3). Это прочный, жесткий пластик, который производится с различной молекулярной массой и кристаллической структурой [49].

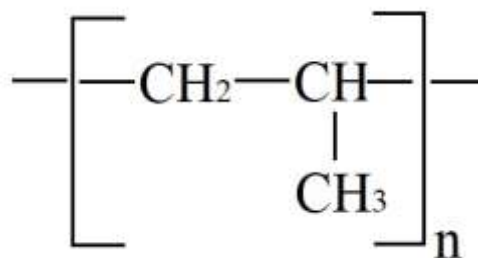


Рисунок 1.3 - Структурная формула молекулы полипропилена

Полипропилен является одним из самых широко используемых термопластичных полимеров в мире. Его производство и область применения охватывают множество секторов. Благодаря своим физико-химическим свойствам этот материал достаточно востребован в промышленности. Одним из важнейших его свойств является высокая химическая стойкость к различным типам соединений и субстанций. В частности, полипропилен достаточно стабилен по отношению к химически агрессивным кислотам, щелочам и растворителям. С другой стороны, он не устойчив к неполярным жидкостям, включая бензол, хлористый метил или четыреххлористый углерод. Еще одним свойством полипропилена является его низкая паропроницаемость. В дополнение к своим хорошим изоляционным свойствам этот материал также обладает высокой воздухопроницаемостью и не впитывает воду. Этот универсальный полимер используется в широком спектре областей: от волокон, плоских нитей, используемых в промышленных пакетах и уличных коврах, упаковочных пленках, до бытовой техники, электротехнических и медицинских приборов, автомобильных деталей [50].

Сегодня полипропилен занимает важное место в мировом производстве синтетических пластмасс. Его широкое применение в различных отраслях промышленности, таких как упаковка, автомобилестроение, медицина, текстильная промышленность, производство строительных материалов и т.д., способствует росту спроса. Ожидается, что к 2026 году производство полипропилена может достичь 88 миллионов тонн. Это подтверждает тенденции к

увеличению потребления пластика, а также развитие технологий переработки и необходимость улучшения его свойств. Однако современная промышленность запрашивает материалы с такими свойствами, которые пока не достижимы для обычных полимеров.

Использование УНТ в матрице полипропилена для усовершенствования механических, термических и реологических характеристик полимерного материала

В работе [51] было проведено комплексное исследование для изучения влияния МУНТ на физические, термические, механические и электрические свойства нанокомпозитов ПП/МУНТ. Экспериментальные результаты были дополнены теоретическими расчетами вязкости сдвига расплава (модель Cross) и удельного объема (2-доменная модель Tait). Было установлено, что наличие МУНТ несущественно влияет на такие свойства, как температура плавления и кристаллизации, а также степень кристалличности нанокомпозитов ПП/МУНТ. При добавлении до 5 мас.% МУНТ нанокомпозит ПП/МУНТ по-прежнему остается неньютоновской жидкостью, а его свойства разжижения при сдвиге при высоких скоростях сдвига делают нанокомпозиты пригодными для обработки методами экструзии и литья под давлением. Удельный объем нанокомпозитов ПП/МУНТ уменьшается с увеличением содержания МУНТ, особенно в диапазоне 1–5 мас.%, что приводит к лучшей размерной стабильности после переработки в расплаве. Теплопроводность нанокомпозита ПП/МУНТ увеличивается с ростом МУНТ. Наибольшее значение теплопроводности (0,35 Вт/м·К) было достигнуто в твердом состоянии при 5 мас.% МУНТ. Экспериментально получено, что модуль упругости при растяжении, предел прочности при растяжении и напряжение при разрыве постепенно увеличиваются с увеличением содержания МУНТ. Кроме того, удлинение при разрыве значительно уменьшается с увеличением МУНТ. Также авторами проведены теоретические исследования в рамках модели Кросса и модифицированной двухдоменной модели Тейта, которые успешно предсказали

вязкость сдвига расплава и удельный объем как функцию количества многостенных углеродных нанотрубок.

В [52] использовалась техника смешивания расплава с контролируемым временем диспергирования однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ) в полипропиленовой матрице. Композиты были приготовлены с использованием двухшнекового экструдера, оснащенного элементом обратной транспортировки, при добавлении различного количества однослойных нанотрубок от 0,29 до 6,56 мас. %. При проведении реологических измерений было обнаружено, что время выдержки в течение 20 минут показывает наименьшую среднюю молекулярную массу и низкий средний молекулярный вес по массе, что приводит к низкому индексу полидисперсности (a low polydispersity index). При этом порог реологической перколяции был достигнут при 0,29 мас. % ОУНТ. Морфологические свойства были оценены с помощью оптической и сканирующей электронной микроскопии. Во всех композитах диспергированные агломераты ОУНТ занимали менее 3 % от общей площади. Относительно крупные агломераты размером более 200 мкм были обнаружены в композитах, содержащих более 1,28 мас. % ОУНТ. Несмотря на крупные агломераты, обнаруженные при морфологических измерениях при высокой нагрузке композита из ОУНТ, предел прочности при растяжении и модуль Юнга линейно увеличивались с увеличением содержания ОУНТ, что может означать, что относительно крупных агломератов было недостаточно для того, чтобы вызвать растрескивание под напряжением.

Ряд научных работ в области композитных материалов ПП/УНТ связаны с исследованием влияния УНТ на тепловые свойства композитного материала. В [53] исследуется влияние добавления углеродных нанотрубок (0,5 и 1,0 мас. %) на процесс кристаллизации изотактического полипропилена. Исследование показало, что температура кристаллизации увеличивается с увеличением содержания нанотрубок, в то время как кристаллизация полимеров существенно не меняется. Критическая скорость охлаждения, при которой полипропилен не кристаллизуется, увеличивается с увеличением содержания углеродных

нанотрубок. Используя критическую скорость охлаждения и содержание нанотрубок, был разработан параметр эффективности зародышеобразования, который не зависит от температуры кристаллизации или нагрузки на УНТ.

В [54] изучены механические и термические свойства композиционных материалов на основе полипропилена, армированных многослойными углеродными нанотрубками. Образцы с различным содержанием МУНТ (0,4, 0,8, 1,2 и 1,5 мас. %) были изготовлены с помощью машины для компрессионного формования. Результаты показали улучшение механических свойств, а именно прочность на разрыв увеличилась на 62,80 % при 1,2 мас. % МУНТ, а ударная вязкость и твердость - на 82,14 % и 12,44 % при 1,5 мас. %. Также установлено улучшение термических характеристик. Так, температура стеклования повышается при низком содержании нанотрубок. Полученные образцы были исследованы с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Снимки подтвердили равномерное распределение многослойных углеродных нанотрубок в матрице полипропилена.

Работа [55] сосредоточена на разработке и определении теплофизических характеристик нанокомпозита УНТ/ПП. Результаты исследования показали, что образцы с 5 мас. % УНТ обладали улучшенными механическими свойствами с увеличением предела прочности при растяжении и модуля Юнга до 11% и 33 %, соответственно, по сравнению с исходными образцами. Также установлено, что термическая стабильность нанокомпозитов по сравнению с базовыми образцами увеличилась более чем на 30 °С.

В исследовании [56] рассматривается влияние многослойных углеродных нанотрубок на тепловые характеристики полипропиленовых материалов. Для получения композитных материалов использовался двухшнековый экструдер и метод литья под давлением. Автор стремился выяснить влияние различных концентраций МУНТ и моделей дисперсии, исключив компатибилизатор из исследования. Полученные результаты показали незначительное увеличение пиковых температур кристаллизации полипропилена в неизотермических

условиях при добавлении МУНТ. Важно отметить, что исследование выявило значительный "порог перколяции" при содержании 0,5 мас. % нанотрубок. Дальнейшее увеличение содержания МУНТ в отсутствие компатибилизатора приводило к существенному улучшению физических свойств. При снижении этого порога увеличенная площадь поверхности раздела между полипропиленом и МУНТ заметно повышает термическую стабильность полипропилена. Исследование также показало меньшую усадку композитных волокон по сравнению с контрольными волокнами, причем термообработанные волокна демонстрируют узкий пик плавления при температуре 170 °С. Автор заявляет о важности использования полученных результатов при разработке материалов с улучшенными физическими характеристиками, поскольку они дают ценную информацию о влиянии МУНТ на нанокompозиты полипропилена.

Еще одним немаловажным свойством полимерных материалов являются вязкоупругие свойства. Так, в [57] авторы предложили улучшить вязкоупругие свойства полипропиленовых материалов путем добавления нанонаполнителей в виде УНТ. Для определения механических характеристик использовался Micro Combi Tester (МСТ³) с наконечником алмазного индентора Вика. Присутствие нанотрубок в матрице ПП приводило к изменению микромеханических свойств нанокompозитов: как модуль вдавливания, так и твердость неуклонно увеличивались по мере увеличения нагрузки на нанотрубки. Однако увеличение твердости вдавливания является более значительным. При увеличении содержания УНТ от 1 до 5 мас. % твердость нанокompозита ПП/МУНТ увеличивалась примерно на 43 %, в то время как модуль упругости увеличивался всего на 28,5 %. Авторы также исследовали вязкоупругие свойства полученных образцов композитного материала. Установлено, что сопротивление ползучести нанокompозитов ПП/МУНТ улучшилось с добавлением МУНТ, при этом ползучесть снизилась до 20 % при увеличении количества нанотрубок от 1 до 5 мас. %.

Также были сделаны попытки усовершенствования механических характеристик композитов полипропилен-углеродные нанотрубки ПП/УНТ путем дополнительной обработки микроволнами [58]. Паван Сингх Бишт (Pawan Singh Bisht) с коллегами исследовали чувствительность к скорости деформации обработанных микроволнами полипропиленовых нанокомпозитов, содержащих 10 % объемной доли многослойных углеродных нанотрубок. Использование микроволновой обработки обеспечивает равномерное объемное отверждение композитных компонентов, что приводит к повышению механической прочности. Исследование показало, что нанокомпозит проявляет упругопластические свойства (максимальное удлинение 1,10 % при скорости деформации 3 мм/мин). Предел прочности возрастает с 5,74 МПа (при скорости деформации 1,52 мм/мин) во время испытаний на одноосное растяжение до 13,8 МПа (при скорости деформации 1 мм/мин) и 15,7 МПа (при скорости деформации 2 мм/мин). Максимальная прочность на изгиб составила 21,91 МПа, а максимальный модуль изгиба 2,69 ГПа при скорости деформации 1,25 мм/мин. Однако максимальное удлинение наблюдается при скорости деформации 1,50 мм/мин, что указывает на компромисс между прочностью и пластичностью. Это дает возможность применения подобных материалов там, где прочность и производительность материала имеют решающее значение. Также СЭМ исследование нанокомпозитов с трещинами выявляет случайное пространственное распределение УНТ при низких скоростях деформации, в то время как агломерация и вытягивание УНТ наблюдаются при более высоких скоростях. Это подчеркивает важность понимания микроструктурных изменений при различных условиях нагрузки для оптимизации производительности композита.

Имеется ряд работ, где изучена деформация ползучести и восстановление полипропилена и изменение этих свойств при добавлении в полимерную матрицу углеродных нанотрубок [59-61]. В одной из последних работ по данной теме [61] авторы предлагают путем допирования углеродных нанотрубок в полимерную матрицу полипропилена добиться повышения сопротивления ползучести

нанокompозита. В этом исследовании свойства ползучести нанокompозита ПП/УНТ с различным содержанием нанотрубок при постоянных нагрузках на разных уровнях изучены с помощью атомистического моделирования, применив метод крупнозернистого (*the coarse-grained CG*) МД-моделирования [62], при котором кластер атомов преобразуется в гранулу CG.

М. Сабет в своей статье [63] исследовал влияние как однослойных, так и многослойных углеродных нанотрубок на термическое поведение и кинетику кристаллизации изотактических полипропиленовых композитов. Включение УНТ привело к заметному повышению температуры кристаллизации без существенного изменения температуры плавления полимера. Кроме того, результаты выявили повышение критической скорости охлаждения с увеличением концентрации УНТ. Исследование МУНТ в нанокompозитах ПП выявило ключевой порог перколяции при 0,5 % (по весу) нанотрубок. При снижении этого порога наблюдалось улучшение физических свойств без необходимости использования компатибилизатора. Увеличенная площадь поверхности раздела между полипропиленом и МУНТ значительно повышает термическую стабильность полипропилена. Полученные результаты дают возможность создавать новые уникальные нанокompозитные материалы на основе ПП путем допирования УНТ, обладающих улучшенными термическими свойствами, которые подходят для целевых применений, требующих высокой производительности.

Использование УНТ в матрице ПП с целью создания электропроводящих композиционных материалов

Уже достаточно давно доказана перспективность использования углеродных нанотрубок для придания поверхности материалов высоких электропроводящих свойств [64-68]. Особое внимание ученые всего мира уделяют возможности создания проводящих полимеров и их потенциального применения. В последние годы многие проводящие полимеры использовались для изготовления

электронных устройств, аккумуляторных батарей, искусственных мышц, преобразования солнечной энергии и датчиков [69-70].

В [71] описан способ увеличения проводимости нанокомпозита полипропилен/УНТ путем добавления внешнего зародышеобразователя на основе сорбита и путем контроля скорости охлаждения. Тем самым способность УНТ к зародышеобразованию кристаллов в полипропилене контролировалась. Авторами было получено небольшое увеличение проводимости по сравнению с ПП/УНТ при быстром охлаждении (~ 150 °C/мин). Однако при медленном процессе охлаждения ($\sim 1,5$ °C/мин) крупные кристаллиты ПП были индуцированы только с небольшим количеством зародышей. Поэтому большинство частиц УНТ не смогли участвовать в зародышеобразовании кристаллов ПП, так что они могли концентрироваться для формирования проводящих сетей посредством улучшенного эффекта исключения объема. Это значительно увеличило проводимость нанокомпозитов ПП/УНТ, а порог перколяции был значительно снижен с 0,75 % по весу до 0,36 % по весу. В работе авторы подчеркивают решающее влияние контроля способности зародышеобразования УНТ и размера кристаллитов полимера на проводимость с использованием медленного охлаждения в дополнение к отжигу.

В [72] исследованы электрические и электромеханические характеристики (пьезоимпеданс) композитов МУНТ/ПП при воздействии переменного тока и проведено их сравнение с аналогами на постоянном токе (пьезосопротивление). Частотные характеристики и пьезоимпедансные характеристики были исследованы с учетом двух конфигураций электродов. Первая конфигурация состояла из обычных медных кабелей, скрепленных токопроводящей краской (так называемая “резистивная конфигурация”). Второй вариант был с повышенной диэлектрической проницаемостью, в котором предполагалось усилить емкостную составляющую (“диэлектрическая конфигурация”). На основании полученных результатов сделан вывод о возможности использования значения фазового угла переменного тока в качестве нового параметра для количественной оценки

чувствительности интеллектуальных материалов к деформациям. Этот параметр не только обеспечивает более высокую чувствительность, но и предоставляет ценную информацию о резистивных/емкостных свойствах без необходимости в схемотехнической модели. Рассмотренная концепция переменного тока оказалась жизнеспособной альтернативой для повышения электромеханической чувствительности углеродных наноструктурированных нанокомпозитов. Помимо получения новых знаний эти результаты способствуют разработке устройств, чувствительных к деформации и движению, особенно на основе гибких полимеров, таких как тактильные датчики для человеко–машинных интерфейсов, а также для мягкой робототехники.

В [51] установлено, что электрические свойства нанокомпозитов ПП/МУНТ изменяются от изоляционного к полупроводниковому диапазону с увеличением содержания МУНТ в композитном материале. При этом нанокомпозит ПП/МУНТ не является электропроводящим до 3 мас. %, тогда как при содержании МУНТ выше 3 мас. % из-за образования полностью проводящей сетки нанокомпозит является полупроводниковым. Электропроводность резко увеличивается от 10 – 12 М/м до 10 – 1 См/м, что характерно для явления перколяции. Кроме того, отмечено, что электропроводность нанокомпозита ПП/МУНТ не зависит от температуры литья под давлением.

Электрические свойства композитных материалов ПП/УНТ были оценены также в [73]. В результате статистической теории перколяции было установлено, что порог электрической перколяции составляет 1,4 мас. % при критическом показателе t , равном 2,05. Объемная электропроводность увеличивается с увеличением содержания ОУНТ в композитах. Таким образом, сделан вывод о том, что благодаря контролируемому времени выдержки и превосходному дисперсионному состоянию, улучшение электропроводности в полипропиленовой матрице было достигнуто благодаря новому процессу смешивания расплава без дополнительных модификаций. Реологические, морфологические и электрические измерения подтвердили, что была сформирована оптимизированная

дисперсионная и электропротекающая сетка из ОУНТ, содержащая около 1,28 мас. % ОУНТ в полипропилене. Однако, учитывая тот факт, что ОУНТ обладают лучшими свойствами, чем МУНТ, порог электрической перколяции при 1,28 мас. % ОУНТ может не соответствовать ожиданиям.

Также имеются работы, где для придания проводящих свойств полимерному материалу одновременно с введением углеродных нанотрубок используют определенные условия получения нанокомпозитов [74-76]. В работе [75] исследовано влияние условий литья под давлением на кристаллическую структуру и электрическое сопротивление нанокомпозитов ПП/УНТ. Композитные материалы получены путем смешивания расплава в двухшнековом экструдере с одновременным вращением, а затем методом литья под давлением получены композитные материалы на основе полипропилена с МУНТ. Получены образцы с одинаковым содержанием МУНТ, но с разными температурами формы и скорости впрыска. Электрические характеристики показали, что повышение температуры формы и скорости впрыска приводит к снижению удельного электрического сопротивления.

В [76] авторами исследовано одновременное влияние присутствия углеродных нанотрубок и сдвигового воздействия на реологические и электрические свойства, а также на поведение при кристаллизации нанокомпозитов на основе полипропилена. Результаты реологических анализов показали, что с увеличением содержания УНТ в матрице полимера твердость увеличивается и максимальное значение твердости достигается при содержании УНТ 2 мас. %. Результаты изотермической кристаллизации показали, что увеличение содержания УНТ в полимере также влияет на температуру кристаллизации. В то же время установлено, что температура кристаллизации не изменяется при сдвиге. При неизотермической кристаллизации с увеличением содержания УНТ кинетика кристаллизации улучшается, и это становится более выраженным при сдвиге. Результаты термического анализа подтвердили, что температура плавления незначительно снижается, а кристалличность остается

практически неизменной при увеличении содержания УНТ до 2 мас. %. Однако, когда содержание УНТ увеличилось до 4 мас. %, кристалличность значительно снизилась из-за ограниченной кристаллизации. Когда этот наноккомпозит подвергали сдвигу, его кристалличность повышалась. Также установлено, что электропроводность увеличивается с увеличением содержания УНТ, в то время как при сдвиге она уменьшается, а уязвимость наноккомпозитов к сдвигу уменьшается с увеличением содержания УНТ.

Уникальные проводящие, механические и электрические свойства УНТ дают возможность использовать эти наночастицы в качестве нанодобавок в полимерную матрицу для создания тензотермических датчиков. В [77] были подготовлены наноккомпозиты полипропилен/углеродные нанотрубки (ПП/УНТ) с различными концентрациями УНТ (1, 2, 3, 5 и 7 мас. %). Композиты ПП/УНТ получали путем компаундирования расплава с использованием двухшнекового экструдера. Композиты испытывали в качестве тензодатчиков для контроля конструкций. Такие датчики были встроены в призмы цементного раствора и испытаны в режиме 3-точечного изгиба, регистрируя изменение импеданса при возрастающей нагрузке. Установлено, что наноккомпозиты ПП/УНТ с 5 и 7 масс. % УНТ имеют интересные сенсорные свойства. В частности, наилучший результат был отмечен для наноккомпозита ПП/УНТ с 5 мас. % УНТ. Температура плавления наноккомпозитов ПП/УНТ незначительно снижается по сравнению с чистыми ПП (примерно на 2 °C) из-за уменьшения размера кристаллитов. Также установлено, что нанотрубки существенно влияют на механические свойства, в частности, на модуль упругости и деформацию при разрушении. Модуль упругости незначительно увеличивается при 1 мас. % от содержания УНТ (+2 %), в то время как более значительное увеличение было зарегистрировано при более высоких нагрузках УНТ (+11 %, 15 % и 16 % при добавлении 2, 3 и 5 мас. %, соответственно). При дальнейшем увеличении концентрации УНТ модуль упругости начинает уменьшаться.

Также была исследована деформационно-чувствительная способность нанокompозитов ПП/УНТ, встроенных в цементный раствор, при измерении изменения импеданса. Содержание УНТ в 1 и 2 мас. % в полимерной матрице не показали существенных результатов. Однако содержание УНТ в количестве 3,5 и 7 мас. % дали хорошие результаты. Импеданс начал увеличиваться при очень низких нагрузках (350 – 450 Н) и приобретал начальное значение при снятии нагрузки. При измерении среднего калибровочного коэффициента (GF) наилучший результат был отмечен для нанокompозита ПП/УНТ с 5 мас. % УНТ. Он составил около 1400. На основании полученных результатов авторы заявляют о возможности создания новых дешевых тензометрических датчиков.

Добавление УНТ в матрицу полимера открывает новые возможности для создания композиционных материалов с улучшенными электромагнитными экранирующими свойствами. Это может найти применение в различных областях, включая электротехнику, телекоммуникации и оборонную промышленность.

В работе [78] получены композитные материалы на основе полипропилена, допированного наночастицами, а именно, графеновыми нанопластинами (GNP) и многослойными углеродными нанотрубками. Изготовлены образцы в виде панелей толщиной 1 мм и изучены свойства полученных композитов для возможности экранирования электромагнитных помех. Структурные и морфологические исследования показали, что полученные композитные материалы обладают определенными свойствами, а концентрация и природа наполнителя влияют на структуру наноматериалов и их проводимость. В случае использования в качестве нанодобавок графеновых нанопластин получены композиты с более низкой проводимостью и менее эффективным экранированием электромагнитных помех. Что касается композитных панелей ПП/УНТ, то было установлено, что они демонстрируют превосходное затухание электромагнитных помех более 40 дБ при концентрации УНТ 10 мас. %. Авторы подчеркивают важность данной разработки, так как ПП является одним из наиболее

используемых полимеров, лучшим для литья под давлением и практически бесконечно перерабатываемым.

Ашиш и Вишал в своих работах [79-80] предложили способ создания нанокompозитного материала для использования в качестве механически прочного экранирующего материала для удовлетворения промышленных потребностей в экранировании. В [79] описана технология получения нанокompозитов ПП/МУНТ с использованием двухшнекового экструдера. Исследования показали низкий порог просачивания (0,1 мас. %), что указывает на превосходную дисперсию МУНТ в полипропиленовой матрице с проводимостью постоянного тока $4,21 \times 10^{-6}$ См/см. Нанокompозиты демонстрируют повышенный предел прочности при растяжении и модуль упругости, который достигает 33,24 и 611,15 МПа при 5 мас. % МУНТ. Благодаря улучшению этих свойств авторы делают вывод о возможности использования данных композитных материалов в качестве механически прочных защитных материалов для защиты от электромагнитных помех в широком диапазоне частот. Позже Ашиш и Вишал [80] исследовали механические свойства многослойных углеродных нанотрубок и нанокompозитов из полипропилена, армированного углеродным волокном, проводимость от постоянного тока и свойства защиты от электромагнитных помех. Нанокompозиты были получены методом расплавления с использованием двухшнекового экструдера и последующим литьем под давлением. Исследования показали улучшение предела прочности при растяжении (на 31,14 %) и модуля упругости нанокompозитов (60,14 %). При этом электропроводность по постоянному току улучшилась с $2,07 \times 10^{-10}$ до $9,58 \times 10^{-2}$ с/см. Нанокompозиты продемонстрировали эффективность экранирования в 51,9 дБ при максимальной загрузке наполнителя в диапазоне 8,2 – 12,4 ГГц для образца толщиной 2 мм.

1.3.2. Полимерные композитные материалы на основе полиметилметакрилата

Полиметилметакрилат (ПММА) — легкий синтетический полимер, который обладает высокой прозрачностью, атмосферостойкостью, хорошими физико-механическими и электроизоляционными свойствами. ПММА не является токсичным, что значительно расширяет область применения данного материала. Он хорошо известен своей высокой ударной вязкостью, светопрозрачностью, хорошими условиями обработки и выдающейся биосовместимостью [81]. Полиметилметакрилат используется в светотехнике, медицине, авиа- и машиностроении и т.д. Однако свойства термической и механической стабильности ПММА недостаточно высоки для удовлетворения промышленных потребностей. Поэтому сейчас актуальным вопросом является внесение различных изменений в конструкцию для улучшения его физических свойств. Получение новых материалов с заранее прогнозируемыми физико-механическими свойствами позволит расширить область применения полимеров на основе ПММА. Структурная формула ПММА приведена на рисунке 1.4.

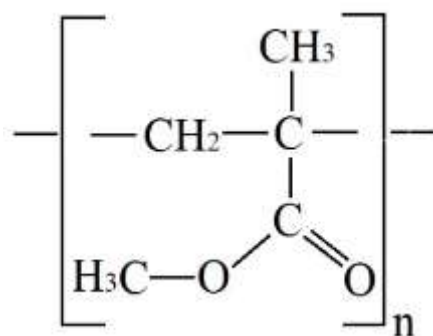


Рисунок 1.4 - Структурная формула полиметилметакрилата

Использование УНТ в качестве нанодобавок для повышения прочностных характеристик ПММА

Армирование углеродными нанотрубками играет решающую роль в потенциальном применении композитов на основе полимеров. Их результаты часто показывают увеличение модуля упругости и прочности на сжатие таких композитов. Имеется достаточно большое количество исследований по оценке прочностных, термомеханических, электрических и других физико-механических характеристик полимерных нанокомпозитов на основе ПММА, модифицированных введенными УНТ [82-84].

Были получены композиты, армированные МУНТ (2, 5 и 10 мас. %). Механические испытания показали, что с увеличением количества МУНТ модуль упругости и твердость композита увеличиваются по сравнению с чистым полимером [82]. В работе [83] композиты ПММА/МУНТ были получены простым смешиванием раствора ПММА с МУНТ в различных концентрациях (2,5 мас. %, 5 мас. % и 10 мас. %). Было обнаружено, что модуль упругости и твердость композита ПММА/МУНТ с содержанием нанотрубок 5 мас. % увеличились на 44 % и 27 %, соответственно, по сравнению с чистым ПММА. Однако для композитов, содержащих 10 мас. % нанотрубок, твердость и модуль упругости снизились на 28 % и 23 %, соответственно, по сравнению с композитом, содержащим 5 мас. % нанотрубок. Был проведен динамический механический анализ (ДМА) композитов ПММА/МУНТ. Комплексный модуль упругости для композита ПММА/МУНТ с содержанием 5 мас. % нанотрубок и образца чистого ПММА сравнивали в динамическом режиме в диапазоне частот 50 - 210 Гц. Было обнаружено, что модуль упругости композита, содержащего 5 мас. % нанотрубок, увеличивается во всем диапазоне частот. Таким образом, преимущество композиций с низким содержанием МУНТ в ПММА для применения в диапазоне частот с низкой и средней нагрузкой было доказано в работе [83].

Однако данная проблема актуальна и на сегодняшний день, поскольку продолжают поиски оптимального количества нанотрубок, приводящего к созданию необходимого материала с заданными характеристиками, и поиск новых технологий получения таких композитов. Так, в работе [85] изучены свойства

композиционных материалов на основе ПММА, допированных УНТ, и установлено, что смесь ПММА/УНТ создает цемент, сочетающий свойства многофункционального полимера с механическими армирующими свойствами УНТ. На рисунке 1.5 представлено схематичное изображение композиционного материала на основе полиметилметакрилата, допированного углеродными нанотрубками. Обнадеживающие результаты этой работы свидетельствуют о появлении нового высокоэффективного эластичного скважинного цемента, пригодного для бурения нефтяных и газовых скважин.

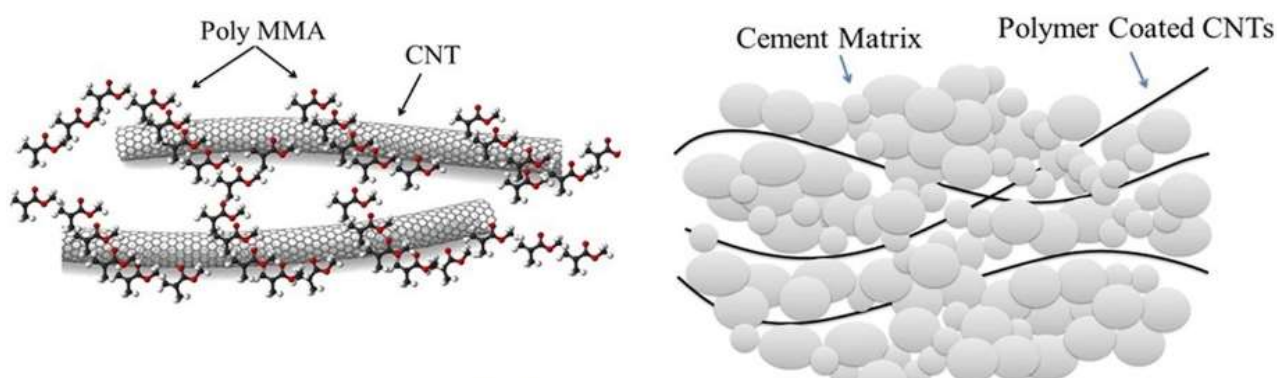


Рисунок 1.5 - Схематичное изображение композиционного материала на основе полиметилметакрилата, допированного углеродными нанотрубками [85]

Были получены композиты с использованием методов горячего прессования и литья под давлением. Проведенные исследования [86] показали, что увеличение концентрации УНТ в композитах полиметилметакрилат/УНТ (ПММА/УНТ) приводит к увеличению модуля упругости и снижает деформацию разрушения композитов. Используя литье под давлением [87], изучена зависимость механических свойств композитов ПММА/УНТ от параметров обработки, включая давление, время выдержки, температуру инжекционного расплава и концентрацию УНТ. Обнаружено, что прочность на разрыв и удлинение при разрушении уменьшились примерно на 30 % и 40 %, соответственно, а твердость немного увеличилась с увеличением концентрации УНТ от 0 до 1,5 масс. %.

В медицине акриловые костные цементы в основном используются в качестве цементирующего материала для передачи нагрузки между костью и протезным имплантатом при операциях по замене суставов. Этот тип материала обладает многими преимуществами, такими как быстрая реакция полимеризации, легкость в подготовке и нанесении, а также быстрое восстановление пациента. Однако из-за недостаточных механических свойств и недостаточной биологической активности применение ПММА не является достаточно эффективным. Акриловые костные цементы не прилипают непосредственно к кости. Непрямая поверхностная адгезия увеличивает вероятность образования зазора между костью/цементом и цементом/имплантатом [88-89], что может привести к расшатыванию имплантата и быстрому распространению бактерий. В [90] для получения биологически активного цемента было предложено допирование ПММА углеродными нанотрубками. Основываясь на всех результатах механических испытаний, композиты из ПММА с добавлением УНТ и восстановленного оксида графена (ВОГ) показали более высокие результаты испытаний на сжатие, изгиб и растяжение. Добавление восстановленного оксида графена в концентрации 0,5 мас.% увеличивает модуль упругости и прочность композитных цементов из ПММА/УНТ/ВОГ до $187,48 \pm 5,79$ МПа и $2058,50 \pm 39,61$ МПа соответственно. То есть оксид графена дополнительно улучшает механические свойства цементов по сравнению с добавлением только углеродных нанотрубок. Тем самым представляется, что новый биологически активный цемент является перспективным материалом для операций по замене суставов.

Использование УНТ в качестве нанодобавок в полимерную матрицу ПММА для защиты от электромагнитных помех и повышения электрических характеристик исходного материала

В настоящее время из-за стремительного роста проблем с электромагнитными помехами (ЭМП) особое внимание привлекают материалы, защищающие от электромагнитного излучения. Благодаря своим характеристикам,

таким как легкий вес, высокая механическая прочность, антикоррозийность и хорошая химическая стабильность, углеродные материалы с вспененной структурой демонстрируют большой потенциал в защите от электромагнитных помех и в последние несколько лет привлекают к себе все большее внимание. Проблема разработки новых материалов для электромагнитных экранов с повышенной эффективностью весьма актуальна, поскольку электромагнитные ресурсы широко используют, а число действующих радиоэлектронных средств постоянно увеличивается. Применение композиционных и углеродных материалов для защиты от электромагнитных полей является перспективным направлением.

Имеется множество работ, связанных с внедрением углеродных нанотрубок в матрицу ПММА с целью разработки новых материалов для электромагнитных экранов с повышенной эффективностью [91-92]. Так, в [91] были исследованы характеристики поглощения электромагнитного излучения нанокompозитной пеной из полиметилметакрилата, допированного углеродными нанотрубками, с ламинированной конфигурацией. Установлено, что свойства поглощения электромагнитных волн улучшаются за счет слоистой структуры пенопластов нанокompозитов. Полоса поглощения ламинированного пенопласта составляет 3,5 ГГц (8,9 – 12,4 ГГц), что на 0,8 ГГц шире, чем у однослойного нанокompозитного пенопласта толщиной 2 мм. Потери на отражение ламинированного нанокompозитного пенопласта ниже, чем у однослойного пенопласта в широком диапазоне частот. В основном это связано с ламинированной структурой, которая снижает отражательную способность микроволнового излучения в верхнем слое и одновременно улучшает потери микроволнового излучения в нижнем слое.

В работе [93] излагаются различные подходы к синтезу углеродных материалов с вспененной структурой, включая 3D-печать, быстрое испарение растворителя, процесс сверхкритического вспенивания, метод карбонизации и т.д. Также в работе обсуждаются свойства экранирования электромагнитных помех различных углеродных материалов с вспененной структурой, включая

композиционные материалы на полимерной основе, армированные УНТ. Наконец, обсуждаются существующие проблемы и возможные решения в этой области. Превосходная гибкость, термическая стабильность, механическая прочность, электропроводность, сенсорные, емкостные и радиационно-защитные свойства нанокompозитных полимеров на основе ПММА и нанонаполнителей подходят для многих технических применений.

Особое внимание уделяется структурным конструкциям для улучшения характеристик поглощения электромагнитных волн полимерными нанокompозитами. Даньфэн Чжоу и соавторами [94] предложены конструкции из поочередно расположенных листов чистого ПММА и ПММА/УНТ с целью получения пенопласта с альтернативной градиентной структурой. Теоретические и экспериментальные результаты установили, что полоса поглощения нового материала расширяется до 3,2 ГГц (8,8 – 12,0 ГГц), а минимальные потери на отражение уменьшаются до –30,2 дБ при процентном содержании УНТ 8 масс. %. Это обеспечивает эффективный способ проектирования и изготовления легких и качественных материалов, поглощающих электромагнитное излучение.

В работе [95] сообщается о возможности формирования композитных гранул полиметилметакрилата, содержащих углеродные нанотрубки, которые обладают хорошей электропроводностью и высокой оптической прозрачностью. Несмотря на использование небольшого количества нанотрубок (~0,0068 - 0,068 об.%), проводящие каналы были созданы за счет гомогенного декорирования УНТ на частицах ПММА, полученных методом электростатической сборки. В работе были исследованы электропроводность и прозрачность изготовленных композитных таблеток УНТ/ПММА. Результаты этого исследования могут сыграть важную роль в создании легких, проводящих и прозрачных полимерных композитов с необходимыми физическими свойствами.

Еще один метод получения композитного пенопласта из полиметилметакрилата и многостенных углеродных нанотрубок для защиты от электромагнитных помех предложен в работе [96]. Заявленный композиционный

материал был получен использованием процесса нанесения покрытия раствором и технологии вспенивания при помощи сверхкритической жидкости. Благодаря избирательному распределению МУНТ на границе фаз ПММА и концентрации МУНТ внутри стенок ячеек, композитная пена обладает хорошей электропроводностью при низком содержании наполнителя, а ее порог перколяции составляет всего 0,019 об.%. Установлено, что композит ПММА/МУНТ (5,0 мас. % МУНТ) обладает хорошим сочетанием низкой плотности ($0,49 \text{ г/см}^3$), высокой электропроводности ($3,19 \text{ См/м}$) и высокой эффективности экранирования (35,9 дБ). Его удельная эффективность экранирования достигает $356,5 \text{ дБ}\cdot\text{см}^2/\text{г}$, что превосходит многие известные полимерные нанокомпозиты. Нанокомпозитные пены также обладали хорошими механическими свойствами.

В работе [97] гранулы ПММА, покрытые МУНТ, диспергировали в матрице термопластичного полиуретана (ТПУ) методом смешивания расплава. Было измерено и сравнено влияние размера гранул ПММА на чувствительность к давлению. Результаты чувствительности к давлению показывают, что с увеличением приложенного давления на композиты гранулы ПММА с покрытием из МУНТ, присутствующие в матрице ТПУ, перемещались ближе друг к другу и образовывали трехмерные проводящие сетчатые структуры на пороге просачивания через границы раздела ПММА с покрытием из МУНТ. Наличие гранул из ПММА с МУНТ способствовало достижению раннего контакта даже при низких нагрузках. Композиты также обладали улучшенной теплопроводностью. Полученные материалы авторы работы рекомендовали в качестве идеальных кандидатов для применения в системах измерения давления.

В работе [98] показана возможность разработки композитов, допированных МУНТ, которые образуют стабильную перколяционную сетку и демонстрируют высокую электропроводность. Описывается процесс галогенирования, который может обеспечить эффективный контроль электрических характеристик нанокомпозитов ПММА/МУНТ. В данной статье авторы показали возможность

простой технологии получения композитов с пространственным локализованным распределением углеродных нанотрубок. Полученный композиционный материал (МУНТ 1,55%) обладает высокой электропроводностью, которая составляет $2,86 \times 10^{-2}$ См/см, и низким порогом просачивания, составляющим около 0,37% об.

В [99] предложена технология получения гибких монополярных антенн из полиметилметакрилата, наполненного одностенными углеродными нанотрубками (ОУНТ). Были оценены коэффициенты отражения, диаграммы направленности и максимальное усиление неизогнутой и изогнутой антенн из ОУНТ. На основании полученных результатов сделан прогноз о возможности применения пленок ПММА/ОУНТ для изготовления гибких антенн. В работе [100] авторами представлены полимерные антенны из ПММА прямоугольной и круглой формы. Вместо традиционной меди для проводящей части и плоскости заземления используются углеродные нанотрубки. Вместо традиционной меди для токопроводящей части и заземляющей плоскости используются углеродные нанотрубки (УНТ). Установлено, что полученные конструкции находят подходящий компромисс между размером, коэффициентом усиления и эффективностью, подчеркивая их практическую жизнеспособность в реальных условиях применения.

В рассмотренных статьях доказана возможность создания новых материалов с улучшенными характеристиками путем легирования углеродными нанотрубками. Это подчеркивает важность низкого процентного содержания УНТ (от 0,5 до 1,5%).

1.3.3. Полимерные композитные материалы на основе поливинилового спирта

Еще одним объектом исследования, рассмотренным в работе, был выбран полимерный материал на основе поливинилового спирта. Поливиниловый спирт (ПВС, межд. *PVOH*, *PVAL*, *PVA*) - недорогой, гидрофильный, нетоксичный, стабильный, термопластичный полимер (рис. 1.6).

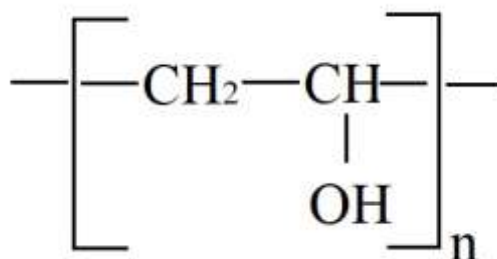


Рисунок 1.6 - Структурная формула полимера поливинилового спирта

Ежегодное мировое производство поливинилового спирта достигает сотен тысяч тонн. Среди многообразия свойств ПВС выделяется способность этого спирта придавать адгезивные свойства материалам. Клей на основе поливинилового спирта характеризуется высокой плотностью и вязкостью. Этот полимер устойчив к воздействию бензина, масел и кислот, что делает его незаменимым компонентом при производстве строительных материалов и защитных покрытий [101]. Полимеры на основе ПВС экологичны, что дает возможность использовать их в медицине [102]. Еще одним немаловажным преимуществом этого полимера является его способность легко смешиваться с наполнителями. Это значительно расширяет сферу его применения, так как в последние годы полимерные композиционные материалы стали особенно востребованы [103]. Поливиниловый спирт (ПВС) и его производные активно исследуются как высокоэффективные армирующие компоненты в композитных материалах. Их уникальные свойства делают их особенно перспективными для нанокompозитов, где критически важны высокая прочность, управляемая анизотропия и совместимость с различными матрицами. В последние годы множество исследований были сосредоточены на композитах из поливинилового спирта, допированных углеродными нанотрубками. [104-105].

Необходимо отметить, что одним из важных условий получения композитных материалов с усовершенствованными свойствами является выбор способа диспергирования наночастиц в полимерную матрицу. Достаточно простой

метод получения композитных материалов предложен в работе [106]. Диспергирование УНТ в сильной кислоте с последующей обработкой ультразвуком позволили получить хорошие дисперсии нанотрубок при высокой концентрации. Значительно улучшенные общие механические свойства этих нанокомпозитных пленок наблюдались по сравнению с чистой пленкой ПВС. Так, при содержании 9,1 мас. % МУНТ получено 4,5-кратное увеличение модуля Юнга, 2,7-кратное увеличение прочности на разрыв и 4,1-кратное увеличение ударной вязкости.

В работе [107] исследованы механические свойства композиционного материала ПВС/УНТ. Для предотвращения агломераций УНТ углеродные нанотрубки были предварительно диспергированы в пластификаторе с помощью ультразвуковой обработки (30 минут при 20 Вт, 15 кГц). В качестве диспергатора авторами предложен полиоксиэтиленсорбитанмоноолеат (Tween 80). Установлено, что использование Tween 80 в качестве диспергирующего агента приводит к хорошему распределению УНТ без очевидной агрегации в композитном материале, и тем самым, образованию стабильного комплекса ПВС/УНТ даже при содержании УНТ 0,5 масс. %. Также авторами исследованы механические свойства полученного композита в зависимости от типа волочения - холодного или горячего. Установлено, что такая обработка улучшает выравнивание УНТ вдоль оси волокна, повышая кристалличность и степень ориентации ПВС. Авторы наблюдали, что прочность композитного волокна значительно улучшилась за счет увеличения количества волочения. Так прочность волокна значительно возрастает после 3-кратного холодного (при комнатной температуре) волочения. Кроме того, удлинение при разрыве образцов, содержащих УНТ, снизилось по сравнению с образцом без УНТ. Но когда содержание УНТ увеличилось до 0,5 мас. %, механические свойства волокна начали ухудшаться. Поэтому оптимальное содержание УНТ в матрице ПВС должно находиться в диапазоне 0,1 – 0,5 мас. %.

В работе [108] также исследованы механические свойства композита ПВС/УНТ. Авторами установлено, что равномерное диспергирование УНТ в полимерной матрице обеспечивает повышенную прочность и жесткость комплекса. При этом деформация до разрушения оставалась высокой (до 23,3 %), что обусловило высокую ударную вязкость (до 125 Дж г⁻¹).

Имеются также работы, где комплекс ПВС/УНТ использовался в качестве гибридных модификаторов для улучшения механических свойств цементного раствора [109]. Исследовались образцы цемента без добавок (эталонный образец) и с содержанием УНТ и содержанием комплекса ПВС/УНТ. Установлено, что добавление УНТ в матрицу цемента приводит к улучшению механических свойств (прочность на сжатие/изгиб увеличилось на 33 – 42 %). Однако совместное использование УНТ (0,5 %) и ПВС (1 %) обеспечивает наилучшие механические свойства среди всех образцов, увеличивая прочность на сжатие/изгиб модифицированного цемента на 53 % - 101 % по сравнению с эталоном. Авторы объясняют это тем, что действие сил Ван-дер-Ваальса приводит к сильному самопритяжению УНТ, проявляя тенденцию к образованию агломератов. Молекулы ПВС улучшают дисперсию наночастиц. Во-первых, гель ПВС действует как некий пространственный барьер, увеличивая расстояние между наночастицами. Это ослабевает силы Ван-дер-Ваальса между наночастицами, тем самым дополнительно предотвращая агломерацию УНТ. Во-вторых, гель ПВС эффективно поддерживает стабильность дисперсии наночастиц во время смешивания комплексов УНТ/ПВС с цементом.

Поливиниловый спирт, обладающий высокой диэлектрической прочностью и способностью накапливать заряд, привлекает все большее внимание в электронной промышленности. При добавлении УНТ к матрице ПВС можно получить проводящий полимерный нанокомпозит с уникальными свойствами, который может использоваться в качестве многофункциональных материалов для разнообразных применений.

Имеется ряд работ, где исследуются проводящие свойства полимера на основе поливинилового спирта путем допирования углеродными нанотрубками. Так, в [110] рассматривается композитный электрод из многослойных УНТ и поливинилового спирта, который используется для улучшения характеристик электрода при емкостной деионизации. Авторами получено, что такого типа электрод обладал сильной гидрофильностью, высокой мезопористостью (что облегчает перенос электронов), хорошими емкостными свойствами и большой доступностью пор.

В работе [111] были получены композиты ПВС/УНТ в виде тонких листов, так называемых «buscuraperg». Установлено, что диэлектрическая проницаемость увеличивается при введении УНТ в матрицу полимера. Образцы помещались в печь, где температура измерения варьировалась в диапазоне от 30 до 150 °C (303 – 423 K) с шагом 10 градусов. Приложенное переменное напряжение составляло 1 В, а измерения проводились в диапазоне частот от 0,1 до 1 МГц с использованием альфа-анализатора. В нанокompозитах наблюдалось небольшое увеличение электропроводности образцов. Проводимость переменного тока увеличивается с ростом температуры.

Авторами работы [112] были получены композитные материалы ПВС/УНТ путем вакуумной инфильтрации в сочетании с методом горячего прессования. Результаты показали улучшение тепловых, электрических и электромагнитных помех экранирующих свойств за счет образования плотных сетей многослойных УНТ. Тепловые и электрические свойства полученного нанокompозита по сравнению с чистым полимером ПВС возросли с 1,394 Вт/м·К до 2,473 Вт/м·К и с 463,5 См/м до 714,3 См/м, соответственно. Характеристики электромагнитных помех достигли 27,08 дБ. Также приводится зависимость исследуемых характеристик полученного материала от слойности используемых нанотрубок. Так, по сравнению с МУНТ, одно- и двухслойные УНТ продемонстрировали лучшие характеристики в отношении тепло- и электропроводности. Предложенный метод изготовления подобных тонких листов ПВС/УНТ является

перспективным продуктом для производства гибких и многофункциональных материалов с использованием быстрого и экономически эффективного подхода.

В одной из последних работ [113], связанных с получением композиционных материалов на основе композита ПВС/МУНТ, авторами предложено использование подобных полимерных систем для высокопроизводительной оптоэлектроники. Эти материалы были получены с использованием простой технологии литья из раствора с различным содержанием МУНТ (0, 0,05, 0,25, 0,5 и 1 мас. %. Рентгеновская дифракция подтвердила полукристаллический характер структуры ПВС, на которую незначительно влияет добавление МУНТ. На длинах волн от 200 до 2500 нм исследованы оптические характеристики. Было обнаружено уменьшение ширины запрещенной зоны (ΔE_g) при включении МУНТ как для разрешенных не прямых, так и для прямых переходов. Нормальная дисперсия в исследуемом диапазоне длин волн была получена с помощью анализа показателя преломления (n). Уменьшение ширины запрещенной зоны и увеличение показателя преломления n из-за добавления МУНТ предполагает их использование в оптических устройствах. При комнатной температуре было обнаружено, что диэлектрическая проницаемость, потери и проводимость переменного тока зависят от частоты (100 Гц – 1 МГц) и концентрации МУНТ. Пленки ПВС, как правило, имеют более высокую удельную электропроводность при добавлении МУНТ, что может служить в нескольких полупроводниковых приложениях. Результаты демонстрируют полезность нанокompозитных материалов ПВС/МУНТ в различных приложениях, таких как УФ-экранирование, фотодатчики, устройства с настраиваемой запрещенной зоной, оптические устройства с контролируемым показателем преломления и гибкие оптоэлектронные устройства следующего поколения.

1.3.4. Композитные материалы на основе поливинилпирролидона

Как известно, многие изоляционные полимеры и полимерные нанокомпозиты являются биосовместимыми материалами, подходящими для инженерии костной ткани и применения в электронике. Сообщалось, что повышение проводимости таких изоляционных полимерных каркасов улучшает их биосовместимость [114]. Однако проводимость ($\sigma < 10^{-8}$ См/м) и диэлектрическая проницаемость ($\epsilon < 10$) обычных биополимеров, таких как поливиниловый спирт (ПВС), поливинилпирролидон (ПВП), чрезвычайно низки. Таким образом, повышение ϵ или σ этих материалов на полимерной основе при сохранении их гибкости необходимо для их широкого применения (в электронике и в биомедицине). Среди биосовместимых полимеров недорогие ПВС и ПВП имеют множество важных биомедицинских и технологических применений. Эти водорастворимые полимеры хорошо совместимы с человеческим организмом, нетоксичны и легко синтезируются [115].

Поливинилпирролидон (ПВП или повидон, англ. *PVP*) — это водорастворимый полимер, получаемый полимеризацией винилпирролидона (рис.1.7). Он представляет собой синтетический полимер, который широко используется в различных отраслях благодаря своим уникальным свойствам.

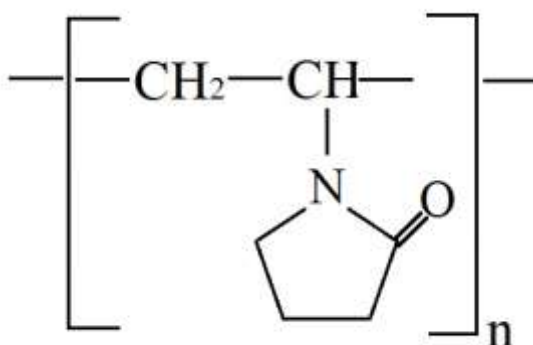


Рисунок 1.7 - Структурная формула полимера поливинилпирролидона

Экспериментально изучены биоразлагаемость, противомикробная активность и свойства гидрогелей из ПВП. В [116] было исследовано влияние

молекулярной массы ПВП (с использованием четырех различных молекулярных масс) на способность наматывать различные структуры из нанотрубок (трех различных структур) и его влияние на диспергируемость нанотрубок в полимерной матрице. Было замечено, что нанотрубки различной структуры демонстрируют стабильные дисперсии в полимерной матрице, несмотря на функционализацию ПВП различной молекулярной массы, но ключевым моментом является достижение эффективной дисперсии нанотрубок при низких концентрациях ПВП. Зафиксировано повышение теплопроводности в композитах на основе МУНТ и ОУНТ, получаемых дуговым разрядом с низкомолекулярным PVP на 147% и 53% соответственно, и для композитов на основе ОУНТ, полученных каталитическим химическим осаждением с высокомолекулярным PVP - на 25% по сравнению с композитами без ПВП.

Нанокompозиты из многослойных УНТ на основе поливинилпирролидона были получены в водных средах авторами статьи [117]. Установлено, что МУНТ улучшили термические свойства ПВП. Однако низкие механические и изоляционные свойства, а также высокая растворимость в воде ограничивают применение ПВП. Поэтому для улучшения механических и электрических свойств необходимо добавлять подходящий проводящий армирующий материал. Проводимость наночастиц, диспергируемость и взаимодействие с полимерной матрицей напрямую влияют на электропроводность полимерных композитов. В работе [118] Гёкмеше и др. авторами были получены волокна ПВС/ПВП с 5 % хитозана. Добавление хитозана увеличило вязкость и электропроводность полимера. Авторы заявляют о возможности получения новых полимеров ПВС/ПВП, которые будут обладать значительным потенциалом для использования в качестве материала для перевязки ран. Нами предложено в качестве нанодобавок использовать углеродные нанотрубки. Углеродные нанотрубки являются подходящим наполнителем для получения новых композитных биосовместимых материалов, которые смогут демонстрировать повышенную проводимость. Насколько нам известно, не проводилось тщательных исследований такого нового полимерного композита с нанонаполнителем (ПВС-

ПВП-УНТ) с целью изучения возможности повышения проводимости при низкой концентрации УНТ для биомедицинских целей. Таким образом, моделирование комплекса ПВС-ПВП-УНТ, доказательство возможности получения стабильного комплекса, а также теоретическое исследование проводящих свойств имеет важное значение для возможности дальнейшего экспериментального получения нового биосовместимого полимерного композиционного материала.

В [119] был исследован композитный гидрогель из МУНТ, обернутый поливинилпирролидоном и армированный поливиниловым спиртом. Было доказано, что добавление ПВП способствует равномерному распределению нанотрубок и улучшает взаимодействие между нанотрубками и матрицей. Были измерены и сравнены прочность на растяжение, модуль упругости, вязкость, прочность на разрыв и коэффициент трения композитных гидрогелей МУНТ-ПВС/ПВП с различным содержанием МУНТ. Результаты показали, что механические свойства композитного гидрогеля были значительно улучшены при добавлении менее 2 мас.% МУНТ, обработанных ПВП, и увеличение механических свойств зависело от концентрации и распределения нанотрубок. Коэффициент трения композитного гидрогеля был существенно снижен благодаря смазывающему эффекту ПВП и не зависел от концентрации МУНТ. Общие характеристики композитов показали, что ПВП играет синергетическую роль с МУНТ в производстве и улучшении характеристик композитных гидрогелей из ПВС.

Также, поливиниловые спиртовые гидрогели считаются высокогидратированными трёхмерными полимерными сетками, имитирующими внеклеточный матрикс живых тканей. Это обуславливает их потенциал в адресной доставке лекарств, хрящевой регенерации и тканевой инженерии. Однако высокая степень гидратации усложняет создание гидрогелей, особенно изотропных, с комплексом оптимальных механических характеристик. В [120] представлен новый подход к созданию мультимасштабного ПВС-гидрогеля, упрочнённого за счёт химического сшивания с ПВП и самособирающимися нановолокнами

ароматического полиамида. Созданные гидрогели будут сочетать высокое содержание воды ($\approx 80\%$) с рекордными для ПВС-материалов показателями: предел прочности на растяжение $\approx 9,7$ МПа, удлинение при разрыве $\approx 585\%$, вязкость $\approx 31,84$ МДж/м³ и прочность на сжатие $\approx 10,6$ МПа, что сопоставимо с анизотропными аналогами. Авторы заявляют о перспективности использования полученного гидрогеля для замещения биологических тканей, гибкой носимой электроники и имплантируемых сенсоров.

В [121] с ростом содержания УНТ до 1,5 мас.% жесткость композитов ПВС-ПВП возрастает, а относительное удлинение снижается из-за связывания полимерной матрицы с нанотрубками, что ограничивает гибкость. Перенос носителей заряда через барьеры между локализованными состояниями существенно зависит от режима подачи образца. Увеличение доли многослойных УНТ повышает электропроводность на переменном токе вследствие формирования дополнительных локализованных состояний или уменьшения потенциальных барьеров. Авторами установлено, что проводимость и диэлектрические характеристики образцов сополимера сильно зависят от частоты и концентрации добавленных многостенных углеродных нанотрубок

В [122] разработаны и проанализированы гибкие диэлектрические конденсаторы на основе полимерных нанокомпозитов, где матрицей служит смесь ПВС-ПВП, а наполнителями — многослойные углеродные нанотрубки и наночастицы золота. Пленки ПВС/ПВП с добавками МУНТ и наночастицами золота получены методом литья. Проведен детальный анализ их электрических и диэлектрических свойств. Рентгеноструктурный анализ показал снижение кристалличности с 55% (чистая смесь) до 37% (композит с 1,6 мас.% наполнителя), что свидетельствует о росте аморфной фазы и улучшении подвижности ионов. Прямая и непрямая оптическая запрещенная зона уменьшилась с 5,68 эВ и 4,84 эВ (чистая смесь) до 4,26 и 5,35 эВ соответственно (1,6 мас.%).

1.4. Выводы по первой главе

Таким образом, проведённый в первой главе аналитический обзор литературы по нанокompозитам на основе полиметилметакрилата, полипропилена, поливинилового спирта и поливинилпирролидона, модифицированных УНТ, позволяет констатировать эффективность введения УНТ, проявляющейся в повышении механических, теплофизических и электрофизических характеристик полимерных матриц. В работах систематически рассматриваются перспективы применения таких композитов в гибкой электронике, радиозащитных покрытиях, биомедицине и аддитивных технологиях.

Вместе с тем, при всём многообразии представленных результатов 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.

Таким образом, остаётся нерешённой научно-техническая проблема создания целостной, теоретически обоснованной и экспериментально верифицированной методологии прогнозируемого управления структурой и функциональными свойствами полимерных нанокompозитов с УНТ на всех этапах — от выбора компонентов и расчёта их взаимодействия до оптимизации технологических режимов, и получения материала с заданными эксплуатационными характеристиками.

ГЛАВА 2. СОВРЕМЕННЫЕ ПОДХОДЫ К МОДЕЛИРОВАНИЮ НАНОТУБУЛЯРНЫХ СИСТЕМ

2.1. Основные методы расчета

Квантовая механика обеспечивает концептуальную основу для понимания химии и теоретическую основу для вычислительных методов, моделирующих электронную структуру химических соединений. Существует три типа таких подходов: неэмпирический, полуэмпирический и эмпирический методы расчета. Квантово-химические методы *ab initio* (неэмпирический метод расчета) обеспечивают сходящийся путь к точному решению уравнения Шредингера и, следовательно, могут дать наиболее точное решение, но они максимально затратные и, следовательно, ограничены относительно небольшими молекулами (по крайней мере, в случае высокомолекулярных соединений). При использовании неэмпирического метода основная сложность, и, как следствие, основное расчетное время расходуется на решение интегралов межмолекулярного взаимодействия. Число подобных интегралов увеличивается пропорционально увеличению размеров молекулы порядка N^4 (N - размер базиса атомных орбиталей). Для упрощения подобных задач были разработаны несколько упрощенных методов, в которых трудно рассчитываемые интегралы заменяются фиксированными параметрами (например, потенциалы ионизации, энергии связи и другие характеристики молекул). Квантово-химические полуэмпирические методы — это простейший вариант теории электронной структуры, включающий интегральные приближения и параметризацию, которые ограничивают их точность, но делают их очень эффективными, позволяя реалистично моделировать большие молекулы [123]. Эти полуэмпирические методы основаны на простой стратегии. Они исходят из формализма *ab initio*, или первых принципов, а затем вводят довольно радикальные допущения для ускорения вычислений, как правило, пренебрегая многими менее важными элементами в базовых уравнениях [124-126]. Это позволяет значительно снизить вычислительные затраты при сохранении приемлемой точности. Чтобы компенсировать ошибки, вызванные

этими приближениями, эмпирические параметры включаются в формализм и калибруются в соответствии с надежными экспериментальными или теоретическими справочными данными. Если выбранная полуэмпирическая модель сохраняет основные физические данные для описания интересных свойств, то параметризация может учитывать все другие эффекты в усредненном смысле, и тогда вопрос валидации и сравнительного анализа заключается в установлении численной точности таких методов. И, наконец, эмпирические методы, которые основаны на наблюдениях, опыте и экспериментальных данных, а не на теоретических моделях или абстрактных расчетах. Эмпирические методы играют важную роль в научных исследованиях и практических приложениях, обеспечивая возможность получения полезной информации и прогнозов на основе реальных наблюдений [127]. Например, эмпирические формулы могут быть использованы для определения состава соединений на основе наблюдаемых реакций. Однако важно учитывать, что эмпирические методы зависят исключительно от доступных данных, и если эти данные неполные или искаженные, результаты могут быть ненадежными. Также эмпирические методы могут быть подвержены влиянию случайных факторов, которые не были учтены в анализе, что может привести к ошибочным выводам. Таким образом, недостатки подчеркивают важность сочетания эмпирических методов с теоретическими подходами для более глубокого понимания и точного анализа исследуемых явлений.

В настоящее время основными инструментами в квантово-механическом моделировании являются *ab initio* и полуэмпирический методы расчета. Эти подходы широко используются для изучения свойств материалов и биомолекул, химических реакций и т.д. Выбор между ними зависит от конкретной задачи, требуемой точности и доступных вычислительных ресурсов.

2.1.1. Современные полуэмпирические расчетные методы

Полуэмпирическая квантовая химия пытается устранить два ограничения, а именно низкую скорость и точность расчета Хартри-Фока, путем исключения или параметризации определенных интегралов, основанных на экспериментальных данных, таких как энергии ионизации атомов или дипольные моменты молекул. Современные полуэмпирические методы позволяют проводить крупномасштабное моделирование, чего было бы трудно или невозможно достичь с помощью менее приближенных квантово-химических подходов. В качестве альтернативы полуэмпирические методы часто используются для предварительных этапов сложных рабочих процессов. Однако важно отметить, что точность полуэмпирических методов во многих системах нестабильна.

Существует большое множество приближений, которые используются при полуэмпирическом методе расчета. Эти приближения зависят от способа параметризации, которое описывает определенное свойство или группу свойств [128]. Рассматриваемые приближения основаны на методе нулевого перекрывания (*neglect of differential overlap, NDO*).

Под дифференциальным перекрыванием двухатомных функций ϕ_μ и ϕ_ν понимается вероятность нахождения электрона k в элементе объема, общем для функций ϕ_μ и ϕ_ν , которая определяется выражением:

$$\delta_{\mu\nu} = \phi_\mu(k) \phi_\nu(k) \quad (2.1)$$

В зависимости от уровня аппроксимации, приближение *NDO* в полуэмпирических методах реализуются по-разному, а именно:

–полное пренебрежение дифференциальным перекрыванием – *CNDO* (*Complete Neglect of Differential Overlap*);

–частичное пренебрежение дифференциальным перекрыванием – *INDO* (*Intermediate Neglect of Differential Overlap*);

–пренебрежение двухатомным дифференциальным перекрыванием – *NDDO* (*Neglect of Diatomic Differential Overlap*).

Первым методом, открывшим эру использования полуэмпирических методов в квантово-механических расчетах, считается метод *CNDO* (Полное пренебрежение дифференциальным перекрыванием), разработанный группой Дж. Попла (1965г.). В методе *CNDO* выражение (2.1.1) принимается равным нулю, причем даже в случае, когда пары принадлежат одному атому. Из-за грубых приближений данный метод дает достаточно неточные результаты, поэтому в настоящее время его практически не используют.

Более усовершенствованным методом является метод *INDO* (*Intermediate Neglect of Differential Overlap* - Частичное пренебрежение дифференциальным перекрыванием). Здесь исключен основной недостаток метода *CNDO*, в котором не учитывается различие в кулоновском отталкивании электронов с параллельными и антипараллельными спинами. Таким образом, метод *INDO* лучше воспроизводит электронную структуру соединений с открытыми оболочками. Однако он неприменим для расчета энергетических характеристик молекулы и, следовательно, для построения ППЭ и изучения механизмов реакций. Этот метод также перестает быть популярным, так как значительно уступает более усовершенствованным полуэмпирическим методам.

Метод *NDDO* (*Neglect of Diatomic Differential Overlap* - Пренебрежение двухатомным дифференциальным перекрыванием), когда произведение (2.1) равно нулю только для атомных орбиталей (АО), относящихся к разным атомам. Данное приближение используется в более усовершенствованных методах (*MNDO*, *AM1*, *PM3*, *PM6*, *PM7* и т.д.).

MNDO (*Modified Neglect of Diatomic Overlap* - Модифицированное пренебрежение двухатомным перекрыванием) является первой моделью на основе *NDDO*, которая параметризует одноцентровые двухэлектронные интегралы на основе спектроскопических данных для изолированных атомов и оценивает другие двухэлектронные интегралы, используя идею мультиполь-мультипольных взаимодействий из классической электростатики. Классическая модель *MNDO* использует только базовые наборы *s*- и *p*-орбиталей, в то время как более поздняя модель *MNDO/d* добавляет *d*-орбитали, которые особенно важны

для описания гипервалентных соединений серы и переходных металлов. Метод *MNDO* имеет ряд известных недостатков, таких как невозможность описания водородной связи из-за сильного межмолекулярного отталкивания. Метод *MNDO* характеризуется низкой надежностью в прогнозировании теплоты образования [129].

Метод *AM1* (*Austin Model 1, AM1*) аналогичен *MNDO*, но использует модифицированное выражение для отталкивания ядра от ядра. Модифицированное выражение приводит к нефизическим силам притяжения, которые имитируют вандерваальсовы взаимодействия. Модификация также потребовала повторной параметризации модели, которая была выполнена с особым упором на дипольные моменты, потенциалы ионизации и геометрию молекул, позволяет в некоторой степени описать водородную связь. *AM1* значительно улучшает некоторые свойства, такие как теплота формирования, по сравнению с *MNDO*. Однако остаются другие недостатки, например, систематические завышенные оценки основности.

Параметрический метод *PM3* (*Parametric method Number 3 - PM3*) использует гамильтониан, который очень похож на гамильтониан *AM1*, но способ параметризации отличается. В то время как *AM1* был параметризован в основном на основе небольшого количества атомных данных, *PM3* параметризован для воспроизведения большого количества молекулярных свойств. Иная параметризация и несколько иной подход к ядерному отталкиванию позволяют *PM3* довольно хорошо справляться с водородными связями, но в других случаях это усиливает нефизическое притяжение водорода к водороду. Это приводит к серьезным проблемам при анализе межмолекулярных взаимодействий (предполагается, что метан является прочно связанным димером) или конформаций гибких молекул (*ОН* сильно притягивается к *СН₃* в 1-пентаноле).

Точность термодимических прогнозов с использованием *PM3* немного выше, чем с использованием *AM1*. Модель *PM3* широко используется для быстрой оценки молекулярных свойств и была усовершенствована, включив многие элементы, одним из которых являются некоторые переходные металлы [130].

Таким образом, методы *MNDO*, *AM1* и *PM3* считаются достаточно точными для расчетов многих физико-химических свойств молекул [131].

Однако нужно отметить, что в настоящее время имеются более усовершенствованные методы, такие как *PM6*, *PM7*. Так, в *PM6* улучшена параметризация, охватывая практически все элементы периодической системы (кроме лантаноидов и актиноидов). Также сделан ряд изменений в оценке энергии отталкивания остовов. Метод *PM7* является модификацией метода *PM6*, в котором улучшена оптимизация всех одноатомных и двухатомных параметров. В результате средняя ошибка в расчете свойств органических соединений снижена на 10 %.

Бесспорным достоинством полуэмпирических методов расчета является правильная оценка поведения одноцентровых компонент энергии с помощью таких значений одноцентровых параметров, которые определяются из атомных спектров и передают энергию спектроскопических или валентных состояний данного атома. Параметры выбираются таким образом, чтобы наиболее точно воспроизводить экспериментальные данные.

2.1.2. Современные неэмпирические расчетные методы

Метод *ab initio* в квантово-механических расчетах представляет собой способ исправления и точного определения физических и химических свойств атомов и молекул, таких как энергия, энтропия, энтальпия, теплопроводность и удельная теплоемкость атомов и молекул [132-135]. Важной моделью расчета *ab initio* является метод теории функционала плотности (*Density Functional Theory, DFT*). *DFT* является одним из важнейших теоретических методов, используемых для количественного исследования проблем в химии, атомной, молекулярной, ядерной и твердотельной физике. В вычислительной физике и химии метод *DFT* представляет собой подход, используемый для определения волновой функции и энергии квантовой

многочастичной системы в стационарном состоянии [136-140]. Наиболее фундаментальным параметром в *DFT* является электронная плотность $\rho(r)$, с помощью которого можно определить электронную энергию основного состояния. Это доказательство было сделано Хоэнбергом и Коном. Согласно теореме Хоэнберга — Кона энергия основного состояния молекулы определяется электронной плотностью $E_{total}[\rho]$, и энергия принимает минимальное значение в том случае, когда рассматривается электронная плотность (ρ) основного состояния. Установлено, что структурные параметры, вычисленные с помощью электронной плотности, хорошо сопоставимы с параметрами, вычисленными с помощью уравнения Шредингера в терминах одноэлектронной волновой функции, где последнее может быть применено.

Применение метода *DFT* в компьютерной химии стало возможным с открытием теоремы Кона – Шэма, согласно которой кинетическая энергия рассчитывается для невзаимодействующих электронов [141-143]. Оставшуюся кинетическую энергию Кон и Шэм включили в обменно-корреляционный член $E_{xc}[\rho]$. $E_{xc}[\rho]$ не учитывает взаимодействие электронов, энергию притяжения электронов к ядрам и кулоновскую энергию отталкивания электронов. В результате полная энергия определяется как:

$$E_{total}[\rho] = E_{nn} + E_{ne}[\rho] + E_{xc}[\rho] + T_s[\rho] + J[\rho] \quad (2.2)$$

где E_{nn} - энергия межъядерного отталкивания (постоянна при адиабатическом приближении), эВ;

E_{ne} - энергия притяжения электронов к ядрам (может быть однозначно выражена через электронную плотность), эВ;

$J[\rho]$ - кулоновская энергия отталкивания электронов (может быть однозначно выражена через электронную плотность), эВ;

$T_s[\rho]$ - кинетическая энергия электронов, эВ;

$E_{xc}[\rho]$ - обменно-корреляционная энергия, эВ.

Недостатком *DFT* является то, что формулы, описывающие некоторые компоненты энергии, не определяются. Это приводит к определенному произволу при выборе расчетных формул, которые в методе *DFT* принято называть функционалами *DFT*. Различия в методах *DFT* состоят в выборе типа функционала обменно-корреляционной энергии. В настоящее время предложено около 130 различных функционалов, каждый из которых обладает определенными достоинствами и недостатками и часто ориентирован на различные системы. В зависимости от того, какие физические эффекты описывают функционалы, различают обменные или корреляционные функционалы. Также современные функционалы включают формулы, описывающие комбинацию обменных и корреляционных эффектов. Другая классификация функционалов основано на приближении, используемом для описания электронной энергии. Таким образом, выделяют следующие основные группы функционалов [144]:

- приближение локальной плотности (*LDA – Local Density Approximation*). В этом методе обменная и корреляционная энергии зависят только от электронной плотности. Примеры подобных функционалов: *VWN (Vosko, Wilk, Nuzer)*, *PZ81 (Perdew, Zunder)*, *CP (Coun, Perdew)*, *PW92 (Perdew, Wang)*.

- методы градиентной корректировки (*GGA*). В этом методе обменная и корреляционная энергии зависят не только от электронной плотности, но и от производных от плотности. При этом различают *GGA*, который зависит от первой производной от плотности, и *meta-GGA*, зависящий от второй производной. Наиболее известными функционалами метода градиентной корректировки являются *PW86* и *PW91 (Perdew, Wang)*, *B88 (Becke)*, *LYP (Lee, Yang, Parr)*.

- гибридные методы, которые сочетают различные подходы к нахождению корреляционно-обменного функционала. Это наиболее усовершенствованные функционалы. Так, наиболее популярный метод *B3LYP* использует трехпараметровый функционал Беке (*B3*) для расчета обменной энергии в сочетании с корреляционным функционалом Ли, Янга и Парра (*LYP*). Существует большое количество корреляционно-обменных функционалов как общего назначения, так и параметризованных на расчет отдельных свойств молекул. В

целом методы *DFT* нельзя назвать полностью неэмпирическими, т. к. корреляционно-обменные функционалы содержат ряд подобранных параметров. Поэтому некоторые источники не относят метод *DFT* к неэмпирическому методу.

В области химии реакций *DFT* преодолевает ограничения волновой механики, уменьшая сложность (число степеней свободы) проблемы, имея дело с функционалами электронной плотности, каждый из которых включает волновые функции для многих электронов, и это становится уникальным подходом для изучения механизмов реакции, включая определение конфигураций и энергетики переходных состояний. В этом методе оценки проводились с использованием атомных орбиталей, таких как орбитали слейтеровского типа (*Slater-type orbitals, STO*) и орбитали гауссовского типа (*GTO*). В последнее время предпочтение отдается использованию орбиталей гауссовского типа (*Gaussian type orbitals, GTO*), поскольку интегральные вычисления в многоэлектронных системах не могут быть выполнены эффективно при использовании *STO* [145]. Оценка многоцентровых молекулярных интегралов по *GTO* является очень распространенным предпочтительным методом как с точки зрения аналитического выражения интегралов, так и времени вычислений. Кроме того установлено, что метод *DFT* точно оценивает межмолекулярную потенциальную энергию и параметры межмолекулярного потенциала, что иногда трудно или практически невозможно сделать с помощью других подходов. В результате в литературе был предложен ряд базисных наборов для оценки параметров межмолекулярного потенциала атомов и молекул.

Под базисным набором понимается набор математических функций, используемых для описания электронных орбиталей атомов в молекуле [146].

Основным и наиболее важным способом классификации базисных наборов является классификация по числу используемых базисных функций:

1. Минимальный базисный набор *STO-nG*. Базисный набор, в котором представлены атомные орбитали слэтеровского типа (*STO*) в виде комбинации n гауссовых функций, где n может принимать значение от 2 до 6. Минимальный базисный набор экономичен с точки зрения затрат машинных ресурсов, однако

дает наиболее грубые расчеты. В настоящее время минимальные базисные наборы в научных работах, связанных квантово-химическими расчетами, не приветствуются.

2. Расширенный базисный набор. В этом случае для описания молекулярных орбиталей используется более чем одна функция (две, три и т.д.) на одну орбиталь.

Валентно-расщепленный базисный набор является разновидностью расширенного базисного набора. Эти базисы обозначаются в виде $n\text{-}ijG$ или $n\text{-}ijkG$, где n -число используемых гауссовых функций для внутренних оболочек, а ij и ijk – это число функций, на которые расщепляются валентные АО, а также количество гауссовых функций, используемых для их представления. Такое представление АО обеспечивает большую гибкость базисного набора в зависимости от химического окружения атомов, на которых локализованы данные АО. Электроны внутренней оболочки не участвуют в образовании химической связи, поэтому АО этих электронов не требуют деления на две компоненты. Примерами наиболее распространенных наборов такого типа являются базисы $3\text{-}21G$ и $6\text{-}31G$. $3\text{-}21G$ является простейшим из расширенных базисных наборов и относится к дважды валентно-расщепленным базисам (валентные орбитали расщеплены на две функции) [147]. В данном наборе для основных орбиталей используются 3 гауссовые функции, а валентные орбитали - из 2 (внутренняя часть валентных орбиталей) и 1 (внешняя часть валентных орбиталей) гауссовой функции. Базис $6\text{-}311G$ – трижды валентно-расщепленный базис, где валентные орбитали расщеплены на 3 функции, которые представлены 3мя, 1ой и 1ой гауссовыми функциями.

Базисные наборы с учетом поляризационных и диффузных функций являются более усовершенствованными вариантами. Поляризационные функции вводятся для учета смещения центра распределения электронной плотности с ядра (поляризация АО): d- и f-типа для тяжелых атомов и p-типа для водорода. Введение поляризационных функций d-типа обозначается знаком «*» или буквой (d), при этом возможно добавление нескольких наборов d-функций к валентной

АО, а p -типа - либо вторым знаком «*» («**»), либо буквой (p). Примерами базисных наборов с учетом поляризационных функций являются $6-31G^*$, $6-31G^{**}$, $6-31G(2d,p)$, $6-311G(3df,2p)$. Использование поляризационных базисных наборов позволяет корректно описывать энергетические и геометрические характеристики органических соединений, в том числе с гетероатомами. Также в базисные наборы могут быть включены диффузные функции, которые используются для расчета соединений, в которых электроны могут значительно отдаляться от ядра (например, анионов, в базисный набор включают диффузные функции s - и p -типа с большим размером). Диффузные функции обозначаются символом «+» или «++» (в случае, если возможно образование H^- или значительная избыточная электронная плотность на атомах H , добавляют диффузные функции s -типа). Примерами базисных наборов с учетом диффузных функций являются $6-31+G$, $6-31++G$. Также возможны варианты валентно-расщепленных базисных наборов, где учитываются одновременно и поляризационные, и диффузные функции. Примерами таких базисов являются $3-21+G^*$, $6-31+G(d,p)$, $6-311++G(3df,2p)$. Усложнение базисных наборов улучшает результаты квантово-химических расчетов, но требует большого количества времени и компьютерных ресурсов. Основной задачей при выборе вида базисного набора является нахождение того базисного набора, который позволил бы получить необходимые результаты с минимальными погрешностями при разумных затратах ресурсов [148].

Необходимо помнить, что все рассмотренные базисы позволяют учесть корреляционную энергию только для валентных электронов, т. е. используется приближение «замороженного» остова.

Базисы $cc-pVXZ$ (*correlation-consistent polarized Valence X-Zeta*, где $X = D, T, Q, 5, 6, 7, 8$) – это корреляционно-согласованные базисные наборы, широко используемые в квантово-химических расчётах для точного описания электронной структуры молекул. Их ключевая особенность – систематическое улучшение точности за счёт увеличения числа базисных функций и учёта вкладов электронной корреляции [162-163]. Базисы $cc-pVXZ$ разработаны так, чтобы последовательно учитывать корреляционную энергию (разницу между точной

энергией и энергией в приближении Хартри–Фока). Каждый следующий базис (с увеличением X) добавляет функции, которые наиболее эффективно уменьшают ошибку корреляции. Также в данных базисных наборах учитываются поляризованные валентные функции: "*polarized*" (p) – означает наличие поляризационных функций (типа d , f , g и выше), которые позволяют описывать деформацию электронных облаков при образовании химических связей; "*Valence*" (V) – акцент на точном описании валентных электронов, участвующих в химических связях.

Чем выше X , тем точнее базис, но и тем больше вычислительных ресурсов требуется. Так, кратность зет (X -Zeta) может быть:

$X = D$ (*Double- ζ*): 2 базисные функции на валентную АО.

$X = T$ (*Triple- ζ*): 3 функции на валентную АО.

$X = Q$ (*Quadruple- ζ*): 4 функции.

$X = 5, 6, 7, 8$: 5, 6, 7, 8 функций соответственно.

По мере вычисления всё большей доли корреляционной энергии оставшаяся ошибка становится сравнимой с ошибкой приближения «замороженного» остова – для базиса *cc-pV5Z*. Улучшения, достигаемые при расчёте в базисе *cc-pV6Z*, уже сравнимы с релятивистскими поправками. Дальнейшие улучшения при переходе от базиса *cc-pV7Z* к *cc-pV8Z* могут быть сравнимы с корректировкой при отказе от приближения Борна – Оппенгеймера. Для нерелятивистских случаев, следовательно, практически не нужно использовать базисы большие, чем *cc-pV6Z*.

Несмотря на множество недавних улучшений, определение параметров межмолекулярного потенциала атомов и молекул остается одной из основных проблем в физике и физической химии.

2.2. Поверхность потенциальной энергии

Межмолекулярные поверхности потенциальной энергии хорошо исследованы неэмпирическим методом, чтобы подтвердить, что они образуют правильную точку минимума на своих соответствующих поверхностях потенциальной энергии [149-151]. Межмолекулярная потенциальная энергия для атомных и молекулярных кластеров может быть вычислена для широкого диапазона расстояний. В молекулярных кластерах взаимодействующие молекулы теряют свою идентификацию на коротких расстояниях. Поэтому система должна рассматриваться как «супермолекулярная» и разрабатываться с изолированными молекулами. Энергия межмолекулярного взаимодействия была определена как разница между полной энергией «молекулярной системы» и суммой энергий изолированных молекул, которые ее составляют. Потенциальные энергии взаимодействия можно рассчитать, используя полученные значения полной энергии. Затем расчеты межмолекулярной потенциальной энергии атомов и молекул обычно выполняются по следующей формуле:

$$\Delta E_{int}(AB) = E_{AB} - (E_A + E_B) \quad (2.3)$$

где E_{AB} - энергия молекулярного комплекса AB , эВ;

E_A и E_B - энергии оптимизационных геометрий изолированных молекул, соответственно, эВ.

Супермолекулярное приближение доступно не только для коротких, но и для любых больших расстояний. В этом исследовании метод подбора используется для определения значений межмолекулярной энергии на разных расстояниях, что позволяет определять различные параметры межмолекулярного потенциала [152].

2.3. Моделирование наночастиц

Современную науку уже сложно представить без использования моделирования, позволяющего изучать объекты и явления, которые трудно или невозможно исследовать напрямую [153-155].

Модель представляет собой абстрактную систему, которая описывает свойства, взаимосвязи и характеристики изучаемого объекта. Она позволяет изучать сложные системы и процессы, которые трудно или невозможно исследовать экспериментально, дает возможность прогнозировать поведение систем и процессов в различных условиях, помогает оптимизировать параметры систем и процессов для достижения желаемых результатов.

При моделировании строения системы обычно имеют в виду её относительно устойчивую пространственную конфигурацию, то есть взаимное расположение частиц, которые образуют систему, и связи между ними. Эти связи возникают из-за сил взаимодействия между частицами.

В последнее время всё больше внимания уделяется молекулярным моделям, которые позволяют выделить отдельный фрагмент твердотельной структуры и описать его. Эти модели акцентируют внимание на локальных особенностях и свойствах фрагментов, включая специфику химических связей в них и их влияние на свойства периодической структуры в целом. Такие исследования имеют большое значение для понимания свойств материалов на микроскопическом уровне и разработки новых материалов с улучшенными характеристиками.

Молекулярные модели особенно важны при изучении процессов, происходящих на поверхности кристаллов, а также свойств твёрдых тел, которые определяются наличием локальных центров. Эти модели позволяют детально анализировать взаимодействие атомов и молекул в кристаллической решётке и понимать, как это взаимодействие влияет на свойства материала.

Модель молекулярного кластера — это метод, используемый для описания свойств наночастиц и кластеров на основе их молекулярной структуры. В основе модели лежит представление о наночастице как о совокупности атомов или молекул, взаимодействующих между собой. Эта модель позволяет рассчитать

различные свойства наночастицы, такие как энергия связи, электронные и оптические свойства, адсорбционные свойства и другие. Она основана на принципах квантовой механики и статистической физики. Метод молекулярного кластера, основанный на фрагментации, предоставляет платформу для проведения высокоуровневых *ab initio* расчетов. Модель позволяет получить более точные результаты для наночастиц малого размера по сравнению с другими методами, при этом может быть применена к широкому кругу материалов, включая металлы, полупроводники, диэлектрики и т. д. [156-158].

Основными преимуществами модели молекулярного кластера (ММК) являются:

- ММК позволяет свести к квазимолекулярной задаче расчеты протяженного твердого тела;
- дает возможность моделировать дефекты твердых тел, а также на их поверхности;
- ММК учитывает электростатическое взаимодействие кластера с остатком твердого тела.

Важным условием выбора квазимолекулы при моделировании целого кристалла является выбор формы и размера рассматриваемого кластера, учитывая симметрию рассматриваемой системы. Как правило, выбранный молекулярный кластер должен обладать точечной симметрией всей имеющейся системы.

Еще одним немаловажным условием рассматриваемого метода является получение небольшого ограниченного фрагмента («молекулярного кластера»), который сохранил бы основные характеристики электронно-энергетической структуры и распределение электронной плотности в кристалле. Выделенный фрагмент рассматривается как изолированная молекула. Однако возможны случаи, когда необходимо учитывать влияние ближайших соседей граничных атомов кластера. Для этого на местах оборванных связей помещают так называемые псевдоатомы, т.е. фиктивные атомы [159]. Для этого, как правило, используют одновалентные атомы, которые должны иметь примерно такую же электроотрицательность, что и атомы самого кристалла. Выбор параметров для

псевдоатомов обусловлено следующими наиболее важными требованиями: а) характер энергетических зон кристалла качественно правильно передают энергии молекулярных орбиталей (МО) кластера; б) соотношение между зарядами на атомах, которое обусловлено стехиометрией кристалла также правильно передаваться; в) при расширении кластера решение устойчиво. Описанный подход может применяться в случае, если граничный атом кластера имеет одну разорванную связь. В случае, если граничный атом имеет две и более разорванные связи, использование данного метода становится затруднительным.

2.4. Выбор условий проведения квантово-механических расчетов

Перспективный подход к оценке эффективности нанонаполнителей заключается в количественной оценке межфазного взаимодействия между нанонаполнителем и полимерной матрицей. Этот метод не только повышает эффективность, но и сводит к минимуму необходимость в ненужных испытаниях. Качество адсорбционного взаимодействия определяет стабильность создаваемого комплекса «Полимер/УНТ». Поэтому оценка энергии адсорбционного взаимодействия была бы полезной. Учитывая сложности, связанные с непосредственным измерением энергии взаимодействий исследуемых комплексов с помощью экспериментов, вычислительные методы представляют собой жизнеспособную альтернативу. Для этой цели можно использовать различные методы расчёта, такие как молекулярная механика (ММ), молекулярная динамика (МД) и квантово-механические методы *ab initio*.

Для расчетов в рамках представляемой диссертационной работы выбран метод теории функционала плотности, который в настоящее время считается одним из наиболее мощных и широко используемых подходов в квантовой химии и физике конденсированного состояния для расчета структурных и энергетических свойств больших систем. Расчёты методом функционала

плотности для твёрдотельных систем часто дают результаты, которые хорошо согласуются с экспериментальными данными. Следовательно, использование таких методов позволяет изучать взаимодействие между различными типами нанонаполнителей и полимерами.

В рамках теории функционала плотности было проведено исследование, направленное на оценку воздействия базисного набора на свойства молекулярного кластера углеродных нанотрубок (УНТ) и фрагментов рассматриваемых нами полимеров.

Для этого был проведён детальный анализ поверхности потенциальной энергии, молекулярных уровней и ширины запрещённой зоны для различных базисных наборов. Это позволило получить более глубокое понимание влияния базисных наборов на свойства рассматриваемых систем и выбрать наиболее оптимальный способ расчета.

Так, в работе [160] нами исследовано адсорбционное взаимодействие, оценены химическая реактивность и стабильность молекул путем расчета значений ВЗМО (верхняя занятая молекулярная орбиталь) и НВМО (нижняя вакантная молекулярная орбиталь) наночастиц – квантовых точек *GaAs* с молекулой жидкого кристалла 4-пентил-4-цианобифенил. Теоретические расчеты показали, что функционал *B3LYP* является наиболее предпочтительным для таких систем, так как полученные результаты хорошо согласуются с экспериментальными результатами и теоретическими расчетами других авторов [161-164]. В работе [23] нами была проведена апробация выбора функционалов и базисных наборов квантово-механического расчетного метода *DFT* для нанотрубки *TiO₂*. Полученные результаты расчета хорошо согласуются с расчетами других авторов. Так, в работе [165] для моделирования электронных свойств нанотрубок *TiO₂* в методе *DFT* использовался периодический гибридный функционал. Различные свойства объемных фаз рассчитываются и сравниваются с имеющимися экспериментальными результатами для проверки надежности предлагаемого метода. Такие параметры, как длина связи, размер кристалла и ширина запрещенной зоны для чистых и легированных N объемных фаз,

рассматривались в качестве тестового набора. Автор, Реза Бехджатманеш-Ардакани, подчеркивает, что рассчитанные параметры хорошо согласуются с экспериментами.

Таким образом, можно утверждать, что гибридный функционал *B3LYP* является достаточно точным методом расчета наноструктурированных систем.

Определение наиболее оптимального базисного набора для расчетов в теории функционалов плотности зависит от ряда факторов, таких как, цель исследования, размер и сложность системы, тип взаимодействий, вычислительные ресурсы и т.д. Для больших систем (например, биомолекул или материалов) может потребоваться компромисс между точностью и вычислительными затратами. Таким образом, оптимальный выбор базисного набора — это баланс между необходимой точностью и доступными вычислительными ресурсами.

Нами проведены тестовые расчеты с различными базисными наборами и выполнена оценка их влияния на результаты. Для выбора наиболее оптимального базисного набора при квантово-механических расчетах процесса адсорбционного взаимодействия комплексов, состоящих из углеродных нанотрубок различных типов и слойности, с полимерами полиметилметакрилат, полипропилен, поливиниловый спирт и поливинилпирролидон, а также их электронно-энергетического строения, были получены равновесные длины связей для каждого мономера выбранных полимеров и выполнены сравнения их со справочными данными, определено среднее значение энергии связи систем. Также учитывалось суммарное время компьютерного расчета для каждого базиса. На основе этого выбраны наиболее оптимальные базисные наборы. Результаты расчета длин межатомных связей в молекулах метилметакрилат, пропилен, виниловый спирт, винилпирролидон, являющихся структурными единицами полимеров полиметилметакрилат (ПММА), полипропилен (ПП), поливиниловый спирт (ПВС), поливинилпирролидон (ПВП), представлены в таблице 2.1.

На основе анализа полученных данных установлено, что длины межатомных связей, рассчитанные представленными базисами, достаточно близки

по значению со справочными данными. При этом наиболее точно межатомные расстояния описываются с помощью базисных наборов Попла, а именно, 3-21G и 6-31G с добавлением поляризационных функций, либо и поляризационных, и диффузных функций.

Таблица 2.1 - Длина межатомных связей в молекулах метилметакрилат, пропилен, виниловый спирт, винилпирролидон полимеров ПММА, ПП, ПВС, ПВП.

Полимер	Тип связи (соединение)	Длина связи							Справочные данные
		<i>3-21G</i>	<i>6-31G</i>	<i>6-311G</i>	<i>6-31G(d,p)</i>	<i>6-31G++</i>	<i>6-31G++(d,p)</i>	<i>cc-pVDZ</i>	
ММА	<i>C-C</i>	1.500	1.498	1.498	1.502	1.510	1.539	1.503	1.537
	<i>C=C</i>	1.336	1.344	1.340	1.338	1.346	1.341	1.341	1.335
	<i>C=O</i>	1.230	1.240	1.237	1.215	1.241	1.217	1.213	1.215
	<i>C-O</i>	1.428	1.423	1.424	1.395	1.424	1.397	1.400	1.426
	<i>C-H (RCH₃)</i>	1.093	1.092	1.089	1.093	1.093	1.093	1.099	1.096
	<i>C-H (алкен)</i>	1.084	1.084	1.082	1.084	1.085	1.085	1.091	1.083
ПП	<i>C-C</i>	1.510	1.505	1.503	1.501	1.506	1.502	1.501	1.537
	<i>C=C</i>	1.331	1.338	1.334	1.333	1.341	1.336	1.336	1.335
	<i>C-H (RCH₃)</i>	1.097	1.096	1.093	1.096	1.096	1.096	1.103	1.096
	<i>C-H (алкен)</i>	1.086	1.087	1.083	1.087	1.087	1.087	1.094	1.083
	<i>C-H (R₃CH)</i>	1.089	1.091	1.087	1.090	1.091	1.091	1.098	1.070

Источник: Краткий справочник физико-химических величин. Издание десятое, испр. и дополн. / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой - СПб.: «Иван Федоров», 2003 г. С. 193

Продолжение таблицы 2.1

Полимер	Тип связи (соединение)	Длина связи							Справочные данные
		3-21G	6-31G	6-311G	6-31G(d,p)	6- 31G++	6- 31G++(d,p)	cc-pVDZ	
ПВС	C-C	1.536	1.520	1.517	1.519	1.519	1.519	1.519	1.537
	C-O	1.462	1.425	1.462	1.424	1.470	1.432	1.423	1.426
	C-H (RCH ₃)	1.095	1.095	1.091	1.094	1.096	1.094	1.101	1.096
	C-H (алкен)	1.097	1.103	1.096	1.102	1.099	1.100	1.110	1.083
	O-H	0.969	0.969	0.973	0.965	0.977	0.965	0.967	0.960
ПВП	C=C	1.333	1.339	1.335	1.340	1.341	1.338	1.338	1.335
	C=O	1.245	1.256	1.255	1.225	1.257	1.230	1.226	1.215
	C-N	1.466	1.450	1.450	1.451	1.448	1.443	1.446	1.479
	C-H (алкен)	1.083	1.084	1.080	1.084	1.084	1.084	1.090	1.083
	C-H (аромат. соедин.)	1.084	1.084	1.076	1.080	1.079	1.080	1.087	1.084

Источник: Краткий справочник физико-химических величин. Издание десятое, испр. и дополн. / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой - СПб.: «Иван Федоров», 2003 г. С. 193

Далее при различных базисных наборах Попла 3-21G, 6-31G, 6-31G(d,p), 6-31G++(d,p) рассчитана средняя энергия связи рассматриваемых фрагментов, которая определялась как:

$$E_{\text{св}} = \frac{E_{\text{полн}} - (a \cdot E_{\text{O}} + b \cdot E_{\text{H}} + c \cdot E_{\text{O}} + d \cdot E_{\text{N}})}{N_{\text{ат}}} \quad (2.4)$$

где $E_{\text{полн}}$ - энергия системы, эВ;

$E_{\text{C}}, E_{\text{H}}, E_{\text{O}}, E_{\text{N}}$ – энергии изолированных атомов, которые содержатся в комплексе, эВ;

a, b, c, d – количество этих атомов;

$N_{\text{ат}}$ – общее число атомов в комплексе.

Значения энергии связи атомов в зависимости от используемого базисного набора представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 - Значения энергии связи атомов в полимерах полиметилметакрилат, полипропилен, поливиниловый спирт, поливинилпирролидон в зависимости от используемого базисного набора.

Полимер	Средняя энергия связи атомов, эВ			
	3-21G	6-31G	6-31G(d,p)	6-31++G(d,p)
ПММА	-5.323	-5.255	-5.161	-5.334
ПП	-4.728	-4.710	-4.628	-4.708
ПВС	-9.683	-9.826	-9.587	-9.853
ПВП	-5.863	-5.814	-5.999	-5.880

Анализ результатов установил, что выбранные базисные наборы показали приемлемую сходимость значений энергии связи выбранных систем.

Далее сравнивались результаты квантово-механических расчетов энергии, геометрии и ширины запрещенной зоны углеродных нанотрубок. Исследование проводилось на примере однослойных углеродных нанотрубок. Установлено, что

при различных базисных наборах, а именно, 3-21G, 6-31G, 6-31G(d,p), 6-311G и cc-pVDZ, оптимизация структуры не приводит к значительному изменению длины связи между атомами углеродами и составляет порядка 1,42 Å, что полностью согласуется со справочными данными. Сравнение результатов расчета ширины запрещенной зоны УНТ типа (6,6) при различных базисах также не выявило принципиальных отличий (табл. 2.3).

Таблица 2.3 - Результаты расчета ширины запрещенной зоны УНТ (6,6) с помощью различных базисных наборов

Базис	3-21G	6-31G	6-311G	6-31G(d,p)	6-31G++	6-31G++(d,p)	cc-pVDZ
E_g , эВ	0.965	0.952	0.954	0.969	0.969	0.969	0.971

Таким образом, на основе проведенных тестовых расчетов с различными базисными наборами установлено, что наиболее предпочтительными для расчета фрагментов полимеров полиметилметакрилата, полипропилена, поливинилового спирта и поливинилпирролидона, а также углеродных нанотрубок являются базисные наборы Попла 3-21G, 6-31G, 6-31G(d,p), 6-31G++(d,p). Однако при моделировании больших молекулярных систем, состоящих из фрагментов полимеров и углеродных нанотрубок, базис 3-21G требует наименьших временных затрат, что делает его наиболее предпочтительным для дальнейших расчетов.

2.5. Выводы по второй главе

Модель молекулярного кластера, примененная в рамках квантово-химического расчетного метода DFT для моделирования рассмотренных в работе структур, выбрана благодаря ее способности точно описывать локальные процессы в нанотубулярных системах при разумных вычислительных затратах.

Это делает ее идеальным инструментом для теоретического исследования структурных особенностей, сорбции и электронных свойств нанотрубок и родственных материалов.

Для проведения дальнейших теоретических исследований адсорбционной активности полимеров полиметилметакрилата, полипропилена, поливинилового спирта, поливинилпирролидона по отношению к углеродным нанотрубкам, а также изучения электронно-энергетического строения моделируемых комплексов, были созданы модели и подобраны оптимальные функционалы и базисные наборы для теоретических исследований в рамках теории функционала плотности выбранных модифицированных нанотрубками полимерных систем на основе полиметилметакрилата, полипропилена, поливинилового спирта, поливинилпирролидона.

Для выбора оптимального базисного набора при квантово-механических расчетах адсорбционного взаимодействия углеродных нанотрубок (УНТ) с полимерами и анализа их электронно-энергетического строения учитывались несколько ключевых факторов, а именно, равновесные длины межатомных связей каждой структурной единицы рассматриваемых полимеров и средняя энергия связи в их фрагментах, проведен анализ ширины запрещенной зоны углеродных нанотрубок. Также учитывалось суммарное время компьютерного расчета для каждого базиса. Расчеты были проведены с использованием следующих базисных наборов: 3-21G, 6-31G, 6-311G, 6-31G(d,p), 6-31G++, 6-31G++(d,p), cc-pVDZ.

Анализ полученных нами результатов, которые хорошо согласуются с экспериментальными и теоретическими исследованиями других авторов, установил, что для получения хорошей сходимости результатов теоретических исследований геометрии и параметров адсорбционного взаимодействия выбранных систем можно использовать функционал *B3LYP* и базисный набор 3-21G, при этом получающиеся параметры энергии адсорбции и значения ширины запрещенной зоны наилучшим образом отражают геометрическое строение и электронно-энергетическое состояние рассматриваемых компонентов

нанокompозита, согласующиеся с экспериментальными данными. Это можно использовать для понимания взаимного расположения компонентов в системах «Полимер – УНТ» при компьютерном моделировании.

ГЛАВА 3. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, ПОЛИПРОПИЛЕНА, ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА, ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА с УГЛЕРОДНЫМ НАНОТРУБКАМ

Исследование возможности взаимодействия полимера с углеродным нанотрубкам является важным шагом в создании новых композитных материалов, обладающих новыми свойствами. Высокая совместимость может привести к лучшему распределению нанотрубок в полимерной матрице и улучшению механических свойств конечного композита.

Эффективная адсорбция полимера на поверхности УНТ, благодаря выдающимися механическими, электрическими и тепловыми свойствами углеродных нанотрубок, может способствовать улучшению эксплуатационных характеристик конечного композитного материала, например, повышению прочности, жесткости и проводимости.

Для определения возможности реализации адсорбционного взаимодействия полимеров полиметилметакрилата, полипропилена, поливинилового спирта, поливинилпирролидона с поверхностью углеродных нанотрубок нами были выполнены квантово-механические расчеты с применением теории функционала плотности с заранее подобранными функционалом и базисным набором, процесса взаимодействия структурных составляющих полимеров - метилметакрилата, пропилена, винилового спирта и винилпирролидона, а также фрагментов этих полимеров с поверхностью углеродных нанотрубок различных диаметров, хиральности и слойности. Также изучено электронно-энергетическое строение изолированных комплексов и систем, образованных из одно- или двухслойных УНТ и фрагментов полиметилметакрилата, полипропилена, поливинилового спирта и поливинилпирролидона.

3.1. Теоретические исследования взаимодействия полиметилметакрилата с углеродными нанотрубками различных типов

3.1.1. Процесс адсорбции структурной единицы полиметилметакрилата на поверхности однослойных углеродных нанотрубок различного типа и диаметра

Нами изучено взаимодействие структурных единиц полиметилметакрилата - метилметакрилата (ММА) - с углеродными нанотрубками (УНТ) различных типов. Молекулярные кластеры УНТ содержали от 144 до 600 атомов углерода в зависимости от типа и диаметра выбранных нанотрубок [168-176, 214]. Для компенсации оборванных валентностей на границах кластеров были использованы псевдоатомы водорода. В структуре мономера метилметакрилат (ММА, структурная формула - $C_5H_8O_2$) были выбраны наиболее вероятные центры, которые способны обеспечить стабильную связь этих мономеров с поверхностью однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ): центр 1 – атом кислорода, центр 2 — атом углерода с возможным замещением атома водорода. Процесс взаимодействия моделировался пошаговым приближением (с шагом 0,1 Å) выбранных мономеров к внешней поверхности УНТ вдоль нормали, проведенной от атома – вероятного реакционного центра 1 или 2 - к атому углерода поверхности, находящемуся в центре кластера. Геометрия системы оптимизировалась на каждом шаге.

На рисунке 3.1 в качестве примера представлена модель взаимодействующей системы «УНТ (7,1) + ММА» с использованием активного центра ММА - атома кислорода.

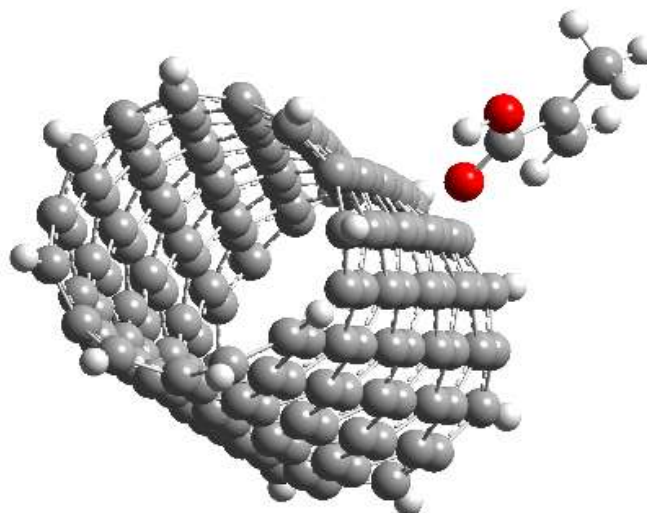


Рисунок 3.1 - Модель взаимодействующих УНТ (7,1) и метилметакрилата при использовании активного центра мономера - атома кислорода (шар красного цвета)

В качестве УНТ ахирального вида типа «*armchair*» 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). Основные параметры молекулярных кластеров рассмотренных углеродных нанотрубок представлены в таблице 3.1.

В результате выполненных расчетов построены профили поверхности потенциальной энергии, характеризующие процесс адсорбционного взаимодействия мономеров ММА с рассмотренными типами УНТ (рис. 3.2 – 3.4). Как видно из рисунков 3.2 – 3.4, полученные энергетические кривые качественно подобны и имеют минимумы энергии, соответствующие взаимодействию компонентов.

Основные характеристики процесса взаимодействия мономера ММА и рассмотренных УНТ приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.1 - Основные параметры молекулярных кластеров углеродных нанотрубок

УНТ	Вид/тип	Тип проводимости	Диаметр, $\text{\AA}$	Число атомов	Длина трубки, $\text{\AA}$
(6,0)	Ахиральный/ «zig-zag»	Металлическая	4,670	156	24,167
(7,1)	Хиральный	Металлическая	5,914	238	28,570
(5,5)	Ахиральный/ «armchair»	Металлическая	6,783	240	24,624
(9,0)	Ахиральный/ «zig-zag»	Металлическая	7,050	234	24,230
(6,6)	Ахиральный/ «armchair»	Металлическая	8,140	264	23,394
(8,4)	Хиральный	Полупроводниковая	8,289	352	32,243
(12,0)	Ахиральный/ «zig-zag»	Металлическая	9,399	336	25,596
(10,5)	Хиральный	Полупроводниковая	10,362	440	32,507
(8,8)	Ахиральный/ «arm-chair»	Металлическая	10,8535	352	22,181

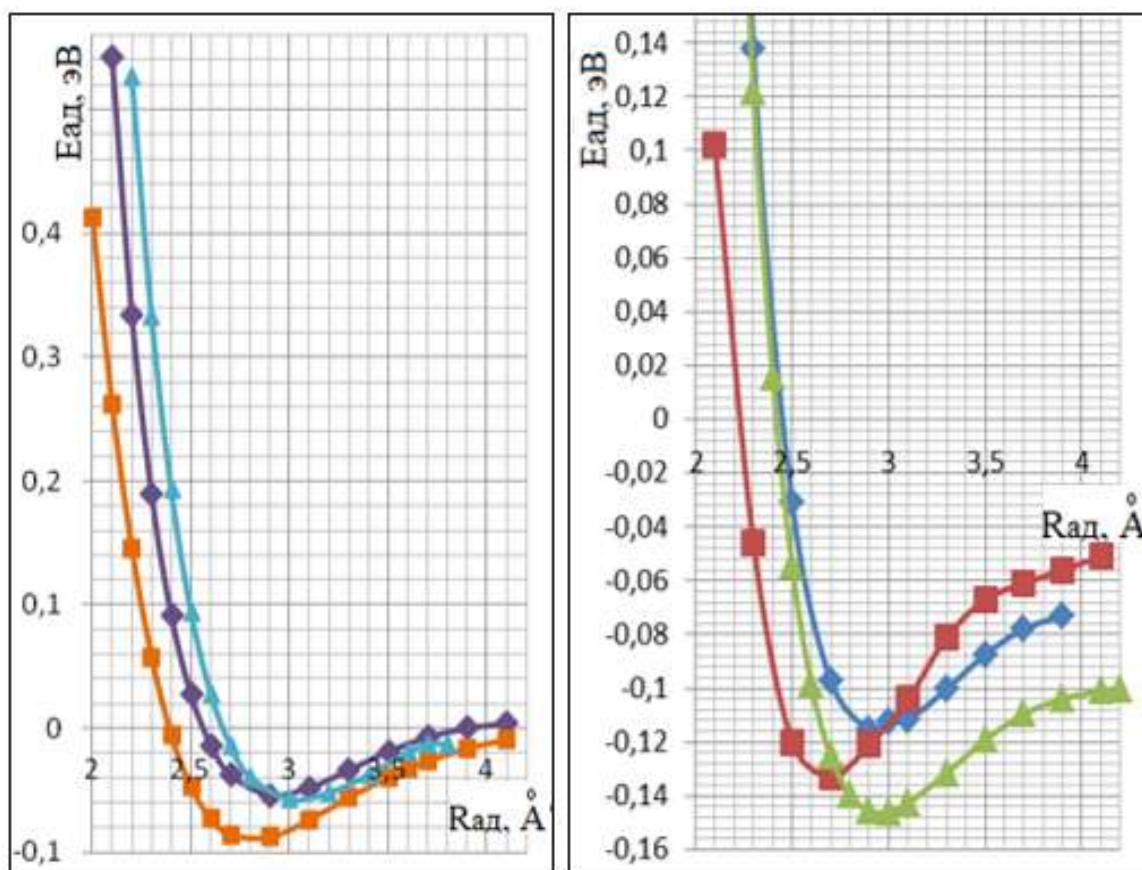


Рисунок 3.2 - Профили поверхности потенциальной энергии процесса адсорбционного взаимодействия мономера ММА: с УНТ типа (5,5), используя центр 1 - кривая голубого цвета; с УНТ типа (6,6), используя центр 1 – кривая синего цвета; с УНТ типа (8,8), используя центр 1 – кривая зеленого цвета; с УНТ типа (5,5) и УНТ типа (6,6), используя центр 2 – кривая фиолетового цвета; с УНТ типа (8,8), используя центр 2 – красного цвета; центр 1 – атом кислорода, центр 2 — атом углерода

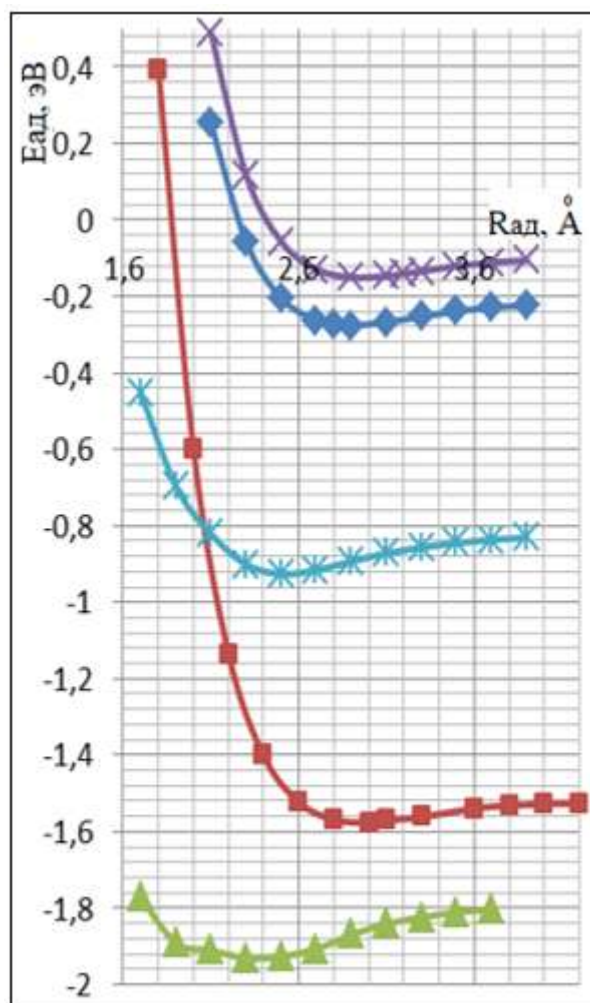


Рисунок 3.3 - Профили поверхности потенциальной энергии процесса адсорбционного взаимодействия мономера ММА: с УНТ типа (6,0), используя центр 1 – кривая синего цвета; с УНТ типа (9,0), используя центр 1 – кривая зеленого цвета; с УНТ типа (9,0), используя центр 2 – кривая красного цвета; с УНТ типа (12,0), используя центр 1 – кривая голубого цвета; д) с УНТ типа (12,0), используя центр 2 – кривая фиолетового цвета; центр 1 – атом кислорода, центр 2 — атом углерода.

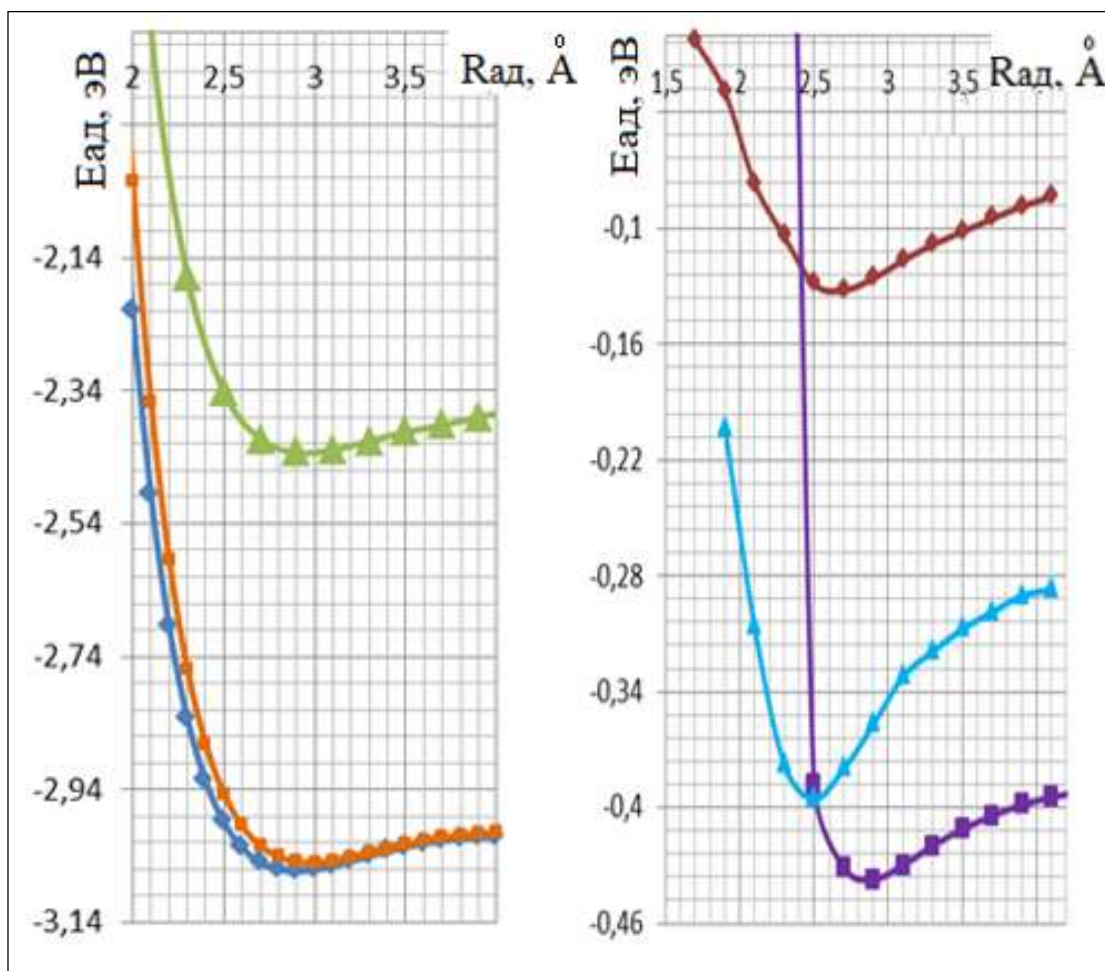


Рисунок 3.4 - Профили поверхности потенциальной энергии процесса адсорбционного взаимодействия мономера ММА: с УНТ типа (7,1), используя центр 1 – кривая синего цвета; с УНТ типа (7,1), используя центр 2 – кривая красного цвета; с УНТ типа (8,4), используя центр 1 – кривая зеленого цвета; с УНТ типа (8,4), используя центр 2 – кривая фиолетового цвета; с УНТ типа (10,5), используя центр 1 – кривая оранжевого цвета; с УНТ типа (10,5), используя центр 2 – кривая голубого цвета; центр 1 – атом кислорода, центр 2 — атом углерода

Таблица 3.2. Основные характеристики взаимодействия мономера ММА с поверхностью УНТ при использовании двух активных центров метилметакрилата (центр 1 – атом кислорода, центр 2 — атом углерода): $D_{\text{УНТ}}$ – диаметр нанотрубки, $R_{\text{ад}}$ – расстояние адсорбции, $E_{\text{ад}}$ – энергия адсорбции

Тип нанотрубки			Метилметакрилат			
			Активный центр 1		Активный центр 2	
			$r, \text{\AA}$	$E_{\text{ад}}, \text{эВ}$	$r, \text{\AA}$	$E_{\text{ад}}, \text{эВ}$
Ахиральные	<i>Armchair</i>	(5,5)	2,9	0,08	2,9	-0,05
		(6,6)	2,9	-0,12	3,0	-0,05
		(8,8)	3,0	-0,15	2,7	-0,13
	<i>Zig-zag</i>	(6,0)	2,9	-0,28	-	-
		(9,0)	2,3	-1,93	3,0	-1,58
		(12,0)	2,9	-0,15	2,5	-0,93
Хиральные		(7,1)	2,9	-3,06	2,7	-0,13
		(8,4)	2,9	-2,43	2,9	-0,43
		(10,5)	3,0	-3,05	2,5	-0,39

На основании полученных данных можно сделать вывод, что энергетически наиболее выгодным для мономера ММА является взаимодействие с внешней поверхностью УНТ типа «*armchair*» (8,8) на расстояниях $2,9 \text{ \AA}$ с использованием активного центра – атома кислорода, энергия адсорбции составляет $E_{\text{ад}} = 0,15 \text{ эВ}$; в случае рассмотрения УНТ типа «*zig-zag*» наиболее энергетически выгодным является взаимодействие с УНТ (9,0), реализующееся на расстоянии $2,3 \text{ \AA}$, энергия адсорбции при этом составляет $1,93 \text{ эВ}$. При рассмотрении хиральных УНТ анализ полученных энергий адсорбции показал, что наиболее

предпочтительным является взаимодействие с УНТ типа (10,5) на расстоянии $3,0 \text{ \AA}$, значение энергии адсорбции составило 3,05 эВ. Все случаи взаимодействия соответствуют процессу физической адсорбции.

На рисунке 3.5 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.

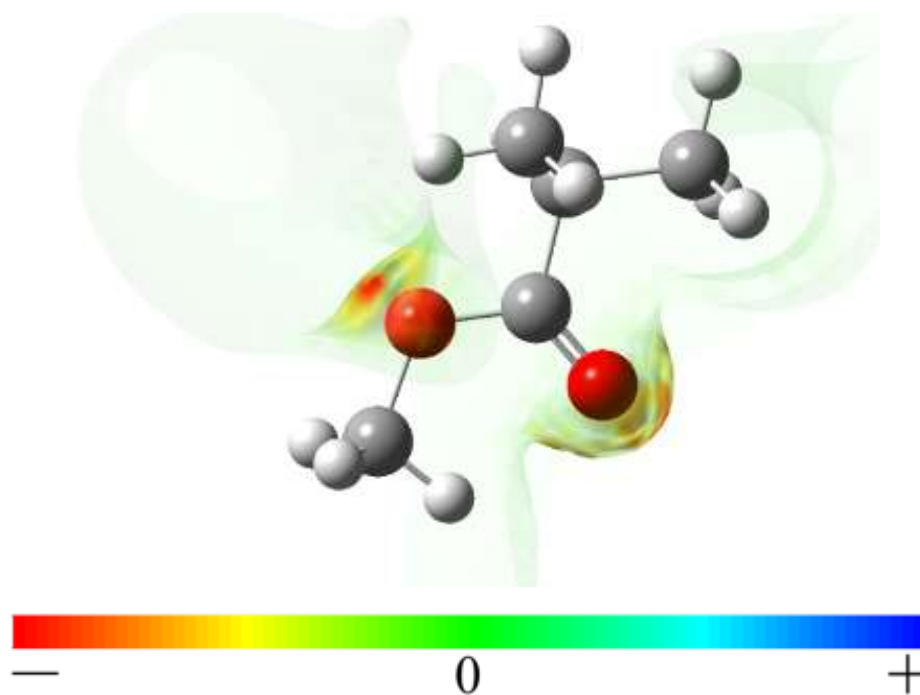


Рисунок. 3.5 - Карта электростатического потенциала в мономере метилметакрилата в виде цветовой кодировки (красный — отрицательный потенциал - высокая электронная плотность)

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

Важно знать, как происходит процесс взаимодействия углеродных нанотрубок с фрагментом полиметилметакрилата, 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 единичными структурными составляющими, 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 полиметилметакрилата был выбран атом кислорода, что обусловлено полученными ранее результатами по изучению адсорбции мономера ММА на поверхности УНТ. Процесс взаимодействия моделировался пошаговым приближением фрагмента ПММА к атому углерода поверхности однослойных углеродных нанотрубок выбранных типов с шагом $0,1 \text{ \AA}$. Для моделирования углеродной нанотрубки использована модель молекулярного кластера. Атом углерода, к которому приближали фрагмент полиметилметакрилата, находился примерно в центре кластера, что позволило свести к минимуму краевые эффекты. В результате выполненных расчетов были построены энергетические кривые процесса взаимодействия, которые представлены на рисунке 3.6. Основные параметры адсорбционного взаимодействия представлены в таблице 3.3.

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

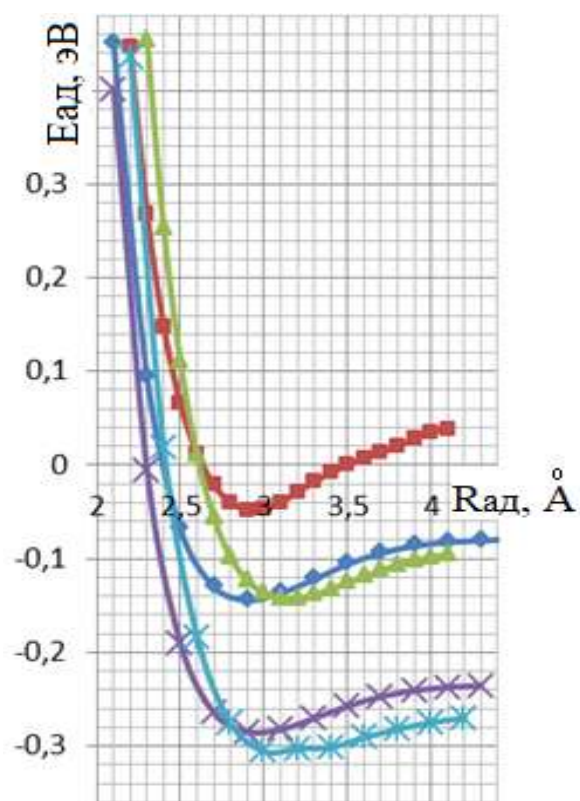


Рисунок 3.6 - Профили поверхности потенциальной энергии процесса взаимодействия фрагмента полиметилметакрилата с УНТ типа (7,1) – кривая синего цвета; с УНТ типа (8,8) – кривая красного цвета; с УНТ типа (9,0) – кривая зеленого цвета; с УНТ типа (10,5) – кривая фиолетового цвета; с УНТ типа (8,4) – кривая голубого цвета

Таблица 3.3. Основные характеристики взаимодействия фрагмента полиметилметакрилата с углеродными нанотрубками типов (8,8), (9,0) (7,1), (8,4) и (10,5): $R_{ад}$, Å – расстояние адсорбции, $E_{ад}$ – энергия адсорбции.

Тип УНТ	Полиметилметакрилат	
	$R_{ад}, \text{Å}$	$E_{ад}, \text{эВ}$
(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

3.1.2. Теоретические исследования механизма взаимодействия полиметилметакрилата с одно- и двухслойными углеродными нанотрубками

Для определения влияния слойности углеродных нанотрубок на процесс адсорбционного взаимодействия системы «Полимер-УНТ», а также влияния слойности УНТ на проводящие свойства моделируемой системы были проведены теоретические исследования механизма взаимодействия полиметилметакрилата с однослойный и двухслойный УНТ. Рассмотрены однослойные углеродные нанотрубки нанотрубки (9,9) и двухслойные углеродные нанотрубки, состоящие из двух коаксиальных нанотрубуленов (6,6) и (9,9) [192-194, 205].

Первоначально исследован процесс адсорбционного взаимодействия структурной единицы полиметилметакрилата – мономера ММА - с поверхностью однослойной УНТ типа (9,9). Для изучения адсорбционных способностей полиметилметакрилата в отношении двухслойных нанотрубок были рассмотрены молекулярные кластеры двухслойных углеродных нанотрубок (ДУНТ), состоящих из однослойных нанотрубок типов (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 ММА был выбран атом кислорода. В результате были построены профили поверхностей потенциальных энергий взаимодействия одно- и двухслойных углеродных нанотрубок и метилметакрилата (рис. 3.7 и 3.8).

Как видно из рисунков, каждая кривая имеет минимум, соответствующий взаимодействию на определённых расстояниях. Значения энергии обнаружили факт взаимодействия (адсорбции) мономера $C_5H_8O_2$ с кластером УНТ: 1) значение энергии при взаимодействии мономера ММА и однослойной УНТ оказалось равным $0,190 \text{ эВ}$, расстояние адсорбции $R_{ад} = 2,8 \text{ \AA}$; 2) значение энергии

адсорбции при взаимодействии $C_5H_8O_2$ и двухслойной УНТ составило 0,04 эВ на расстоянии $R_{ад} = 3,0 \text{ \AA}$.

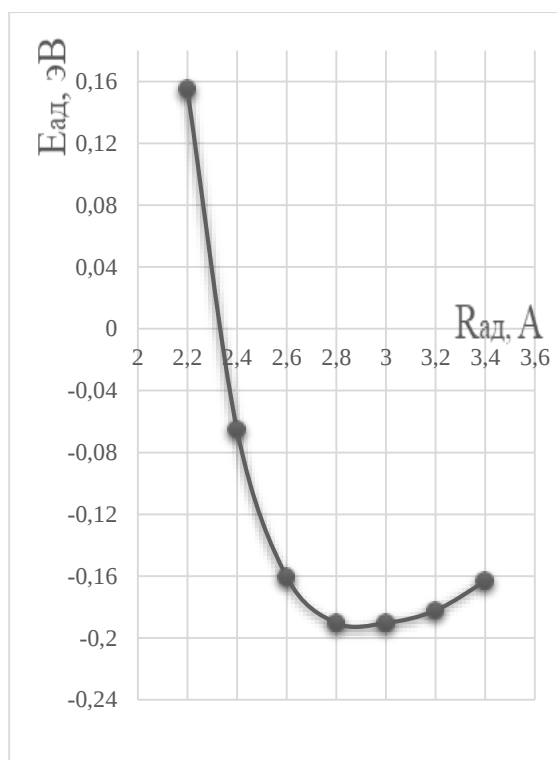


Рисунок 3.7 - Профиль поверхности потенциальной энергии процесса взаимодействия структурной единицы MMA и ОУНТ (9,9)

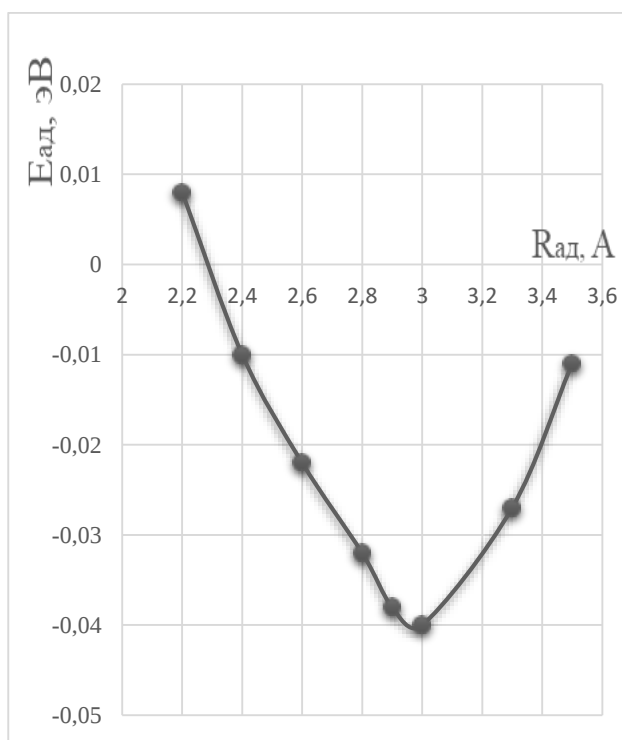


Рисунок 3.8 - Профиль поверхности потенциальной энергии процесса структурной единицы MMA и ДУНТ, состоящей из ОУНТ (9,9) и (6,6)

Для доказательства возможности создания стабильного комплекса «Полимер-УНТ» были 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.

Для возможности создания комплекса ПММА-УНТ важно правильно выбрать наиболее активный центр данного полимера, который способен обеспечить стабильную связь фрагмента с поверхностью нанотрубок. Как известно, электростатический потенциал имеет большое значение в изучении межмолекулярных электростатических взаимодействий, прогнозировании мест реакции, прогнозировании молекулярных свойств и т. д. 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 3.9 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.

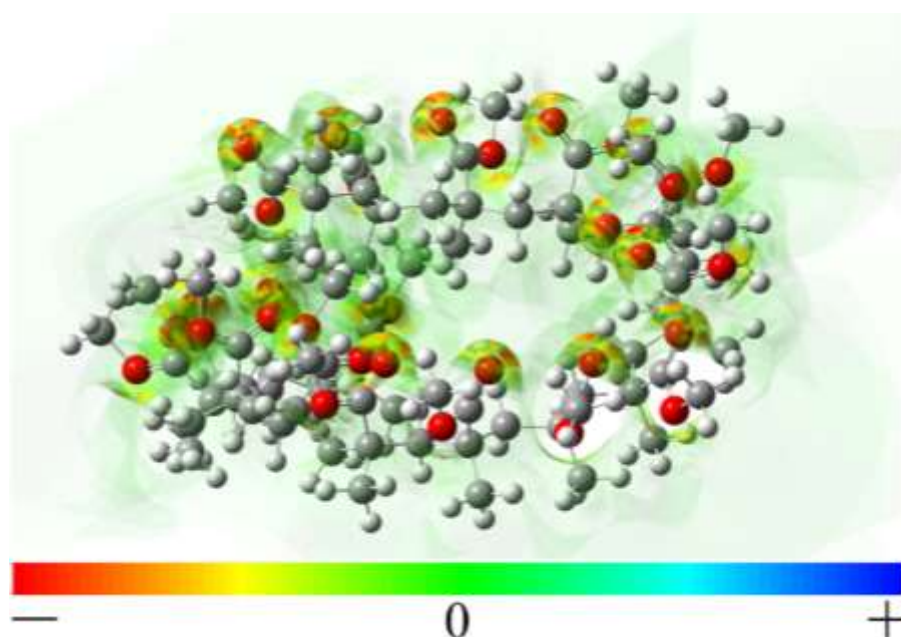


Рисунок 3.9 - Карта электростатического потенциала фрагмента ПММА $[C_5H_8O_2]_{15}$ в виде цветовой кодировки (красный — отрицательный потенциал - высокая электронная плотность)

Процесс взаимодействия ПММА с УНТ моделировался пошаговым приближением фрагмента к выбранному атому углерода нанотрубки, расположенному в центре кластера, вдоль прямой, ориентированный на этот атом С и перпендикулярной к продольной оси УНТ. На рисунке 3.10 представлен пример приближения ПММА к двухслойной УНТ (ДУНТ).

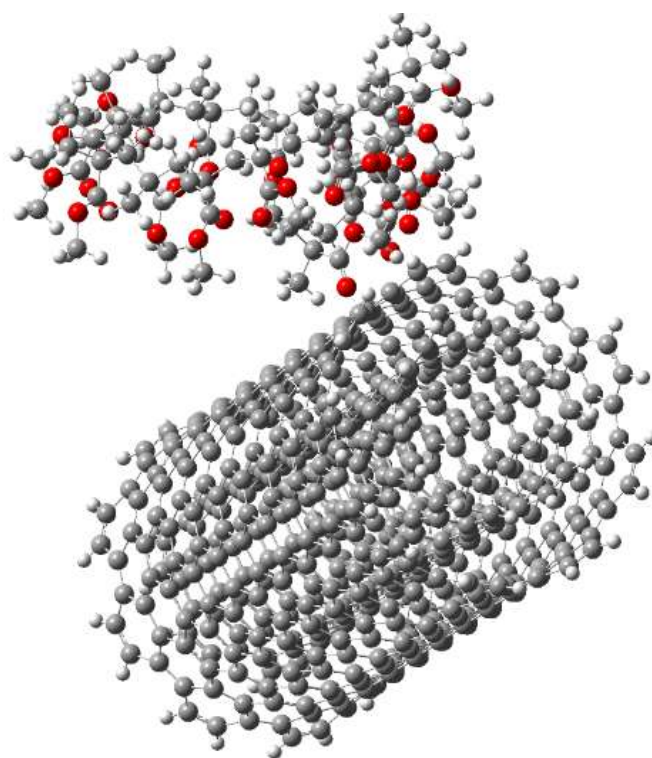


Рисунок 3.10 - Модель взаимодействия фрагмента ПММА $[C_5H_8O_2]_{15}$ и ДУНТ

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» (Рис. 3.11а) и « $[C_5H_8O_2]_{15}$ – ДУНТ» (рис. 3.11б).

Значения энергии взаимодействия $E_{ад}$ 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 $R_{ад} = 2,8 \text{ \AA}$; 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 $R_{ад} = 2,8 \text{ \AA}$.

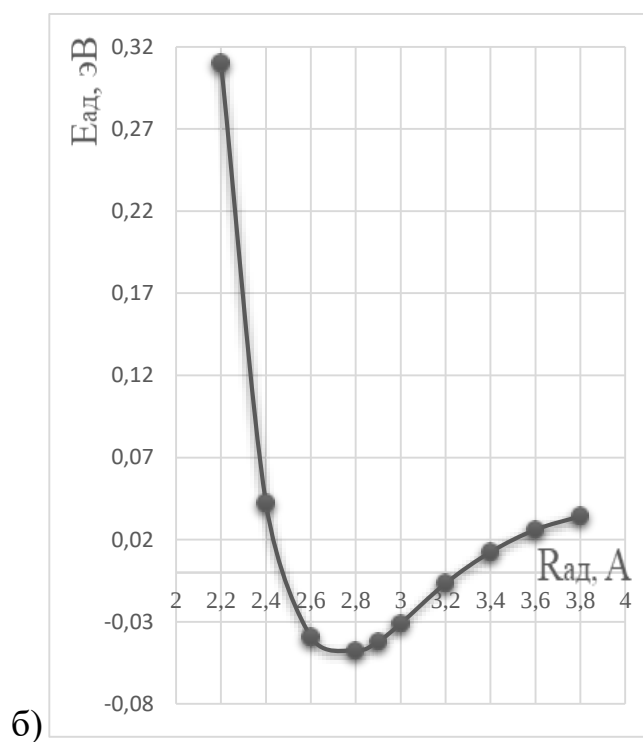
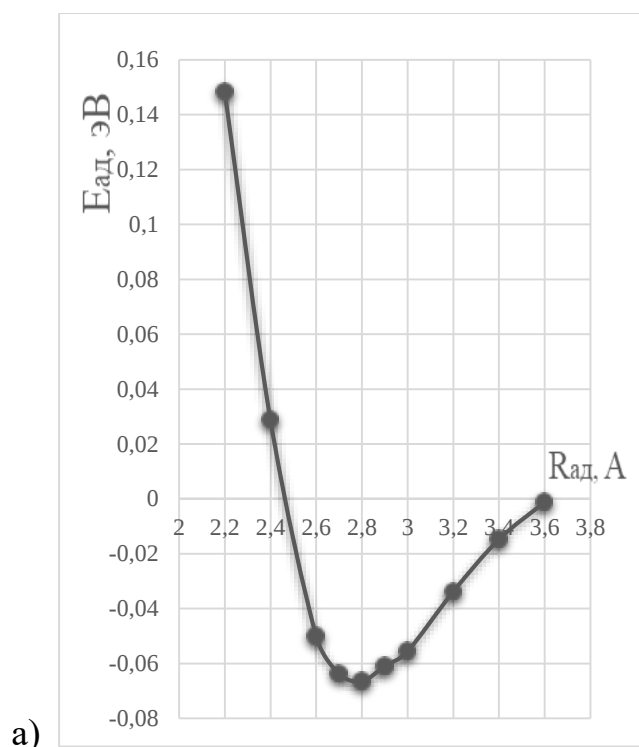


Рисунок 3.11 - Профили поверхности потенциальной энергии процесса взаимодействия в системах: а) $[C_5H_8O_2]_{15}$ и ОУНТ; б) $[C_5H_8O_2]_{15}$ и ДУНТ

Анализ карт электростатических потенциалов и зарядовых распределений в рассмотренных системах обнаружил перераспределения электронной плотности, при котором при взаимодействии углеродной нанотрубки с фрагментом ПММА на

атомах углерода нанотрубки, находящихся вблизи области взаимодействия, преимущественно скапливается положительный заряд, а отрицательный – на атоме кислорода фрагмента полимера. Так, на рисунке 3.12 представлено распределение зарядов фрагмента УНТ (9,9): а) до взаимодействия, где заряд атомов углерода практически нулевой; б) при взаимодействии с фрагментом ПММА, где усредненный заряд атомов углерода в области взаимодействия равен 0,06, а заряд на атоме кислорода (реакционный центр) равен -0,516. Полученные результаты подтверждают факт возникновения дополнительного кулоновского взаимодействия.

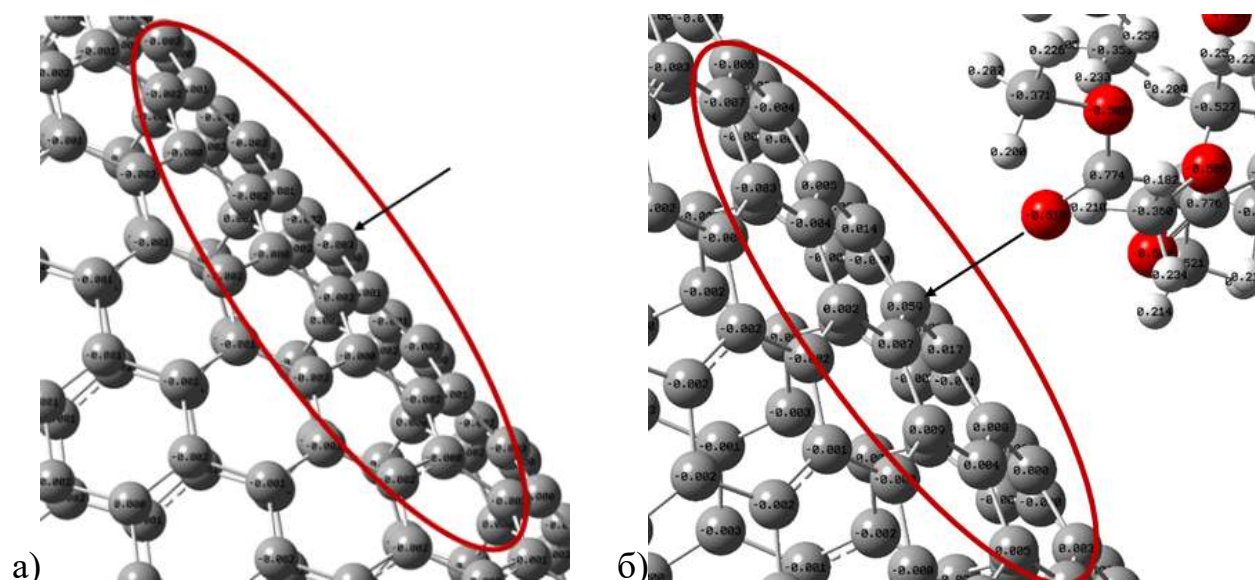


Рисунок 3.12 - Зарядовое распределение на поверхности: а) изолированной УНТ; б) при взаимодействии с фрагментом ПММА; красные шары – атомы кислорода, серые – атомы углерода, белые – атомы водорода

Итак, установленный факт реализации взаимодействия фрагмента полимера $[C_5H_8O_2]_{15}$ с поверхностью одно- и двухслойных углеродных нанотрубок 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 полиметилметакрилата 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 ПММА с однослойными углеродными нанотрубками энергетически более выгодно. Соответственно, использование ОУНТ более предпочтительно при создании композитов «ПММА – УНТ».

3.1.3. Особенности электронно-энергетического строения комплексов, образованных из одно-/двухслойных УНТ и фрагмента полиметилметакрилата $[C_5H_8O_2]_{15}$

Нами выполнен анализ электронно-энергетического строения комплексов, образованных из одно-/двухслойных УНТ и фрагмента полиметилметакрилата $[C_5H_8O_2]_{15}$ [192-193, 205]. Как известно, полимер ПММА является диэлектриком. Выполненные квантово-механические расчеты показали, что ширина запрещенной зоны, определяемая как разность энергий верхней заполненной $E_{ВЗМО}$ и нижней вакантной $E_{НВМО}$ молекулярных орбиталей, составила $\Delta E_g = 5,84$ эВ. Анализ же ширины запрещенной зоны ΔE_g смоделированной системы «ПММА - УНТ» обнаружил, что комплекс по типу проводимости представляет собой полупроводник (величина ΔE_g для комплексов из однослойных УНТ составила 0,421 эВ, из двухслойных - 0,362 эВ). Таким образом, введение УНТ в полимерную матрицу, являющуюся по типу проводимости диэлектриком, приводит к появлению полупроводящих свойств у моделируемого полимерного нанокompозита. Визуализация одноэлектронных уровней энергии кластеров полимера, УНТ и системы «ПММА - УНТ» представлена на рисунке 3.13. Анализ электронно-энергетического строения комплексов выявил, что рассматриваемые комплексы относятся к узкозонным полупроводникам.

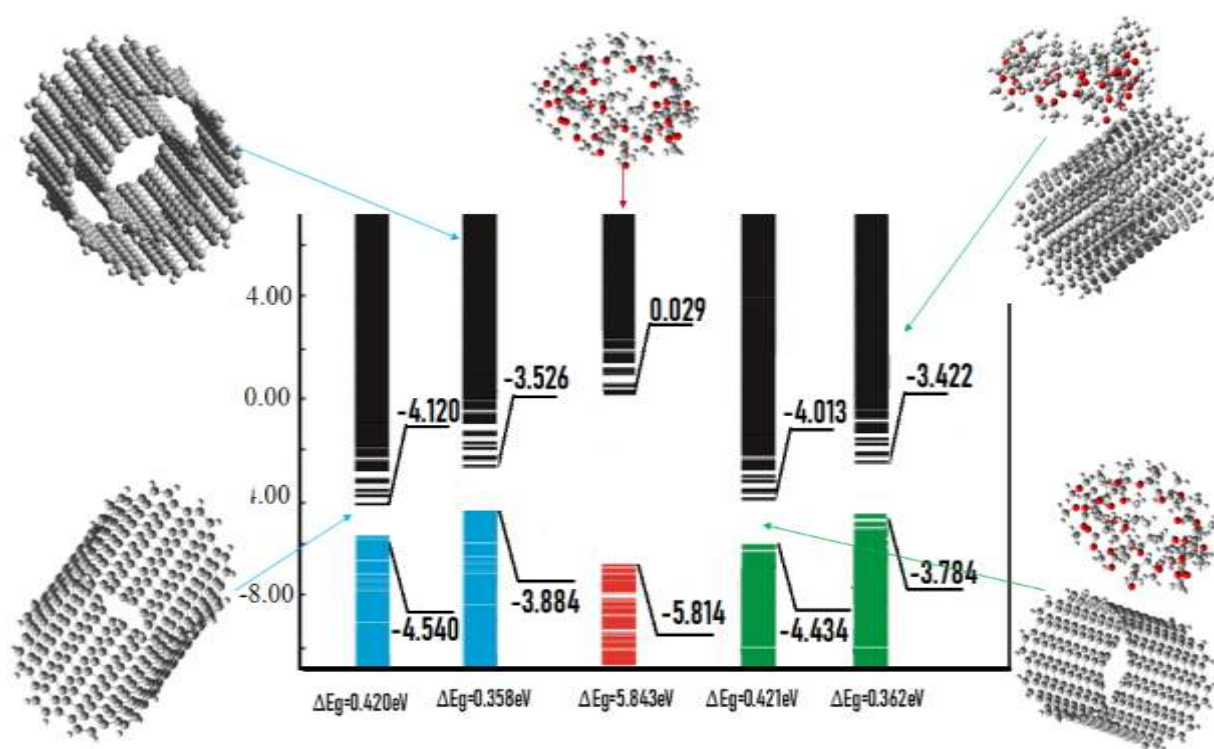


Рисунок 3.13 - Визуализация одноэлектронных энергетических спектров кластеров однослойных УНТ, двухслойных УНТ, фрагмента ПММА и взаимодействующих систем «ОУНТ + ПММА» и «ДУНТ + ПММА», моделирующих структуру композитного полимерного материала

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.

3.2. Теоретические исследования процессов взаимодействия полипропилена с углеродными нанотрубками различных типов, диаметров и слойности

3.2.1. Процесс адсорбции структурной единицы полипропилена на поверхности однослойных углеродных нанотрубок

Нами рассмотрен процесс адсорбции структурной единицы полипропилена – мономера пропилена – на поверхности однослойных углеродных нанотрубок различных типов [194-195, 208]. Проведены теоретические исследования адсорбционной активности пропилена в отношении углеродных нанотрубок (6,0), (7,1), (6,6), используемых для модификации полипропилена (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 (рис. 3.14). В молекуле полипропилена таким активным центром оказался атом водорода.

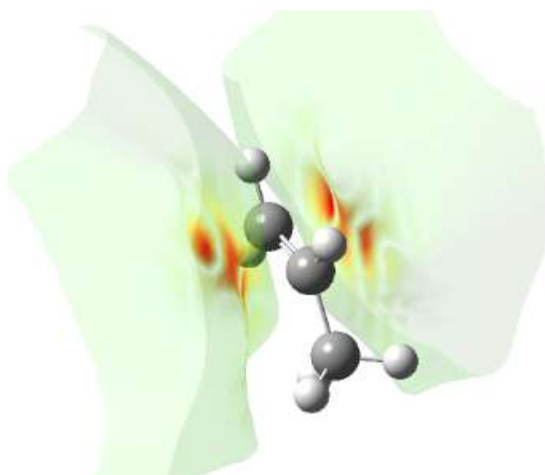


Рисунок 3.14 - Карта электростатического потенциала мономера пропилен в виде цветовой кодировки: красный цвет (отрицательный потенциал) указывает на высокую электронную плотность

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.

На рисунке 3.15 представлены профили потенциальной энергии взаимодействия углеродных нанотрубок (6,0), (6,6) и (7,1) с пропиленом (структурной единицей полимера полипропилен), анализ которых установил: 1) во всех рассматриваемых случаях наблюдается минимум энергии в отрицательной области, что подтверждает реализацию адсорбционного взаимодействия пропилена с углеродными кластерами рассматриваемых типов нанотрубок (табл. 3.4); 2) взаимодействие, осуществляемое на расстоянии 3,1 - 3,3 Å между УНТ и мономером полипропилена, соответствует случаю физической адсорбции.

Таблица 3.4 - Основные характеристики взаимодействия мономера ПП с УНТ типов (6,0), (6,6), (7,1)

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

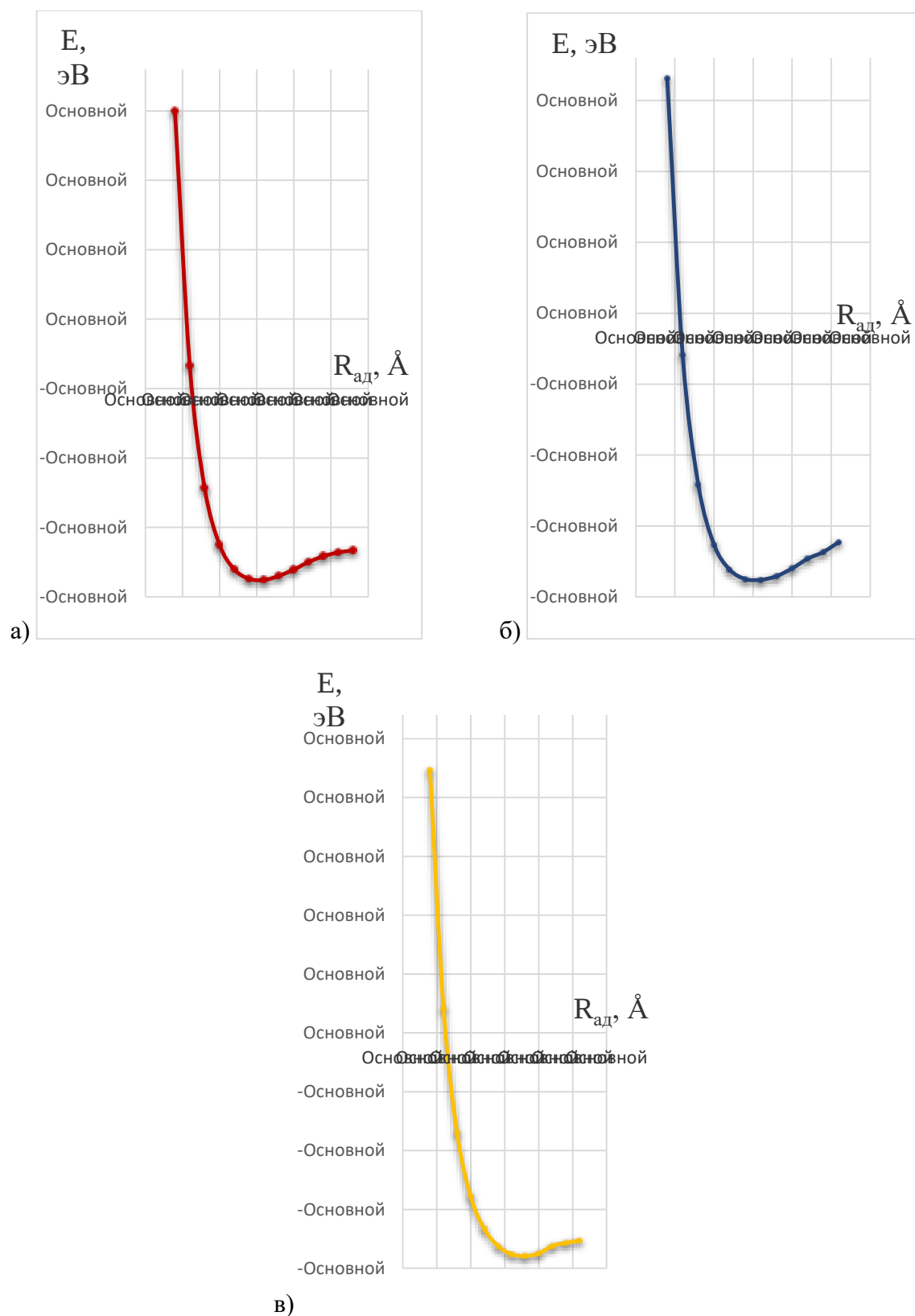


Рисунок 3.15 - Профили поверхности потенциальной энергии взаимодействия УНТ с пропиленом для нанотрубок типа: а) (6, 0); б) (6,6); в) (7,1)

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

3.2.2. Взаимодействие мономерного звена и фрагмента полипропилена с одно- и двухслойными слойными углеродными нанотрубками

Далее было изучено взаимодействие и проанализированы энергетические характеристики 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 «arm-chair» (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. На рисунке 3.16 представлены модели взаимодействующих компонентов (пропилена и углеродных нанотрубок) [195, 200].

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. 3.17).

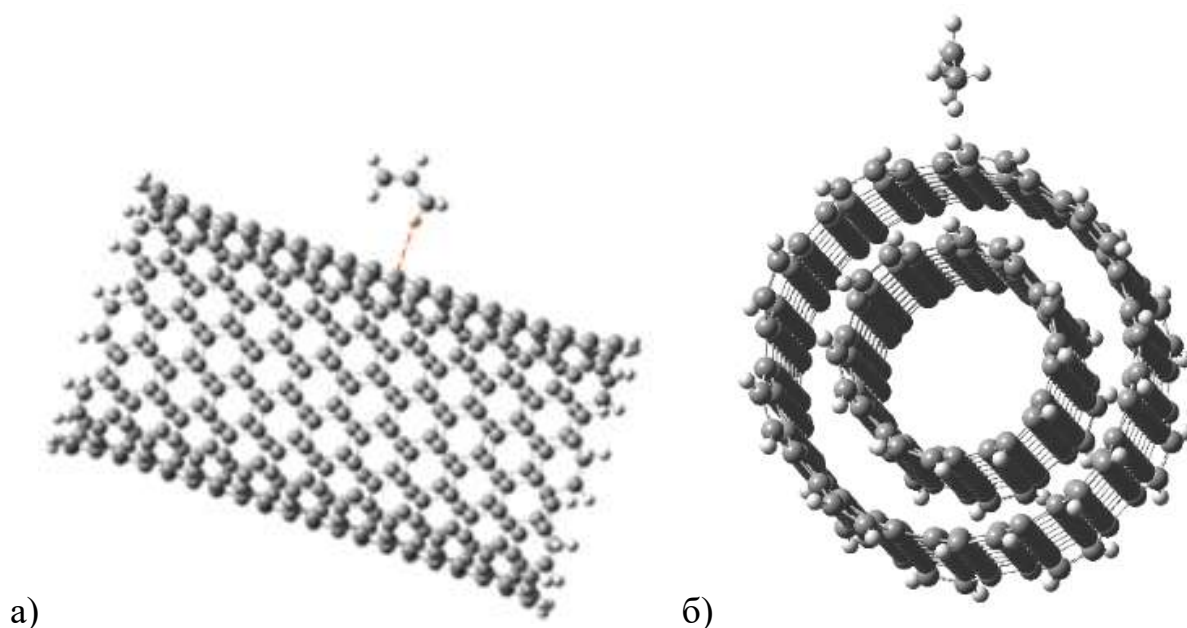


Рисунок 3.16 - Модели вариантов ориентации мономера относительно УНТ, которые рассматриваются в исследовании, на примере: а) однослойной УНТ; б) двухслойной УНТ

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

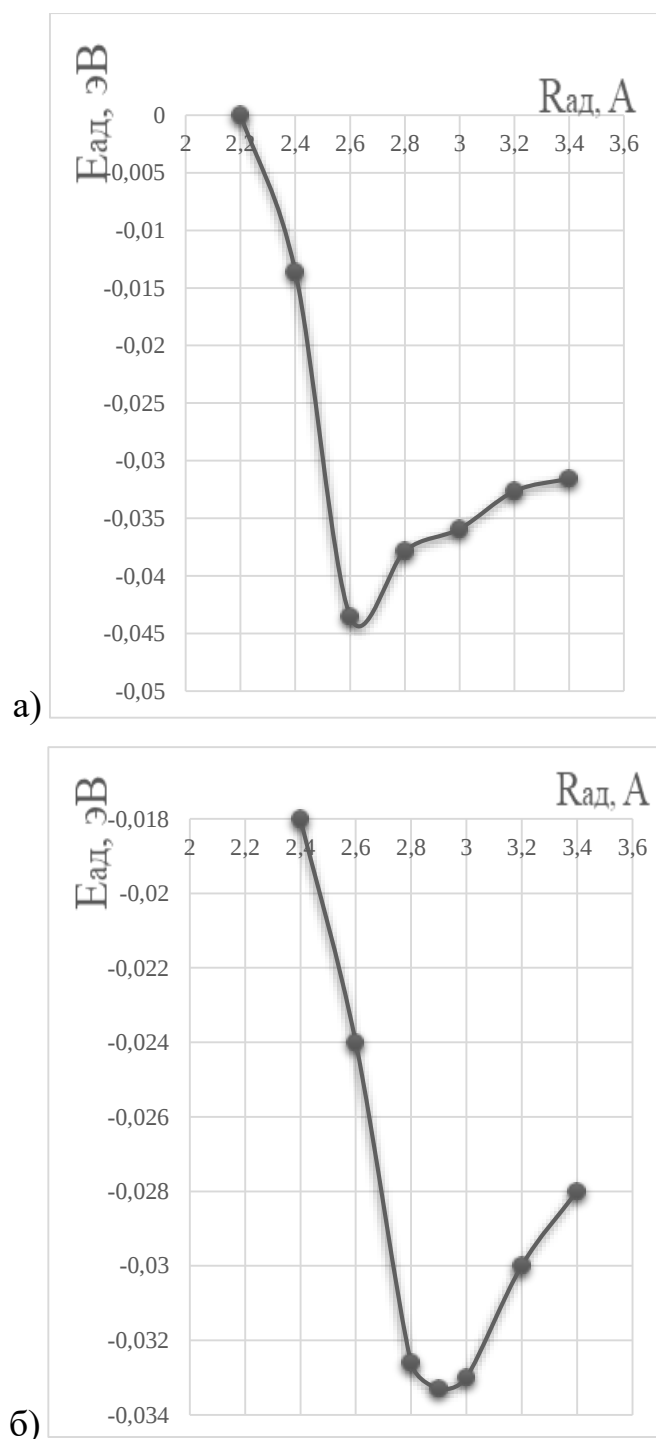


Рисунок 3.17 - Профили поверхности потенциальной энергии процесса взаимодействия между структурной единицей ПП и углеродными нанотрубками: а) ОУНТ (9,9); б) ДУНТ (6,6) и (9,9)

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) пропиленом, с фрагментом полипропилена $[CH_2CH(CH_3)]_n$, 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. 3.18), подтвердивший правильность выбора активного центра полипропиленана – атома кислорода, находящегося в середине рассматриваемого фрагмента.

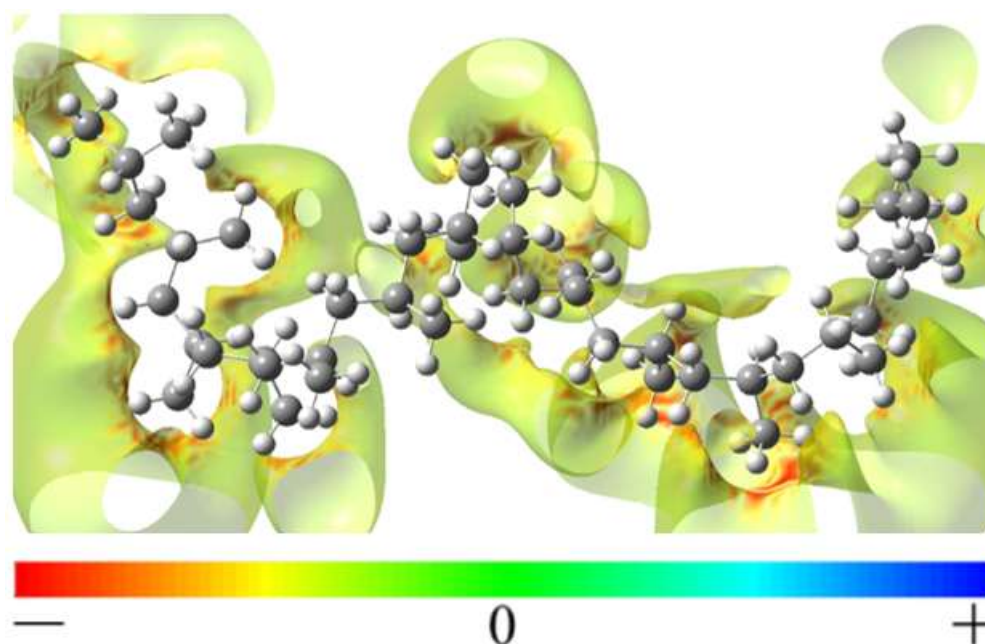


Рисунок 3.18 - Карта электростатического потенциала фрагмента полипропилена $[C_3H_6]_{15}$ в виде цветовой кодировки (красный — отрицательный потенциал - высокая электронная плотность)

В результате моделирования были построены кривые зависимости энергии взаимодействия фрагмента от расстояния до атома углерода на поверхности УНТ (рис. 3.19). Значения $E_{ад}$ обнаружили факт физического взаимодействия фрагмента $(-C_3H_6-)_{15}$ с кластером УНТ для обоих видов нанотрубок (табл. 3.5):

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 $R_{ад} = 3,0 \text{ \AA}$.

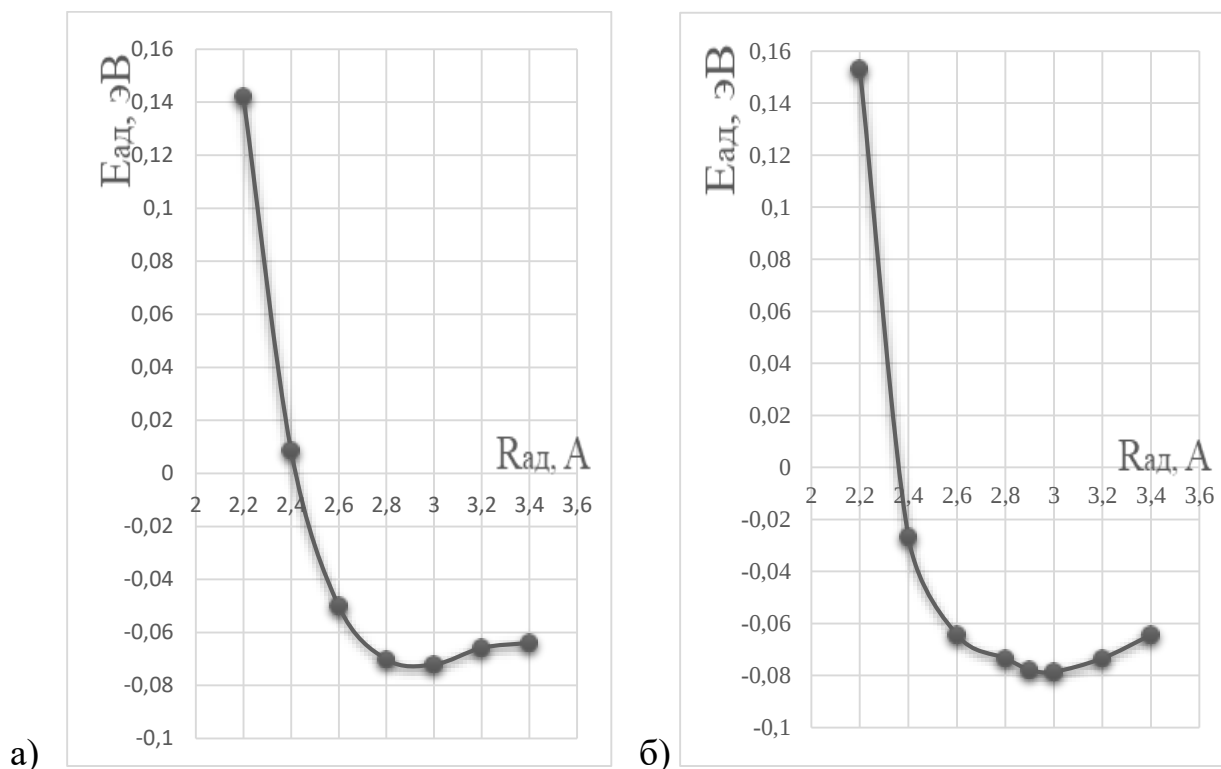


Рисунок 3.19 - Профили поверхности потенциальной энергии процесса взаимодействия фрагмента ПП $(-C_3H_6-)_{15}$ с: а) ОУНТ (9,9); б) ДУНТ

Таблица 3.5 - Основные характеристики взаимодействия мономера C_3H_6 и фрагмента ПП $(-C_3H_6-)_{15}$, где $R_{ад}$ – расстояние адсорбции, $E_{ад}$ – энергия адсорбции

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

Итак, установленный факт взаимодействия структурной единицы полимера ПП с поверхностью ахиральных одно- и двухслойных углеродных нанотрубок позволяют прогнозировать возможность создания стабильных комплексов

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

3.2.3. Особенности электронно-энергетического строения комплексов, образованных из одно- / двухслойных УНТ и фрагмента полипропилена [C₃H₆]₁₅

Выполнен анализ электронно-энергетического строения комплексов, образованных одно- и двухслойными углеродными нанотрубками и фрагментом полипропилена [CH₂CH(CH₃)]_n, содержащего 15 структурных единиц [202]. 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 составила 0,421 эВ, из двухслойных - 0,360 эВ). Результаты исследования ΔE_g представлены на рисунках 3.20 и 3.21.

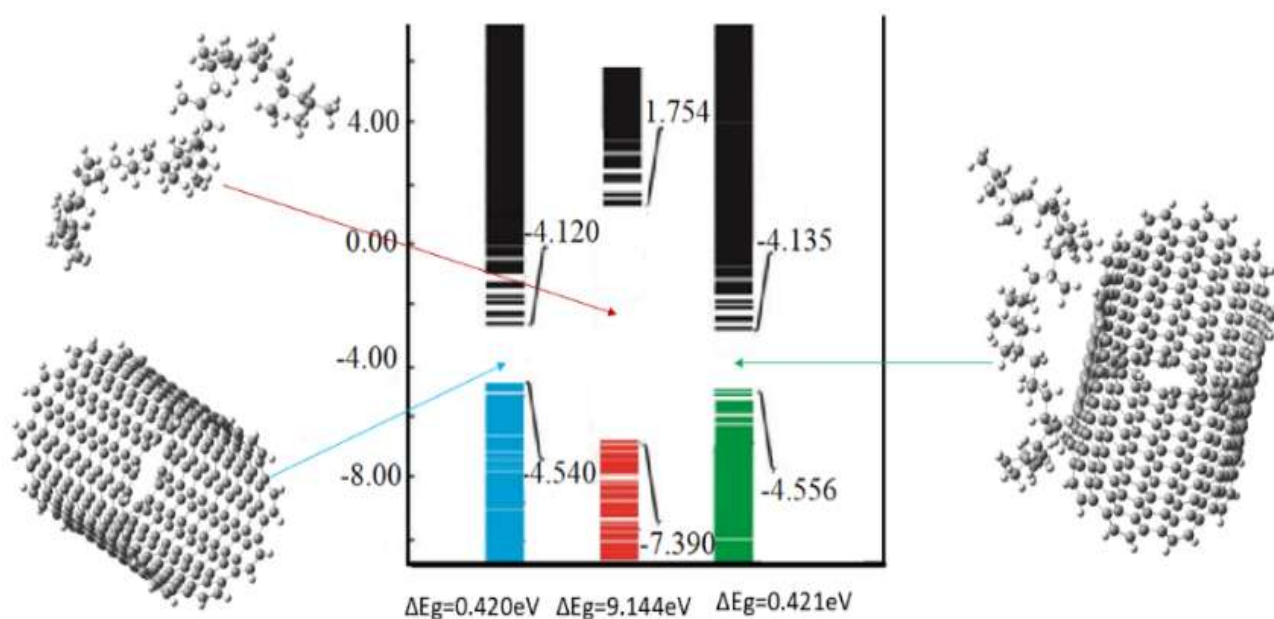


Рисунок 3.20 - Визуализация одноэлектронных энергетических спектров кластеров однослойных УНТ, фрагмента ПП и взаимодействующих ПП+УНТ, моделирующих структуру композитного полимерного материала

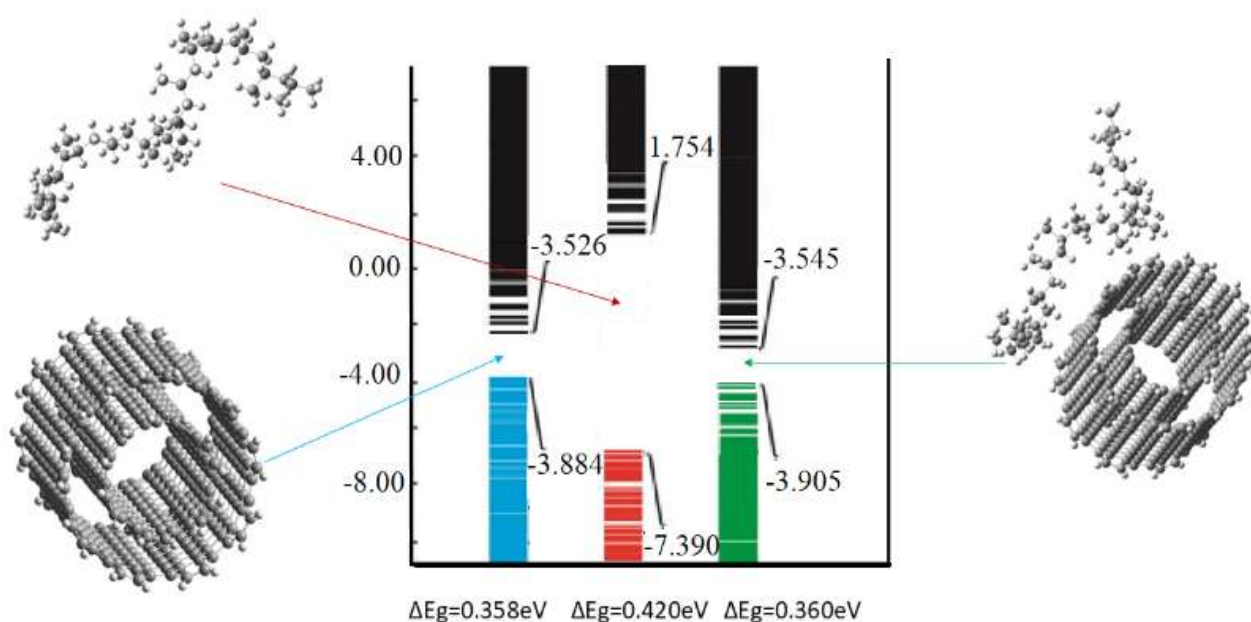


Рисунок 3.21 - Визуализация одноэлектронных энергетических спектров кластеров двухслойных УНТ, фрагмента ПП, и взаимодействующих ПП+ДУНТ, моделирующих структуру композитного полимерного материала

Таким образом, введение рассматриваемых нанотрубок в полимерную матрицу полипропилена, являющуюся по типу проводимости диэлектриком, проводит к появлению полупроводящих свойств у полученного полимерного нанокompозита.

3.3. Теоретические исследования процессов взаимодействия полимера поливинилового спирта (ПВС) с углеродными нанотрубками различных типов, диаметров и слойности

3.3.1. Процесс адсорбции структурной единицы винилового спирта на поверхности однослойных углеродных нанотрубок разного типа

Были выполнены теоретические исследования взаимодействия структурной единицы поливинилового спирта C_2H_4O с однослойными углеродными

нанотрубками различных типов и диаметров [200]. Как известно, многие изоляционные полимеры и полимерные нанокомпозиты являются биосовместимыми материалами, подходящими для инженерии костной ткани и применения в электронике. Сообщалось, что повышение проводимости таких изоляционных полимерных каркасов улучшает их биосовместимость [6]. 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 (рис. 3.22).

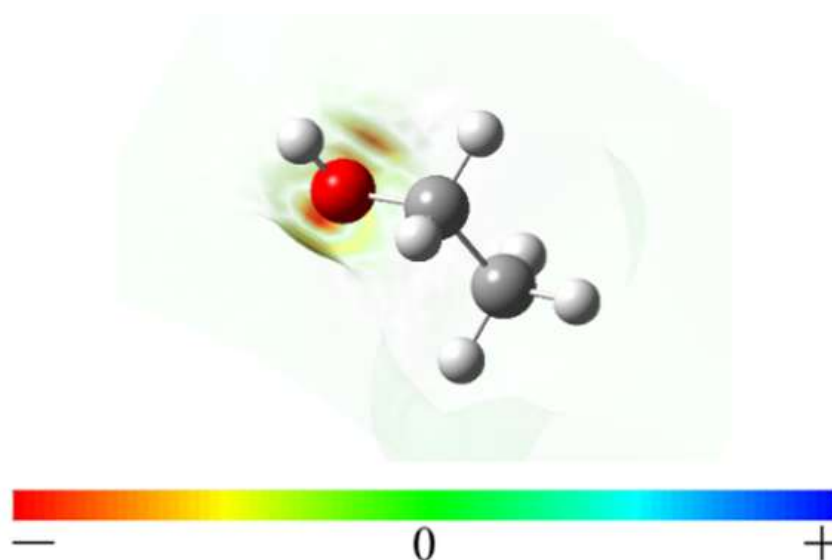


Рисунок 3.22 - Карта электростатического потенциала мономера поливинилового спирта в виде цветовой кодировки (красный — отрицательный потенциал - высокая электронная плотность)

Процесс адсорбционного взаимодействия моделировался аналогично предыдущим исследованиям: мономер ПВС пошагово приближался к поверхности УНТ, ориентируясь атомом кислорода на атом углерода поверхности трубки (рис. 3.23).

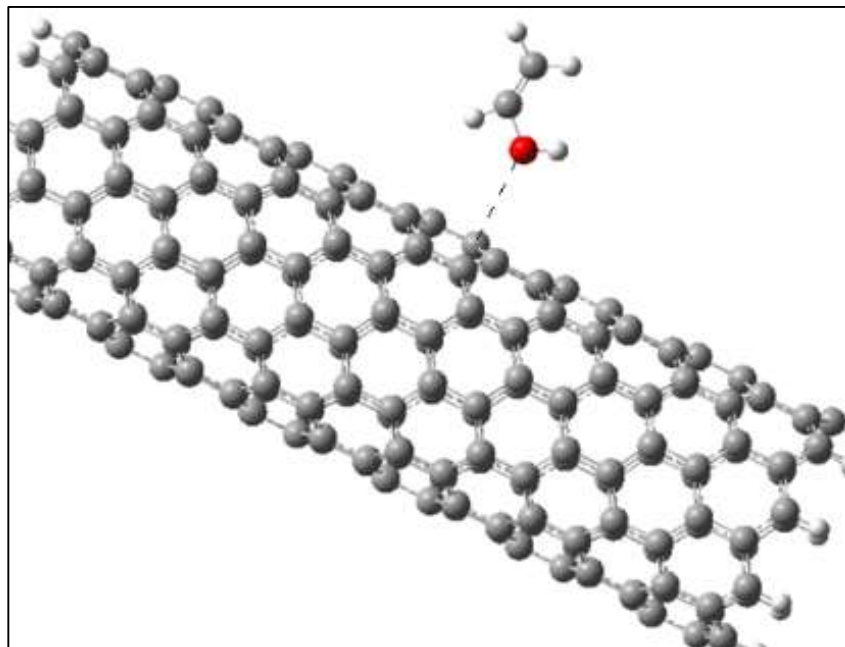


Рисунок 3.23 - Модель взаимодействия мономера ПВС с УНТ (9,0)

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. 3.6): 1) для УНТ типа (6,6) энергия адсорбции $E_{ад}$ 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 $R_{ад} = 3,0 \text{ \AA}$. На рисунке 3.24 представлены энергетические кривые взаимодействия структурной единицы ПВС с УНТ (6,6) и (9,0).

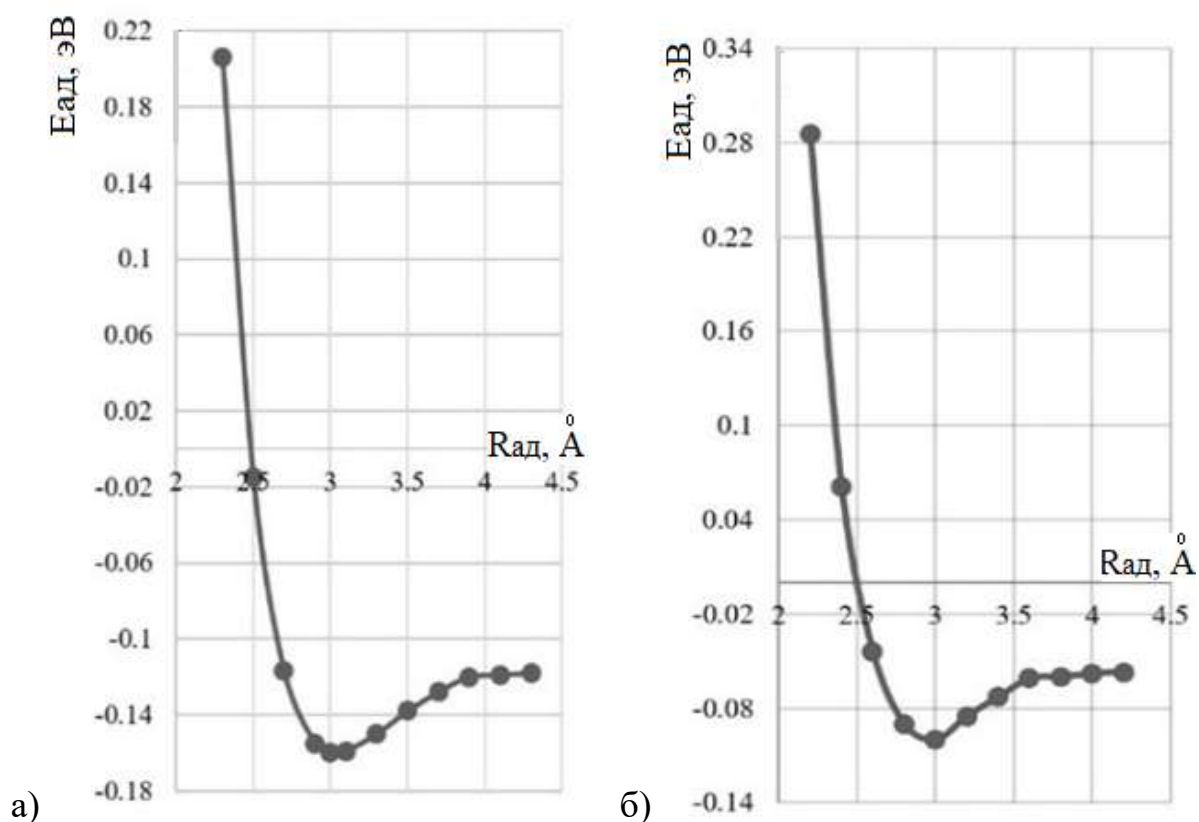


Рисунок 3.24 - Профили поверхности потенциальной энергии процесса взаимодействия структурной единицы поливинилового спирта: а) с УНТ типа (6,6); б) с УНТ типа (9,0)

Таблица 3.6 - Основные характеристики взаимодействия мономера ПВС с ОУНТ типов (9,0) и (6,6).

УНТ	Диаметр УНТ $D, \text{\AA}$	Расстояние адсорбции, $R_{\text{ад}}, \text{\AA}$	Энергия адсорбции, $E_{\text{ад}}, \text{эВ}$
(6,6)	7,05	3,0	0,16
(9,0)	8,14	3,0	0,10

Итак, установленный факт взаимодействия структурной единицы полимера ПВС с поверхностью ахиральных однослойных углеродных нанотрубок типа «*armchair*» 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.

Как отмечалось ранее, важно знать, как происходит процесс взаимодействия углеродных нанотрубок с фрагментом полимера, содержащим несколько структурных единиц поливинилового спирта. С этой целью, основываясь на результатах выполненных теоретических исследований, представленных выше, нами были выполнены *DFT*-расчеты процессов взаимодействия однослойных углеродных нанотрубок (6,6) и (9,0) с фрагментом полимера $[CH_2CH(OH)]_n$, где n - число структурных единиц. В нашем случае было выбрано $n = 15$. Для моделирования процесса адсорбционного взаимодействия в качестве активного центра в структуре полимерного соединения был выбран атом кислорода. Выбор активного центра обусловлен полученными ранее результатами по изучению адсорбции мономера ПВС на поверхности УНТ, которые подтверждены также анализом карты электростатического распределения для фрагмента ПВС. На рисунке 3.25 представлена визуализация электростатического поля в виде цветовой кодировки: красный — отрицательный потенциал (высокая электронная плотность), синий — положительный.

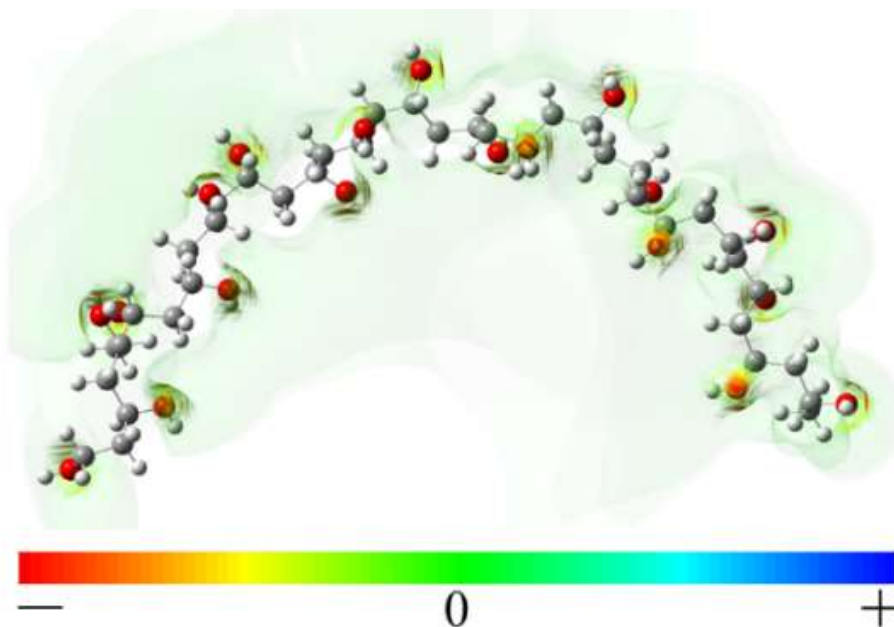
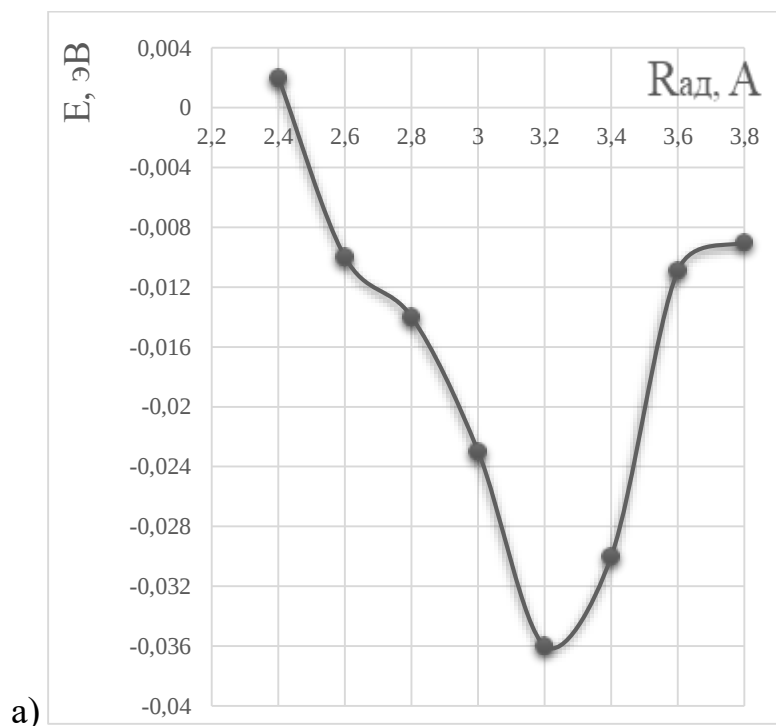


Рисунок 3.25 - Карта электростатического потенциала фрагмента ПВС $[C_3H_4O]_{15}$ в виде цветовой кодировки (красный — отрицательный потенциал - высокая электронная плотность)

Видно, что вблизи атома кислорода сосредоточена высокая электронная плотность, что свидетельствует о высоком распределении электронной плотности на атоме кислорода, подтверждая, что данный атом является реакционным 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 $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})]_{15}$, находился примерно в середине кластера, что позволило избежать краевых эффектов. В результате выполненных расчетов были построены энергетические кривые процесса взаимодействия фрагмента поливинилового спирта с УНТ (рис. 3.26). Значение энергии адсорбции при взаимодействии ПВС с УНТ (6,6) составило $0,04 \text{ эВ}$, расстояние адсорбции $R_{\text{ад}} = 3,1 \text{ \AA}$, с УНТ (9,0) - $0,07 \text{ эВ}$ на расстоянии $R_{\text{ад}} = 3,1 \text{ \AA}$. Расстояния взаимодействия характерны для физической адсорбции.



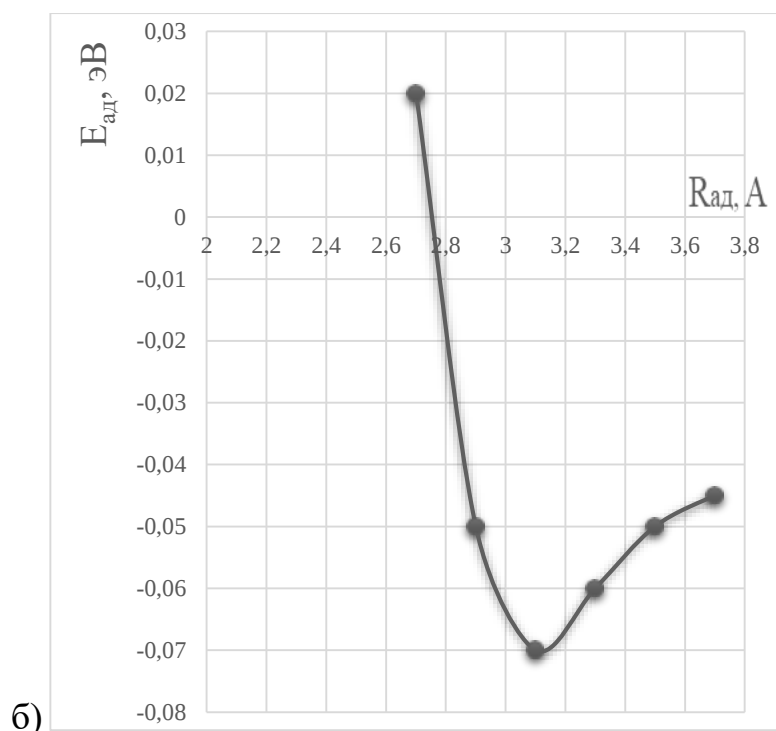


Рисунок 3.26 - Профили поверхности потенциальной энергии процесса взаимодействия фрагмента ПВС: а) с УНТ типа (6,6); б) с УНТ типа (9,0)

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

3.3.2. Исследования взаимодействия поливинилового спирта с углеродными нанотрубками разной слойности

Проведены теоретические исследования взаимодействия поливинилового спирта (ПВС) с углеродными нанотрубками разной слойности. Рассмотрены однослойные углеродные нанотрубки нанотрубки типа (9,9) и двухслойные углеродные нанотрубки, состоящие из двух коаксиальных нанотубуленов типов (6,6) и (9,9) [204,209].

Первоначально исследовано взаимодействие одной структурной единицы полимера поливинилового спирта. Механизм создания модели идентичен механизму, описанному ранее для ПММА и ПП. На рисунке 3.27 представлены энергетические кривые, описывающие процесс адсорбционного взаимодействия

мономера с однослойной УНТ типа (9,9) и двухслойной УНТ с внутренней трубкой типа (6,6) и внешней – типа (9,9). Анализ кривых установил, что взаимодействие структурной единицы полимера ПВС с одно- и двухслойными УНТ энергетически выгодно: значение энергии адсорбции мономера с однослойной УНТ составило 0,024 эВ, что соответствует случаю физической адсорбции.

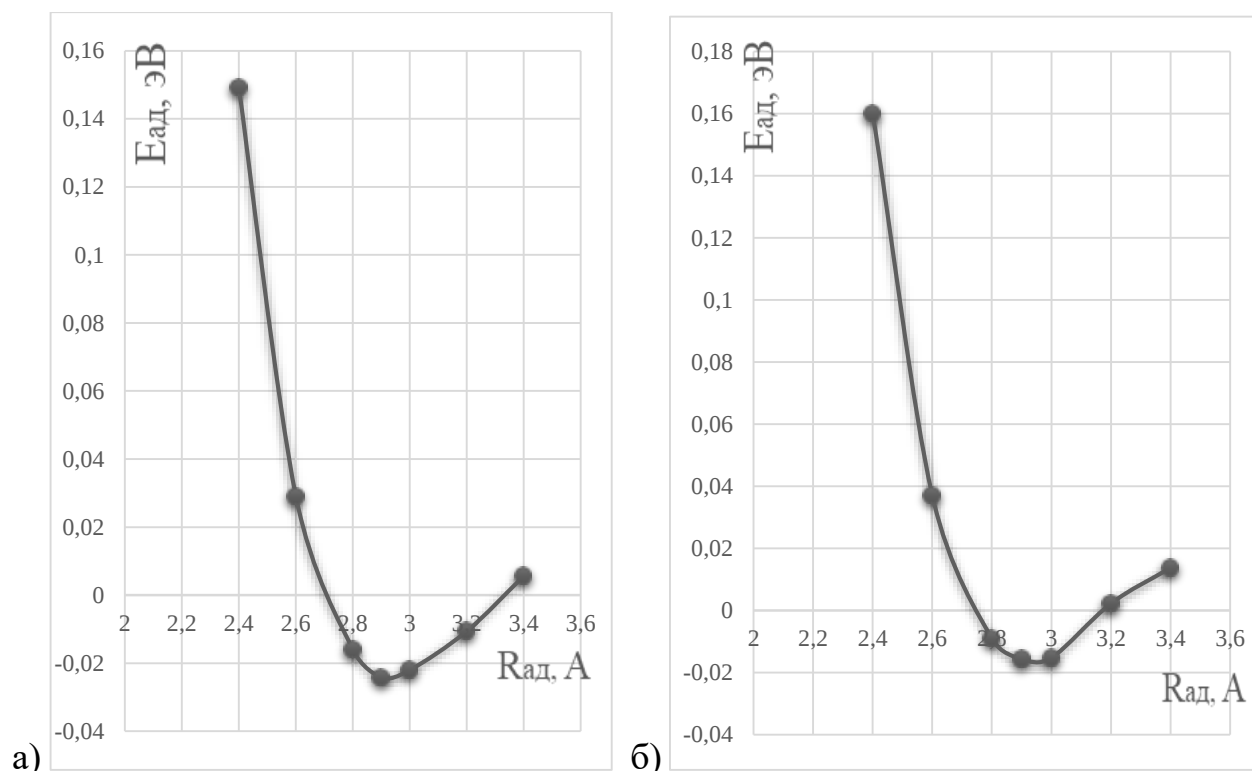


Рисунок 3.27 - Профили поверхности потенциальной энергии процесса взаимодействия структурной единицы полимера поливинилового спирта с: а) однослойной УНТ; б) двухслойной УНТ

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 3.28 представлен пример приближения ПВС к двухслойной УНТ.

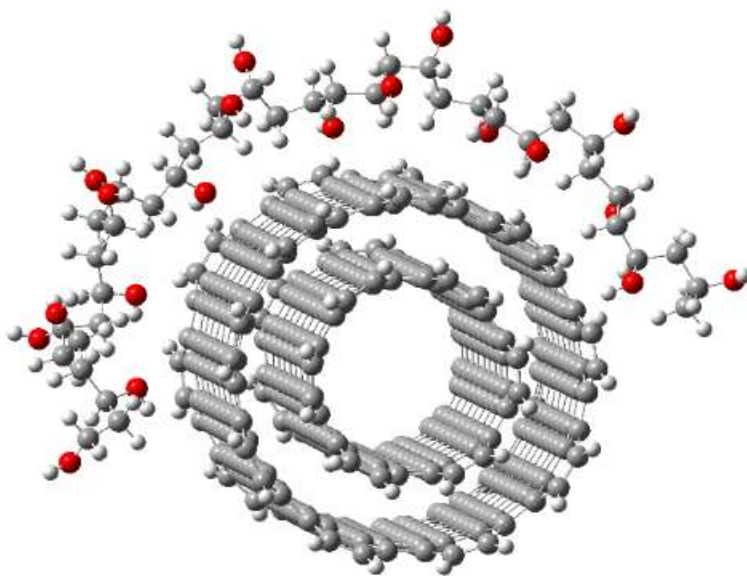


Рисунок 3.28 - Модель взаимодействия фрагмента поливинилового спирта $[C_2H_4O]_{18}$ и двухслойной УНТ

В результате выполненных расчетов были получены значения энергии систем на каждом шаге, позволившие построить кривые зависимости энергии взаимодействия от расстояния системы « $[C_2H_4O]_{18}$ – ОУНТ» и « $[C_2H_4O]_{18}$ – ДУНТ» (рис. 3.29). 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 $R_{ад} = 2,8 \text{ \AA}$; 2) значение энергии при взаимодействии комплекса « $[C_2H_4O]_{18}$ – ДУНТ» с использованием активного центра атома кислорода оказалось равным 0,33 эВ, расстояние адсорбции $R_{ад} = 2,9 \text{ \AA}$.

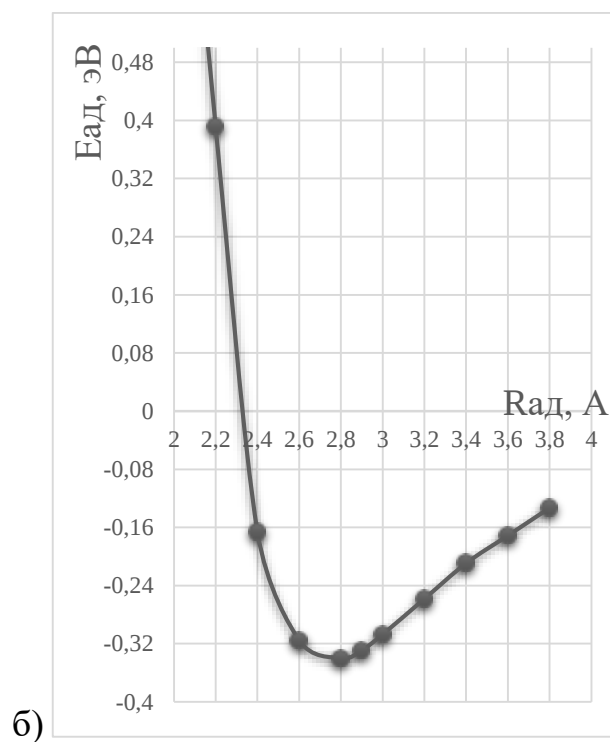
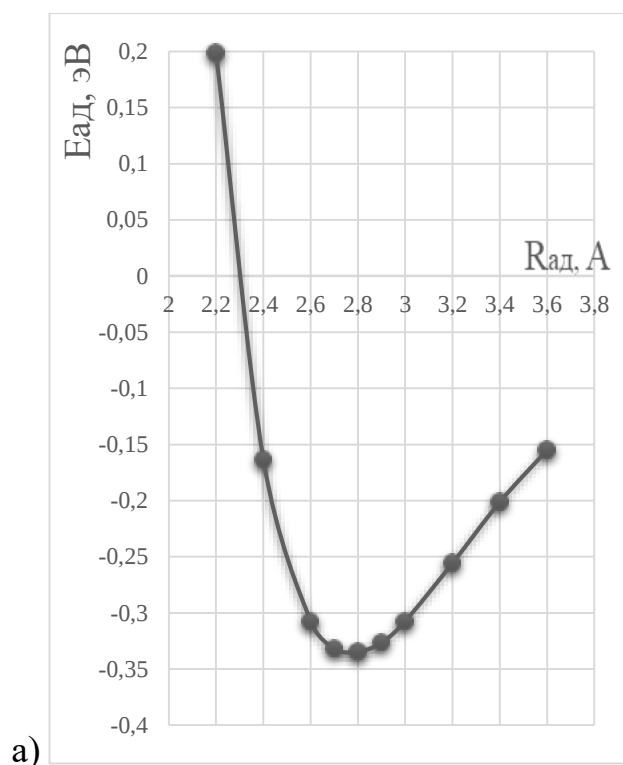


Рисунок 3.29 - Профили поверхности потенциальной энергии процесса взаимодействия фрагмента поливинилового спирта $[C_2H_4O]_{18}$ с: а) ОУНТ; б) ДУНТ

Итак, установленный факт взаимодействия фрагмента полимера ПВС с поверхностью одно- и двухслойных углеродных нанотрубок типа объясняет механизм создания композитного полимерного материала на основе

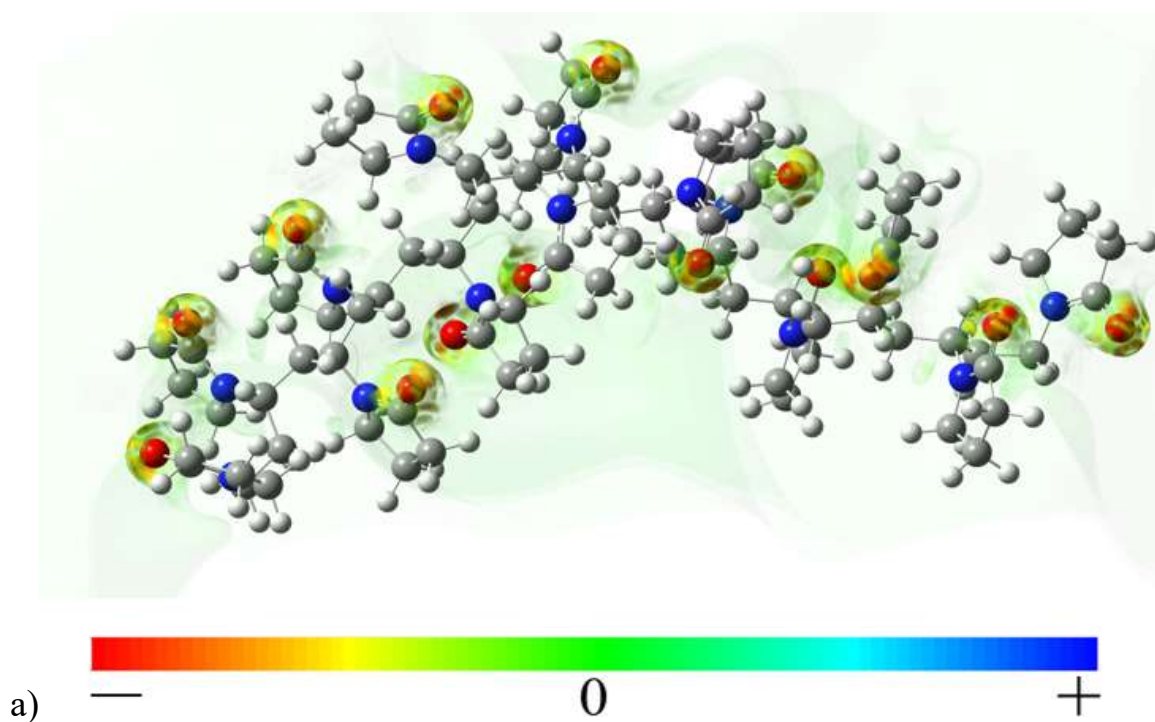
поливинилового спирта, армированного нанотрубками, при физическом взаимодействии полимера с УНТ, приводящем к созданию стабильных комплексов. Причем взаимодействие с однослойными УНТ энергетически выгоднее.

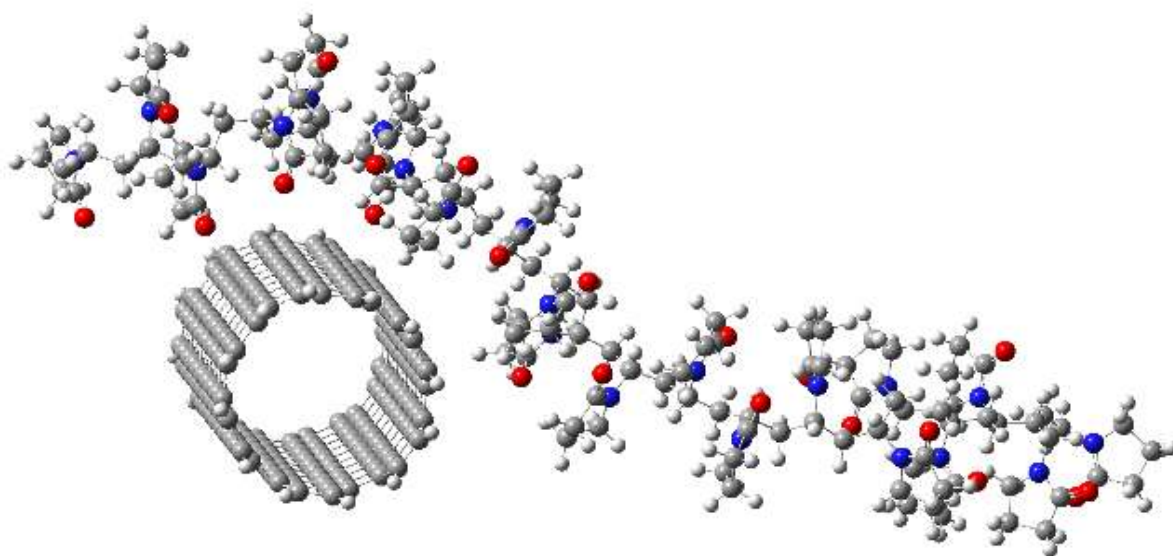
3.3.3. Исследования взаимодействия поливинилового спирта и поливинилпирролидона с углеродными нанотрубками

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

В работе [118] Гёкмеше и др. были получены волокна ПВС/ПВП с 5% хитозана, которые могли бы быть использованы в качестве перевязочного материала в медицине. То есть существует возможность получения сложного полимера комплексного полимера ПВС/ПВП. 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 (рис. 3.30а) [203]. В качестве потенциального реакционного центра при моделировании адсорбционного взаимодействия в структуре поливинилпирролидона рассматривался атом кислорода. Обоснованность данного выбора была подтверждена результатами анализа карт распределения электростатического потенциала для мономерного звена ПВП (рис. 3.30б).

Визуализация электростатических свойств, представленная в цветовой шкале (отрицательный потенциал/высокая электронная плотность — красный, положительный — синий), демонстрирует локализацию максимальной электронной плотности в области атома кислорода. Это указывает на высокое распределение электронной плотности и позволяет идентифицировать данный атом в качестве активного центра. Аналогично предыдущим исследованиям построена энергетическая кривая и найдено расстояние, где энергия взаимодействия минимальна: $E_{\text{ад}} = -0,02$ эВ, $R_{\text{ад}} = 4,0$ Å (рис. 3.31). Данный процесс соответствует физической адсорбции.





б)

Рисунок 3.30 - Модель взаимодействия фрагмента поливинилпирролидона с углеродной нанотрубкой.

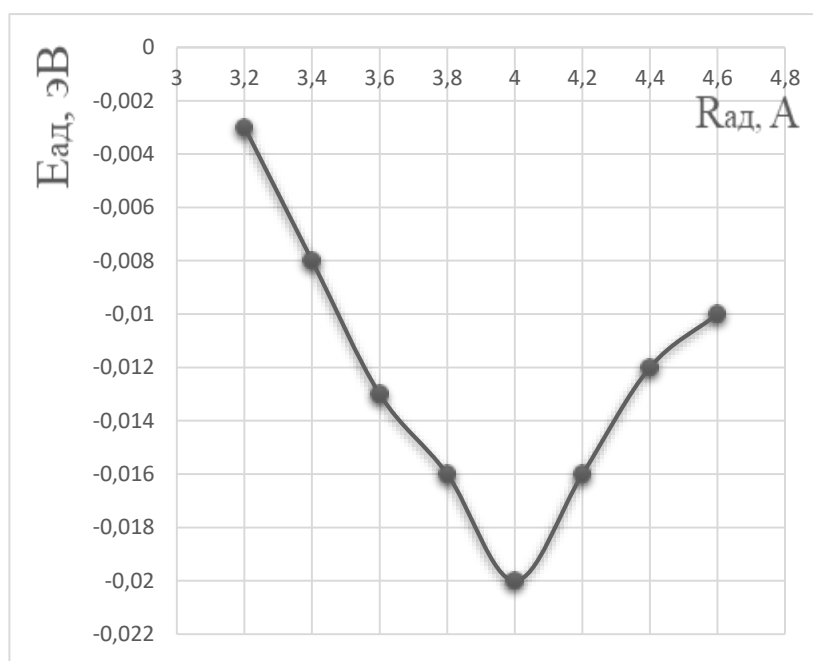
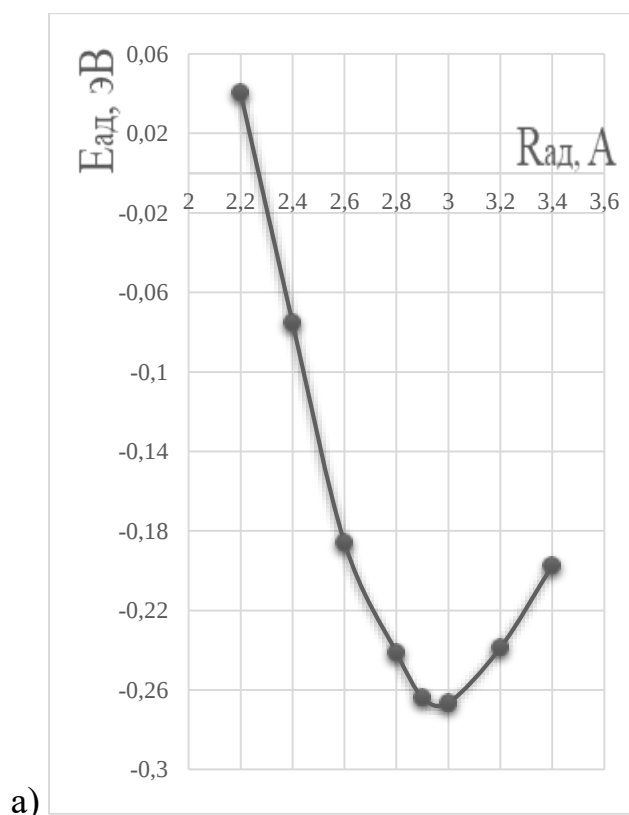


Рисунок 3.31 - Профиль поверхности потенциальной энергии процесса взаимодействия фрагмента поливинилпирролидона и углеродной нанотрубки.

Далее исследовано влияние слойности УНТ на адсорбционное взаимодействие комплекса «ПВП+УНТ». Механизм создания модели идентичен механизму, описанному ранее. На рисунке 3.32 представлены энергетические кривые, описывающие процесс адсорбционного взаимодействия фрагмента поливинилпирролидона $[C_6H_9NO]_{15}$ с однослойной углеродной нанотрубкой типа (9,9) и двухслойной УНТ с внутренней трубкой типа (6,6) и внешней – типа (9,9).

Анализ кривых установил, что взаимодействие фрагмента полимера ПВП с одно- и двухслойными УНТ с энергетической точки зрения не имеет предпочтений: значение энергии адсорбции фрагмента на поверхности однослойной УНТ составило 0,27 эВ, на поверхности двухслойной 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» принципиально, сколько слоев имеет углеродная нанотрубка.



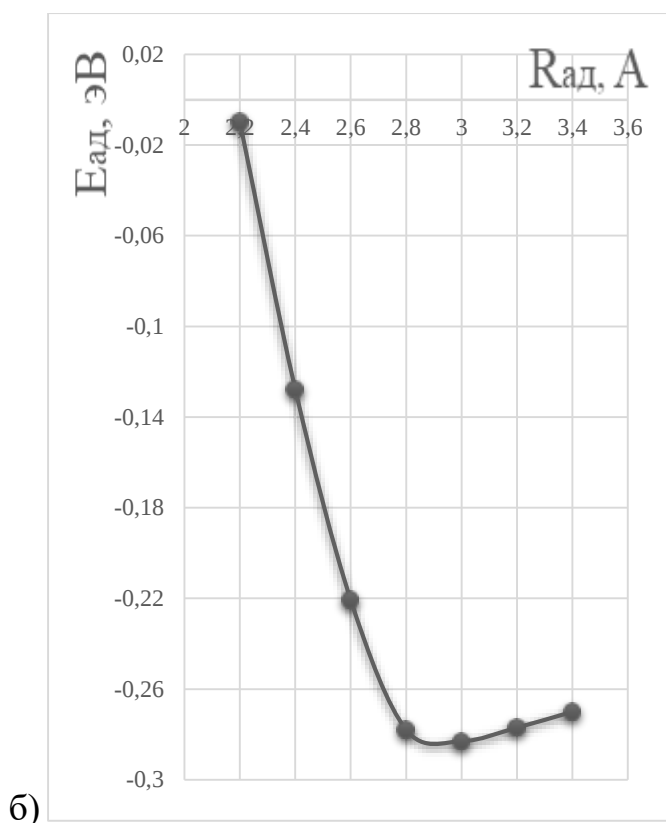
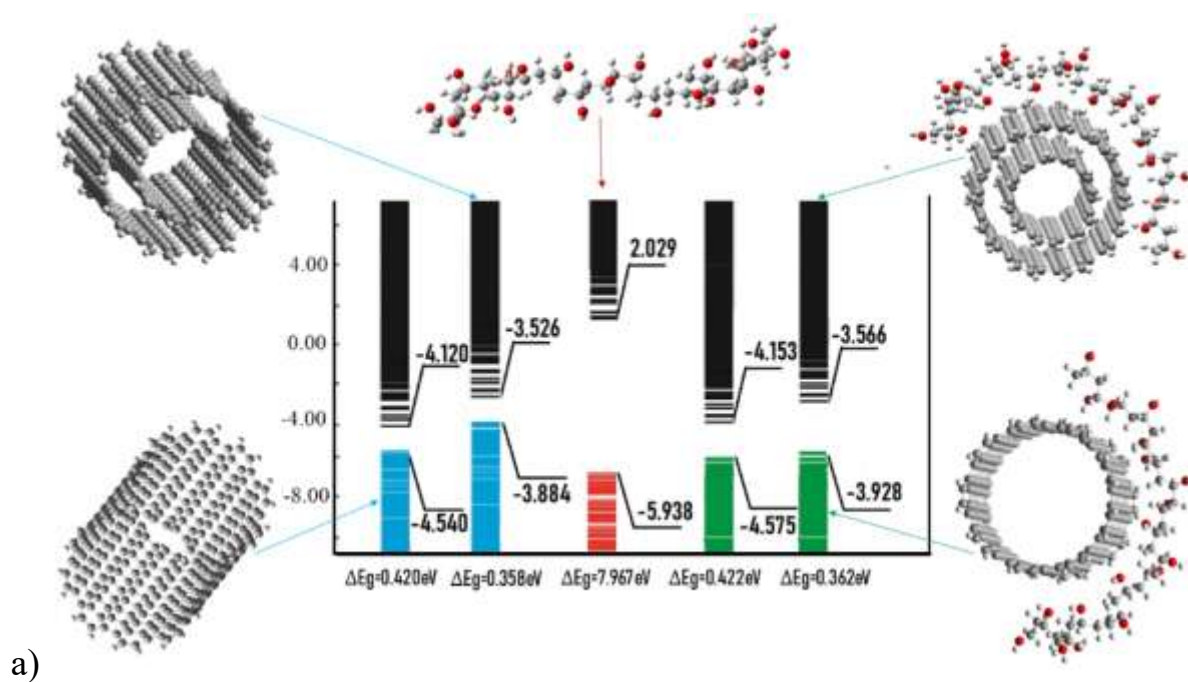


Рисунок 3.32 - Профили поверхности потенциальной энергии процесса взаимодействия фрагмента поливинилпирролидона: а) с однослойной УНТ; б) двухслойной УНТ

3.3.4 Анализ электронно-энергетического строения комплексов, образованных одно-/двухслойными УНТ и фрагментами поливинилового спирта и поливинилпирролидона

Нами выполнен анализ электронно-энергетического строения комплексов, образованных однослойными и двухслойными углеродными нанотрубками и фрагментом поливинилового спирта $[C_2H_4O]_{18}$ и одно-/двухслойными УНТ с фрагментом поливинилпирролидона $[C_6H_9NO]_{15}$ [209]. Анализ ширины запрещенной щели ΔE_g комплексов, определяемой как разность энергий верхней заполненной $E_{ВЗМО}$ и нижней вакантной $E_{НВМО}$ молекулярных орбиталей, обнаружил, что системы по типу проводимости представляют собой полупроводники, причем в зависимости от слойности УНТ величина ΔE_g : а) для комплекса « $[C_2H_4O]_{18}$ – УНТ» в случае однослойных УНТ составила 0,42 эВ, в случае двухслойных - 0,36 эВ; б) величина ΔE_g для комплекса « $[C_6H_9NO]_{15}$ –

УНТ» в случае однослойных УНТ составила 0,42 эВ, в случае двухслойных 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 3.33.



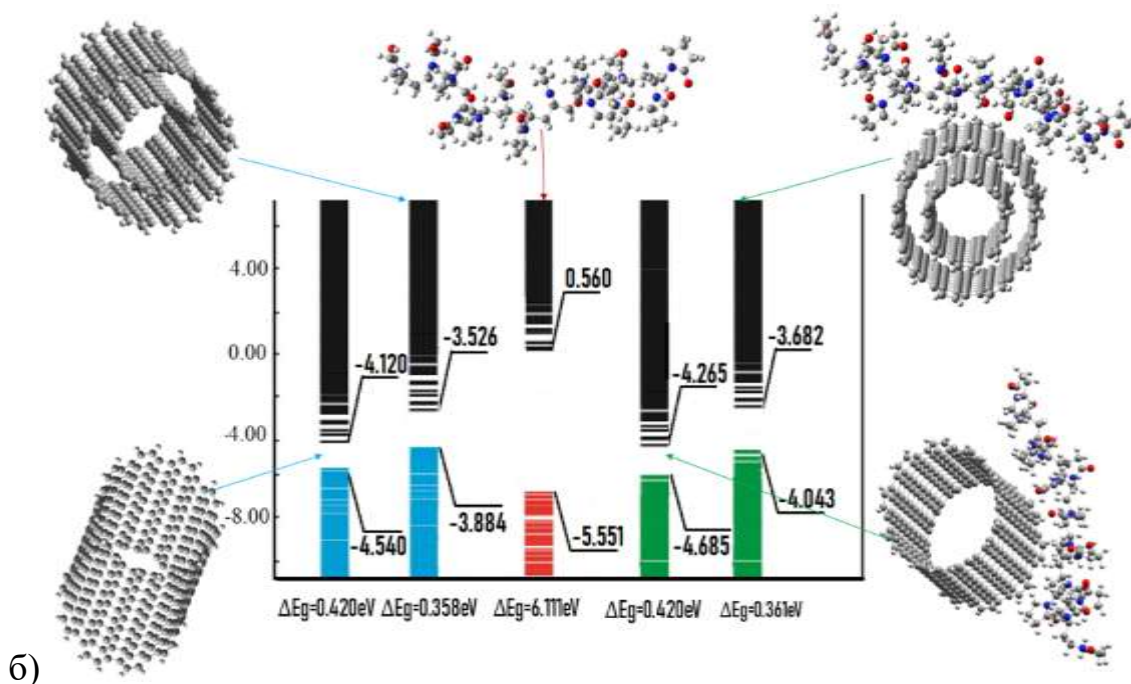


Рисунок 3.33 - Визуализация одноэлектронных энергетических спектров кластеров однослойных УНТ, двухслойных УНТ и систем: а) «УНТ + ПВС»; б) «УНТ + ПВП»

Итак, выполненные исследования установили, что основным механизмом, приводящим к созданию стабильных комплексов «полимер – УНТ», является сорбционное поверхностное взаимодействие нанотрубок с фрагментами полимеров, сопровождающееся дополнительным кулоновским взаимодействием компонентов комплекса за счет зарядового перераспределения в системе.

На основе разработанных и построенных моделей нанокompозитных комплексов «Полимер - УНТ» на основе полиметилметакрилата, полипропилена, поливинилового спирта, поливинилпирролидона установлено влияние УНТ на проводящие свойства исследуемых систем. Углеродные нанотрубки, вводимые в диэлектрическую полимерную матрицу, приводят к изменению электронно-энергетического строения создаваемых нанокompозитных комплексов и появлению полупроводящего состояния полимерного композитного материала.

3.4. Выводы по третьей главе

1. На основании теоретических расчетов, выполненных с использованием метода DFT, доказана адсорбционная активность структурной единицы метилметакрилата в отношении однослойных углеродных нанотрубок различных типов и диаметров ((6,0); (9,0); (12,0); (5,5); (6,6); (8,8); (7,1); (8,4); (10,5)), а также фрагмента полиметилметакрилата, состоящего из 15-ти структурных единиц ММА, с наиболее предпочтительными с точки зрения сорбционной активности нанотрубками, определенными на этапе исследования взаимодействий УНТ с мономером. Установлены наиболее эффективные реакционные центры выбранных мономера и фрагмента полиметилметакрилата: во всех случаях ими оказались атомы кислорода. Теоретические исследования выявили высокую сорбционную активность полиметилметакрилата в отношении углеродных нанотрубок различной слойности – однослойных и двухслойных УНТ тип «*armchair*».

2. На основании теоретических расчетов, выполненных с использованием метода DFT, доказана сорбционная активность структурной единицы пропилена в отношении однослойных углеродных нанотрубок различных типов ((6,0); (6,6); (7,1)), а также фрагмента полипропилена, состоящего из 20-ти структурных единиц ПП, с наиболее предпочтительными нанотрубками с точки зрения сорбционной активности, определенными на этапе исследования взаимодействий УНТ с мономером полипропилена. Установлены наиболее эффективные реакционные центры выбранных мономера и фрагмента полипропилена: во всех случаях ими оказались атомы кислорода. Теоретически доказана сорбционная активность полипропилена в отношении углеродных нанотрубок различной слойности – однослойных и двухслойных УНТ тип «*armchair*».

3. На основании теоретических расчетов, выполненных с использованием метода DFT, доказана сорбционная активность структурной единицы поливинилового спирта в отношении однослойных углеродных нанотрубок, а также фрагмента поливинилового спирта и фрагмента поливинилпирролидона, состоящих из 15-ти

структурных единиц ПВС и ПВП, соответственно. Установлены наиболее эффективные реакционные центры полимеров: во всех случаях ими оказались атомы кислорода. Установлена сорбционная активность поливинилового спирта в отношении однослойных и двухслойных УНТ тип «*armchair*».

4. Полученные результаты исследования взаимодействия выбранных полимеров (полиметилметакрилат, полипропилен, поливиниловый спирт, поливинилпирролидон) и углеродных нанотрубок различной слойности доказывают, что основным механизмом, позволяющим получать стабильные полимерные комплексы, допированные углеродными нанотрубками, является адсорбционное взаимодействие фрагмента рассматриваемых полимеров с углеродными нанотрубками.

5. Изучены и проанализированы особенности электронно-энергетического строения полимерных нанокомпозитов на основе полиметилметакрилата, полипропилена, поливинилового спирта, допированных углеродными однослойными или двухслойными нанотрубками. Установлено, что ширина запрещенной зоны ΔE_g адсорбционных комплексов, определяемая как разность энергий верхней заполненной $E_{ВЗМО}$ и нижней вакантной $E_{НВМО}$ молекулярных орбиталей, по типу проводимости позволяет отнести созданный нанокомпозит к полупроводникам (величина ΔE_g для комплексов с однослойными УНТ составила порядка 0,42 эВ, с двухслойными УНТ - 0,36 эВ), что отличает композиты от исходных полимеров, обладающих диэлектрической проводимостью. Полученные результаты позволяют прогнозировать создание новых композитных полимерных материалов с задаваемыми заказчиком варьируемыми значениями ширины запрещенной щели.

6. Анализ карт электростатических потенциалов, а также зарядового распределения в рассмотренных системах обнаружил перераспределения электронной плотности, при котором положительный заряд преимущественно скапливается на атоме углерода нанотрубки, а отрицательный – на атоме кислорода фрагмента полимера, что приводит к возникновению дополнительного

кулоновского взаимодействия; таким образом, механизм взаимодействия компонентов полимерных композитов для всех выбранных полимерных матриц и всех типов и диаметров нанотрубок может быть объяснен совместным действием сорбционного и слабого кулоновского взаимодействия.

ГЛАВА 4. МЕТОДИКИ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, ПОЛИПРОПИЛЕНА, ПОЛИВИНОЛОВОГО СПИРТА И ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА, ДОПИРОВАННЫХ УНТ

Равномерное распределение нанотрубок в полимерной матрице — это важная задача в области создания композитных материалов, так как оно существенно влияет на механические, электрические и тепловые свойства конечного продукта. Углеродные нанотрубки имеют тенденцию к агломерации из-за их большой активной поверхности, а также межмолекулярных взаимодействий, таких как Ван-дер-Ваальсовы силы, что затрудняет их равномерное распределение.

Для достижения равномерного распределения нанотрубок в полимере можно использовать различные методы смешивания, такие, как механическое перемешивание, ультразвуковая дисперсия, экструзия или инъекционное формование. Каждый из этих методов имеет свои преимущества и недостатки в зависимости от типа полимера и условий полимеризации, которые влияют на распределение нанотрубок, а также требуемых свойств композита и технологических возможностей. Оптимизация диспергирования УНТ остается ключевой задачей для создания высокопроводящих и прочных полимерных композитных материалов.

В рамках настоящего исследования была предложена новая физико-механическая технология диспергирования углеродных нанотрубок для изготовления новых полимерных композитов. Нами разработана модель оборудования для каждого вида полимера, позволяющие наилучшим образом добиться необходимого результата. Заявленные устройства для допирования углеродных нанотрубок в полимерную матрицу отличаются достаточной простотой изготовления, универсальностью и экономичностью.

4.1. Технология получение нового композиционного материала на основе порошкообразного полимера, полимеризующегося при комнатной температуре

Нами разработано устройство, позволяющее наилучшим образом добиться равномерного диспергирования УНТ в порошкообразной полимерной матрице [211-213]. 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. В качестве углеродных наноструктурных материалов использовались многослойные нанотрубки с наружным диаметром 6 – 10 нм и длиной более 2мкм, выпускаемые под зарегистрированной торговой маркой «Таунит-М» (ООО«НаноТехЦентр», г. Тамбов).

Сущность данной модели поясняется чертежом, представленным на рисунке 4.1, на котором изображено ультразвуковое устройство для допирования углеродных нанотрубок в полимерную матрицу. Устройство содержит емкость с нанотрубками (1), ультразвуковую ванну (2), емкость с полимерным материалом (3), емкость со смесью полимера и углеродных нанотрубок (4), химическую посуду для высушивания полимерного нанокомпозита (5).

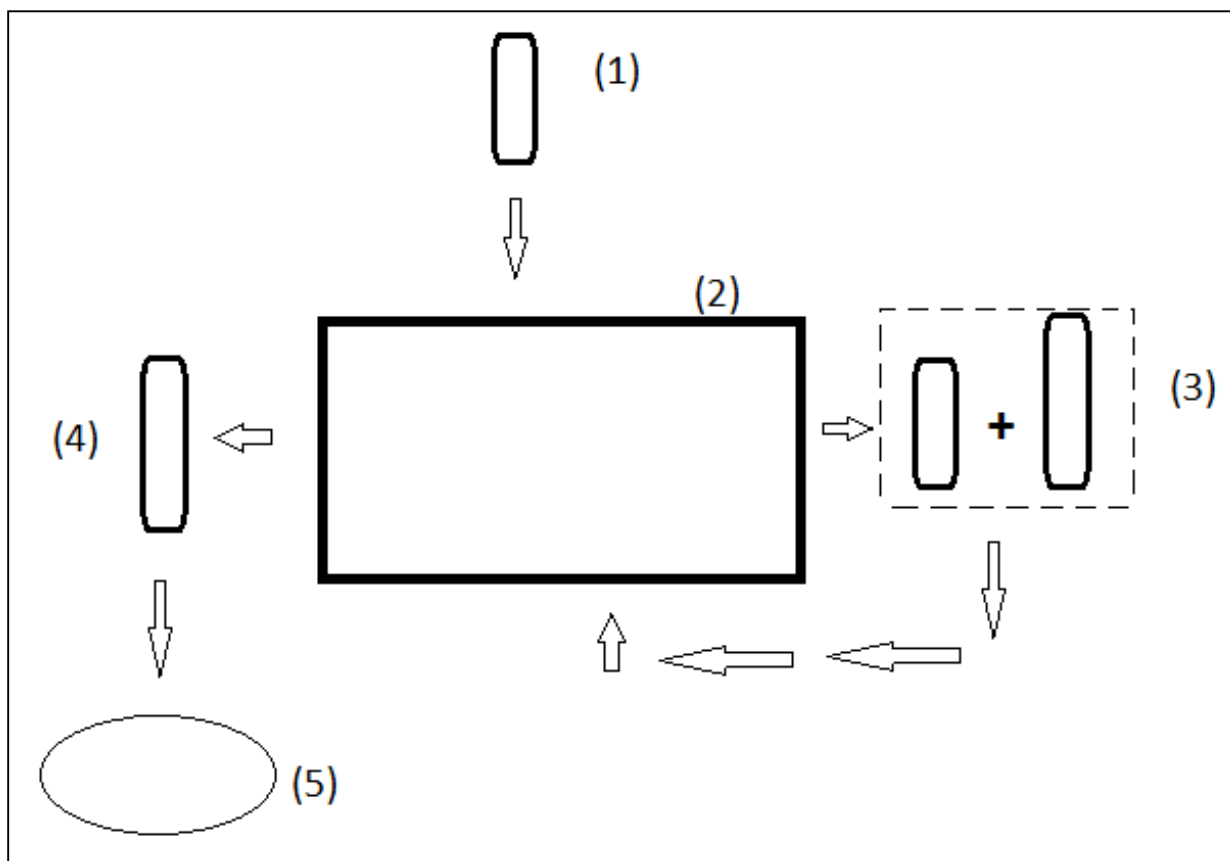


Рисунок 4.1 - Схема ультразвукового устройства для получения композита допированием углеродных нанотрубок в полимерную матрицу.

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

1. Диспергирование УНТ в растворителе (этаноле). Процесс осуществляется в ультразвуковой ванне с водой в течение 20 - 30 мин. при частоте воздействия 40 кГц и мощностью ультразвука 180 Вт. Процесс смешивания должен проводиться при оптимальных температурах, чтобы избежать термического разложения полимера. Необходимо следить за температурой воды, находящейся в ванне ($t < 24 - 25\text{ }^{\circ}\text{C}$). 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 полиметилметакрилата (ПММА) с различным содержанием УНТ (рис. 4.2, 4.3) [175-180].



Рисунок 4.2 - Порошкообразный ПММА до процесса полимеризации: а) без УНТ; б) с УНТ 0,05 мас.%

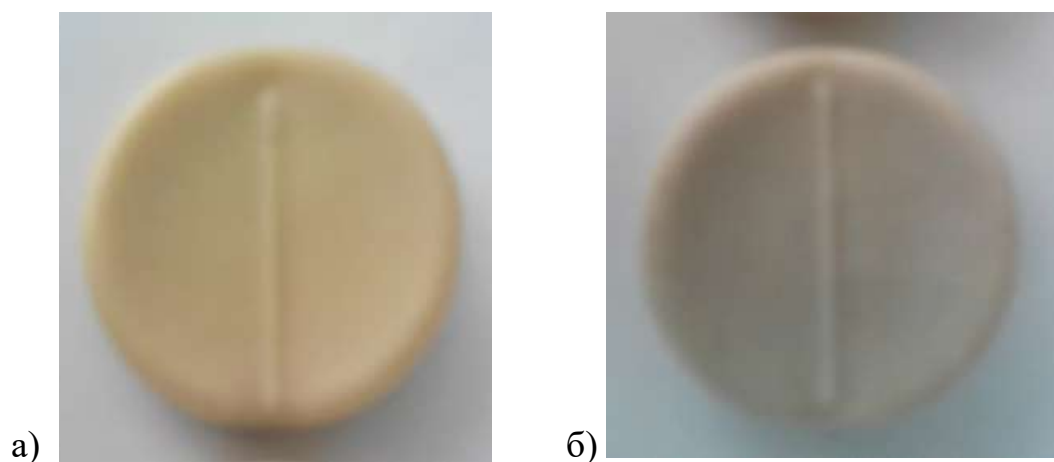


Рисунок 4.3 - Образцы полимерных материалов ПММА: а) без УНТ; б) с УНТ 0,05 мас.%

Итак, разработана технология получения композиционных материалов на основе полиметилметакрилата, модифицированного углеродными нанотрубками. Определены основные особенности введения нанотрубок в полимерную матрицу. Установлено, что ключевым условием формирования качественного композита является достижение максимально равномерного распределения УНТ в объеме полимера. Это обеспечивается ультразвуковой обработкой массива нанотрубок до смешения с полимером, гомогенизацией УНТ в полимерном порошке и последующей полимеризацией.

4.2. Технология получения полимерного композитного материала на основе гранулированного полимера

4.2.1. Технология получения образцов композитного материала «Полипропилен - УНТ» с помощью автоматизированной инжекционно-литьевой машины Тормопластавтомат

Нами разработана технология получения полимерного композитного материала на основе гранулированного полипропилена, размер гранул которого порядка 4 мм [205].

Принцип предложенной технологии следующий:

1. Предварительно УНТ подвергались диспергированию в растворителе (додецилбензолсульфонат натрия). 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 полипропилена (ПП) и углеродных нанотрубок (УНТ) использовался двухшнековый экструдер. Конфигурация с двумя шнеками обеспечивает максимально высокую эффективность смешения, позволяя

производить продукцию с заданными характеристиками. Кроме того, двухшнековые экструдеры отличаются более точным контролем температуры и давления, а также возможностью обработки широкого спектра материалов, включая термопласты, эластомеры и наполненные композиты. Гранулированный полимер подается в зону пластификации экструдера через дозатор сырья производительностью 150 кг/ч. Экструдер имеет два питателя и семь зон нагрева. Для получения композитного материала «ПП - УНТ» подобран температурный режим от 180 °С до 200 °С. В каждой зоне нагрева подобрана определенная температура: 180 °С, 190 °С, 195 °С, 200 °С, 200 °С, 200 °С. После завершения процесса экструзии расплавленный материал выдавливается через экструзионную головку - фильеру, где принимает форму нити диаметром 2 мм. Схема двухшнекового экструдера представлена на рисунке 4.4.

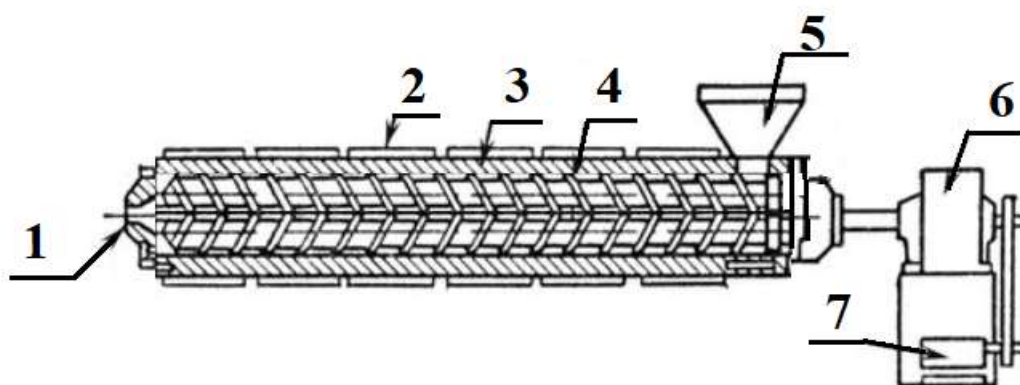


Рисунок 4.4 - Схема двухшнекового горизонтального экструдера: 1 —экструзионная головка; 2 — нагреватели; 3 — корпус; 4 — шнеки; 5 —загрузочное устройство; 6 — редуктор; 7 — двигатель.

На рисунке 4.5 представлено оборудование по получению гранулированного композиционного материала на основе полипропилена, допированного углеродными нанотрубками. Данное устройство состоит из двухшнекового экструдера (1), ванны охлаждения (2) и гранулятора (3).

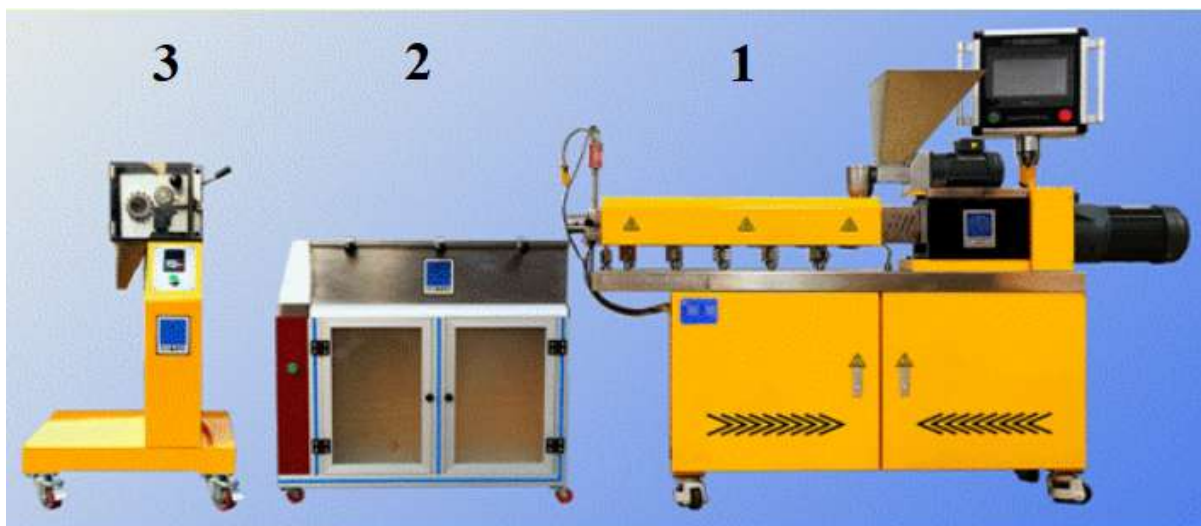


Рисунок 4.5 - Оборудования для получения композитного материала: 1) двухшнековый экструдер; 2) ванна охлаждения; 3) гранулятор

3. Материалы смешивались в экструдере и из отверстия матрицы выдавливалась нить из композитного материала, которая охлаждалась в водяной ванне, а затем гранулировалась с помощью «Дробилки-гранулятора полимерных материалов» (рис. 4.6).

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 (ТПА) Siger Classic 160V с четырьмя зонами нагрева (рис. 4.7). ТПА позволяет регулировать скорость, давление и положение впрыска в соответствии с особенностями продукта. Температурный режим был установлен в следующих значениях: 200 °С, 220 °С, 250 °С и 260 °С. На рисунке 4.8 представлены образцы пластин полипропилена, содержащих углеродные нанотрубки, и без них.

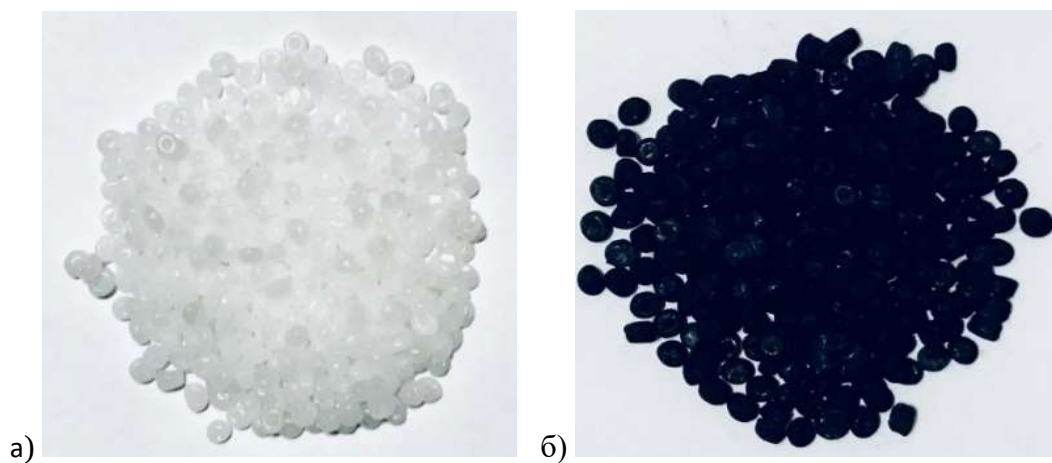


Рисунок 4.6 - Гранулированный полипропилен: а) без УНТ; б) модифицированный УНТ



Рисунок. 4.7 - Термопластавтомат Siger Classic 160V

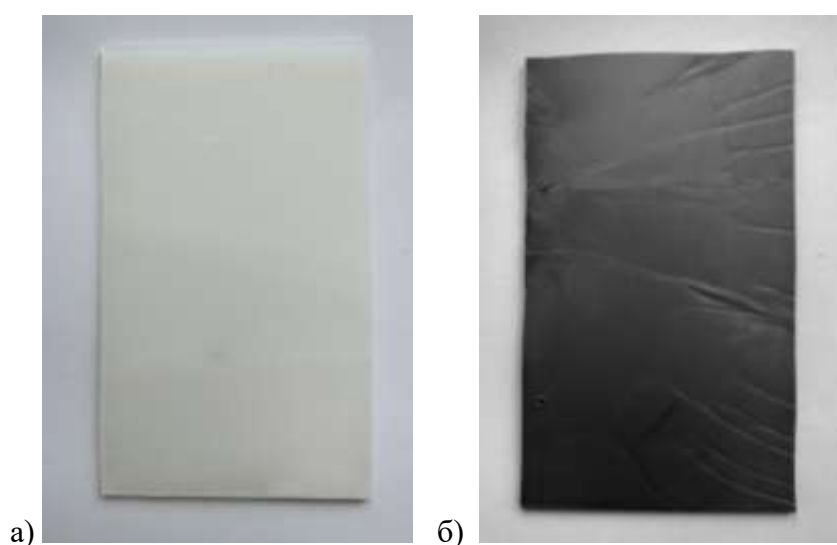


Рисунок 4.8 - Пластины, полученные с использованием Термопластавтомата: а) без УНТ; б) модифицированный УНТ

Таким образом, разработан способ получения композиционных материалов на основе полипропилена, модифицированного углеродными нанотрубками (УНТ). Определены ключевые особенности введения нанотрубок в полимерную матрицу. Установлено, что основным условием формирования качественного композита является достижение максимально равномерного распределения УНТ в объеме полимера. Данное требование реализуется комплексом технологических приемов: подбором растворителя, ультразвуковой обработкой массива нанотрубок до введения в полимер, равномерным нанесением УНТ на поверхность гранул ПП и последующей совместной полимеризацией в условиях температурного воздействия.

4.2.2. Технология получения образцов строительных канатов на основе композитного материала «Полипропилен - УНТ»

В качестве практического приложения разработанной методики была реализована технология получения строительных канатов, изготовленных из композитного материала на основе полипропилена, допированного углеродными нанотрубками [196-197]. Процесс изготовления осуществлялся в соответствии с технологическим регламентом, описанным в п. 4.2.1 (действия 1 - 4). На завершающей стадии полученные гранулированные композиты «Полипропилен – УНТ» подвергались сушке в термошкафу для удаления остаточной влаги, после чего перерабатывались в строительные канаты методом экструзионного формования с использованием одношнекового экструдера в заводских условиях. На рисунке 4.9 представлен строительный канат на основе композитного материала «ПП - УНТ» в момент вытягивания и охлаждения в ванне с холодной водой.



Рисунок 4.9 - Строительный канат из композитного материала «Полипропилен-УНТ»

4.3. Технология получения образцов композитной пленки на основе поливинилового спирта, модифицированного УНТ

Для получения максимально равномерного диспергирования УНТ в матрице полимера поливинилового спирта (ПВС) нами разработана технология получения пленки из композитного материала, процесс полимеризации которого происходит при температуре 80 – 90 °С (это ускоряет растворение).

Для получения композитной полимерной пленки применялось следующее оборудование: лабораторные весы аналитического класса с дискретностью измерения не более 0,1 мг; ультразвуковая ванна, обеспечивающая выходную мощность 180 Вт при рабочей частоте акустических колебаний 40 кГц. В качестве компонентов композиции использовались: растворитель – изопропиловый спирт

(ИПС, ч.д.а.); функциональная добавка – углеродные нанотрубки (УНТ) многослойного типа при чистоте не ниже 95 %, производства ООО «НаноТехЦентр» (г. Тамбов); пленкообразующий полимер – поливиниловый спирт (PVA 1799) производства ООО «Менделеев» (рис.4.10). Как известно, концентрация, молекулярная масса и степень гидролиза ПВС, а также температура и пары растворителя комплексно определяют кинетику процесса и конечную морфологию пленок [23]. По сравнению с другими сортами, имеющими более низкий уровень гидролиза, PVA 1799 сохраняет стабильную структуру и не размягчается под воздействием пластификаторов. При всей этой устойчивости он остаётся водорастворимым, что открывает широкие возможности на этапах переработки в различных отраслях.

Пленки получали из водного раствора ПВС с массовой долей полимера 10%. Растворение проводили при нагревании и непрерывном перемешивании до полного растворения. Полученную смесь наносили на подложку и выдерживали при комнатной температуре до завершения процесса пленкообразования.

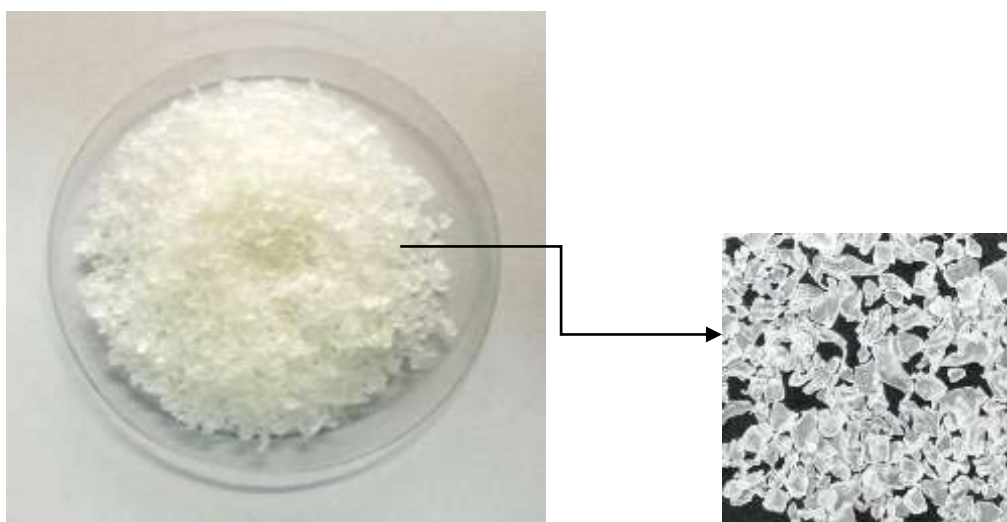


Рисунок 4.10 - Поливиниловый спирт марки 1799

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 ($t \sim 80\text{--}90^{\circ}\text{C}$) 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.

Сущность данной технологии поясняется чертежом, представленным на рисунке 4.11, на котором изображено устройство для допирования углеродных нанотрубок в полимерную матрицу поливинилового спирта. Устройство содержит емкость с нанотрубками, ультразвуковую ванну, электронагреватель, емкость со смесью полимера и углеродных нанотрубок, подложку для высушивания полимерного нанокомпозита.

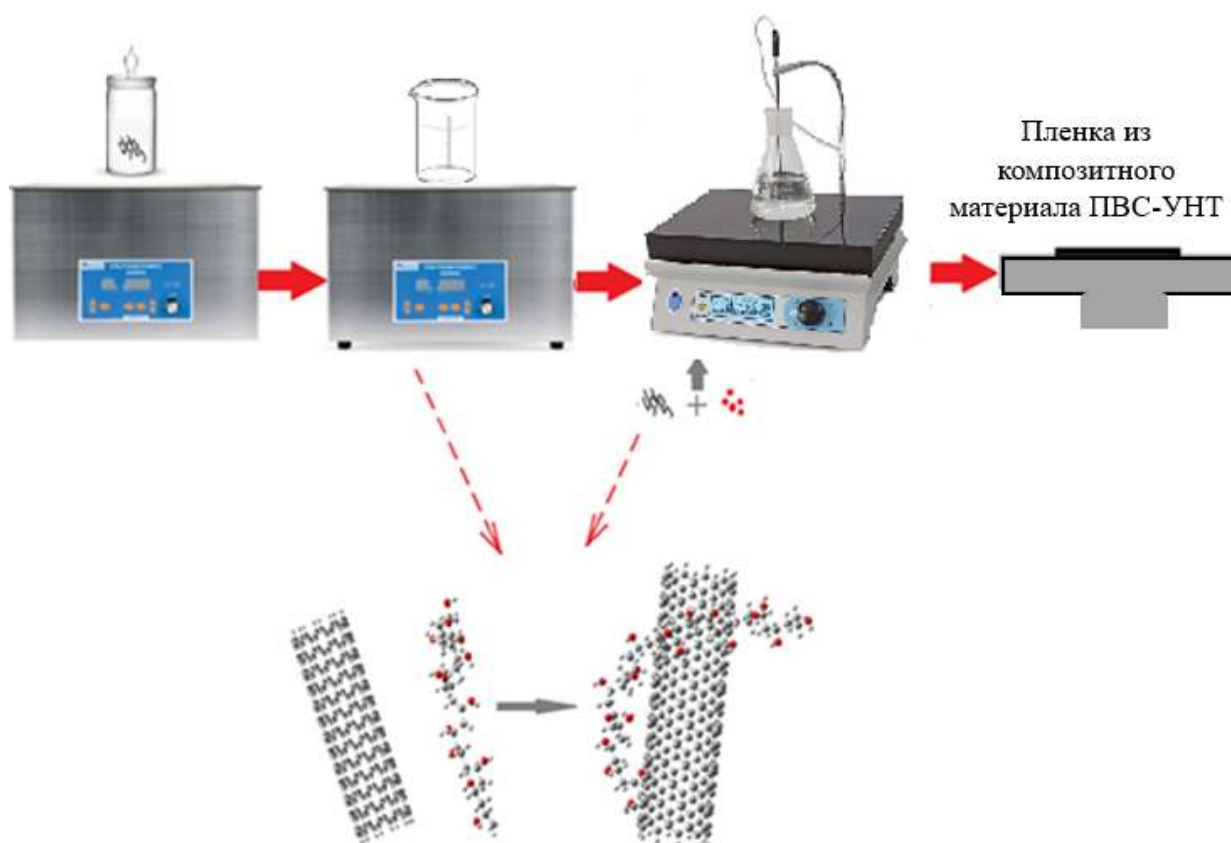


Рисунок 4.11 - Схематичное изображение технологии получения композитного материала «ПВС+УНТ», состоящее из следующих этапов: 1) диспергирование УНТ в ультразвуковой ванне; 2) диспергирование функционализированных УНТ в полимерной матрице ПВС в ультразвуковой ванне; 3) перемешивание УНТ и ПВС в механической мешалке; 4) получение пленки «ПВС-УНТ»

На рисунке 4.12. представлен образец полученной композитной полимерной пленки на основе поливинилового спирта и углеродных нанотрубок.



Рисунок 4.12 - Полимерная пленка на основе поливинилового спирта и УНТ

Разработан способ получения композиционных полимерных пленок на основе поливинилового спирта, модифицированного углеродными нанотрубками. Выявлены основные закономерности введения УНТ в полимерную матрицу. Установлено, что ключевыми условиями получения качественных композиционных материалов являются правильный выбор растворителя для диспергирования и достижение гомогенного распределения наночастиц в объеме полимера. Равномерное диспергирование обеспечивается предварительной ультразвуковой обработкой массива УНТ перед смешением с полимерной основой.

4.4. Технология получения адгезионного состава для 3D-печати на основе поливинилпирролидона, модифицированного углеродными нанотрубками

В рамках выполнения исследования нами была предложена технология получения адгезионного клеевого состава, предназначенного для применения в технологиях 3D-печати (в частности, для улучшения сцепления первого слоя с поверхностью рабочего стола). 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.

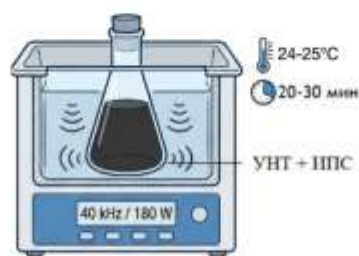
- *стадия введения стабилизатора и гомогенизация.* В полученную суспензию вводили поливинилпирролидон в концентрации 0,6 мас.%. Смесь подвергали повторному ультразвуковому воздействию (частота 40 кГц, мощность 180 Вт) в течение 10–15 минут, после чего выдерживали при температуре 20–25 °С в интервале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

Сущность данной технологии поясняется чертежом, представленным на рисунке 4.13, на котором изображено устройство для допирования углеродных нанотрубок в состав адгезива. Устройство содержит лабораторные весы, емкость с нанотрубками, ультразвуковую ванну, емкость со смесью полимера ПВП и углеродных нанотрубок.

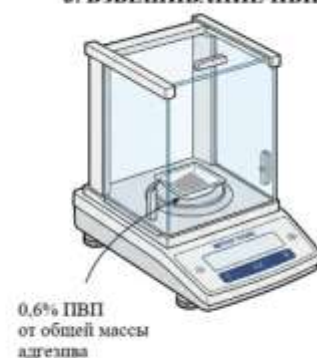
1. ВЗВЕШИВАНИЕ УНТ



2. УЛЬТРАЗВУКОВОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ



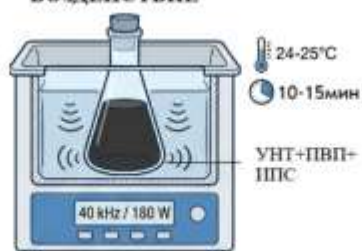
3. ВЗВЕШИВАНИЕ ПВП



4. ДОБАВЛЕНИЕ ПВП



5. УЛЬТРАЗВУКОВОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ



6. ПОЛУЧЕНИЕ ОДНОРОДНОЙ СУСПЕНЗИИ



Рисунок 4.13 - Схема поэтапного получения адгезива на основе УНТ

На рисунке 4.14 представлен образец адгезионного клея с содержанием УНТ 0,12%масс.

Полученный адгезив представлял собой однородную вязкую жидкость тёмно-серого цвета. Хранение готового состава производилось в герметично закрытой таре с распылителем.



Рисунок. 4.14 - Адгезив на основе поливинилпирролидона с содержанием УНТ 0,12%масс.

Итак, разработан способ получения композиционных адгезивов на основе поливинилпирролидона допированием углеродными нанотрубками. Определены ключевые условия введения УНТ в полимерную матрицу. Установлено, что основными факторами, обеспечивающими качество композита, являются выбор растворителя для диспергирования и достижение максимально равномерного распределения наночастиц по объему полимера. Равномерное диспергирование достигается путем предварительного ультразвукового воздействия на массив УНТ перед введением в полимер с последующим растворением ПВП в выбранном растворителе.

4.5. Выводы по четвертой главе

Нами 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 (порошкообразный или гранулированный) 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. В ходе работы изготовлены опытные образцы нанокомпозитов на основе указанных полимеров с варьируемым содержанием УНТ в диапазоне от 0,01 до 0,2 мас. %, причем интервал концентраций определялся физико-химическими особенностями каждой полимерной системы.

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. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, ПОЛИПРОПИЛЕНА, ДОПИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

Экспериментальные исследования композитных полимерных материалов являются ключевыми для их успешного применения в промышленности. Понимание их физико-механических характеристик и проводящих свойств позволяет разрабатывать более эффективные и надежные материалы для самых различных нужд [174, 176-178].

В данной главе представлены экспериментальные исследования физических и механических характеристик композитных полимерных материалов на основе полиметилметакрилата, полипропилена, допированных углеродными нанотрубками. Измерен предел прочности на растяжение и сжатие, что позволяет оценить, как материал ведет себя под нагрузкой. Определена твердость по методу Роквелла, которая дает представление о сопротивлении материала к механическим повреждениям. Тесты на растяжение и сжатие проводились с использованием универсальных испытательных машин. Для определения твердости применяются специальные инденторы, в данном испытании — это стальной индентор.

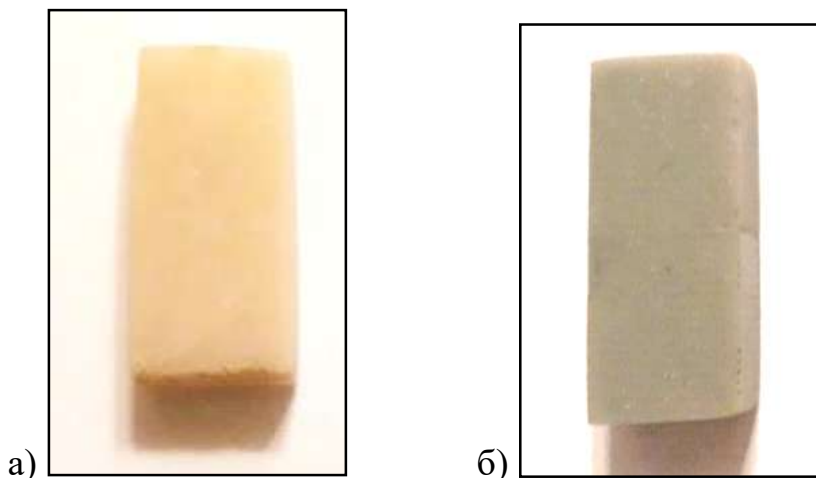
Экспериментально определена проводимость композитов, содержащих проводящие наполнители – углеродные нанотрубки, при различных частотах. Определена ширина запрещенной зоны композитного материала на основе полиметилметакрилата, допированного углеродными нанотрубками.

Полученные данные свидетельствуют о возможности создавать новые композитные материалы с уникальными характеристиками.

5.1. Экспериментальные измерения некоторых физико-механических и электрических характеристик нанокompозита на основе полиметилметакрилата, допированного углеродными нанотрубками

5.1.1. Экспериментальные измерения механических характеристик нанокompозита на основе полиметилметакрилата, допированного углеродными нанотрубками

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 [181-184]. Была подготовлена серия образцов (размерами 40 x 20 x 6 мм) с различным процентным содержанием УНТ (от 0,01 до 0,05 мас. % от общей массы полимерного порошка) и образец сравнения, который представлял собой полимер без нанотрубок (0 мас. %) – так называемый базовый образец. Примеры образцов представлены на рисунке 5.1.



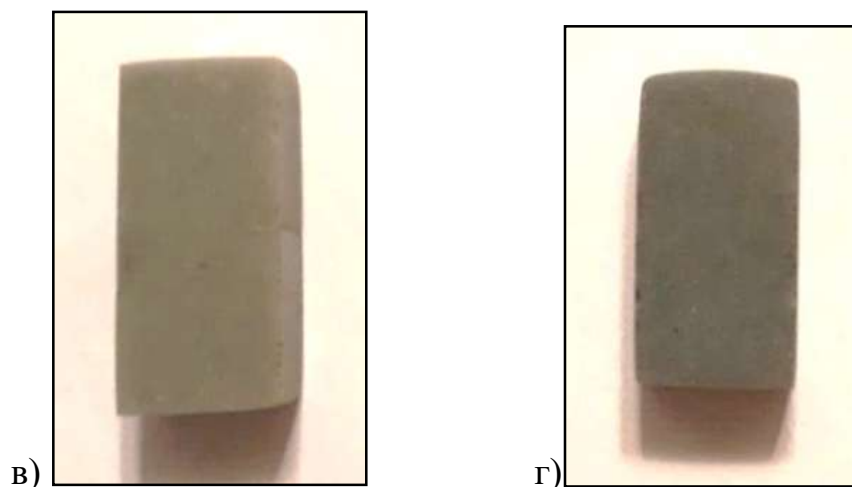


Рисунок 5.1 - Образцы ПММА с различным процентным содержанием УНТ: а) без УНТ; б) 0,01 мас. % УНТ; в) 0,03 мас. % УНТ; г) 0,05 мас. % УНТ

Приготовленные образцы полиметилметакрилата 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 [174-175].

Во-первых, образцы были подвергнуты испытанию на твердость по методу Роквелла с помощью твердомера ТКМ-14 [68-69, 71]. На рисунке 5.2 представлено схематическое изображение используемого твердомера. Преимуществом данного способа определения твердости является то, что метод является неразрушающим.

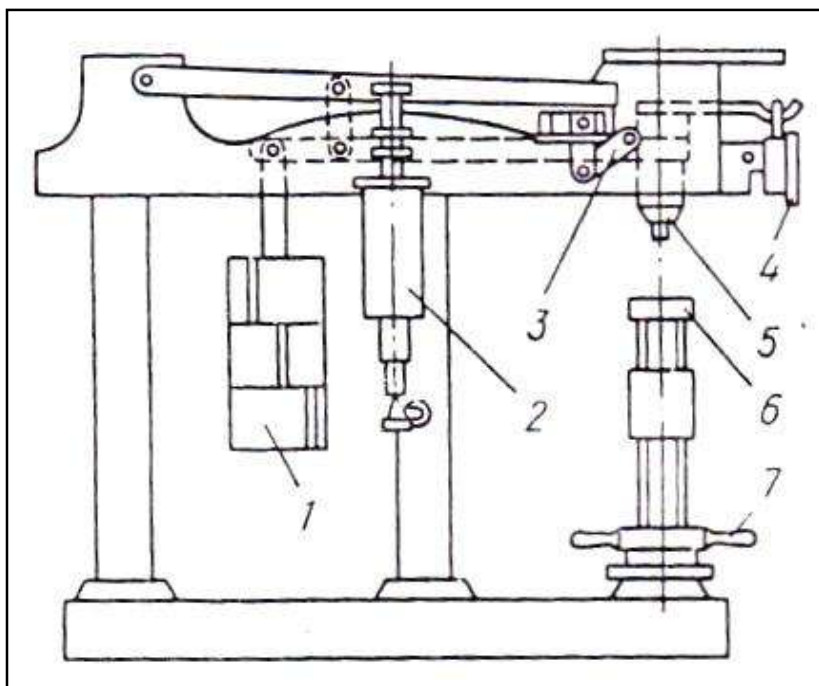


Рисунок 5.2 - Схема прибора для измерения твердости вдавливанием алмазного конуса или стального шарика (измерение по Роквеллу): 1 - прикладываемая нагрузка, 2 – регулятор, 3 – рукоятка, 4 – циферблат с двумя стрелками (большая – указатель твердости, маленькая – для контроля величины предварительного нагружения), 5 – шток, в котором устанавливается наконечник с алмазным или со стальным шариком. 6 – столик, 7 – маховик.

Испытания проводились методом приложения внешней нагрузки, которая передается исследуемому материалу путем создания контактных напряжений при воздействии на поверхность образца специальным индентором. Согласно ГОСТ 24622-91 «Пластмассы. Определение твердости. Твердость по Роквеллу» стандартный прибор Роквелла для определения твердости состоит из жесткого корпуса, несущего подъемную платформу с рабочим столом, индентора с соответствующими крепежными деталями, устройства для плавного (без толчка) приложения необходимых нагрузок к индентору. Индентор вдавливается в материал под определенной нагрузкой. Твердость определяется как разница между начальной и конечной глубиной вдавливания после снятия нагрузки. Измерения полимерных материалов проводятся вдавливанием полированного стального закаленного

шарообразного индентора (ГОСТ 3722) в нескольких полях, не менее 5 уколов на каждом образце по всей поверхности. Полученные результаты усреднялись. Для получения правильного отпечатка были соблюдены следующие условия: образец должен иметь толщину не менее 6 мм, центр отпечатка должен быть удален от края образца и от центра соседнего отпечатка не менее, чем на 10 мм. Полученные усредненные значения твердости по Роквеллу (HRC) представлены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 - Значения твердости (HRC) композитных образцов на основе ПММА с различным процентным содержанием УНТ, σ – среднеквадратичное отклонение

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

На рисунке 5.3 представлена графическая зависимость твердости полученных образцов от процентного содержания УНТ в них.

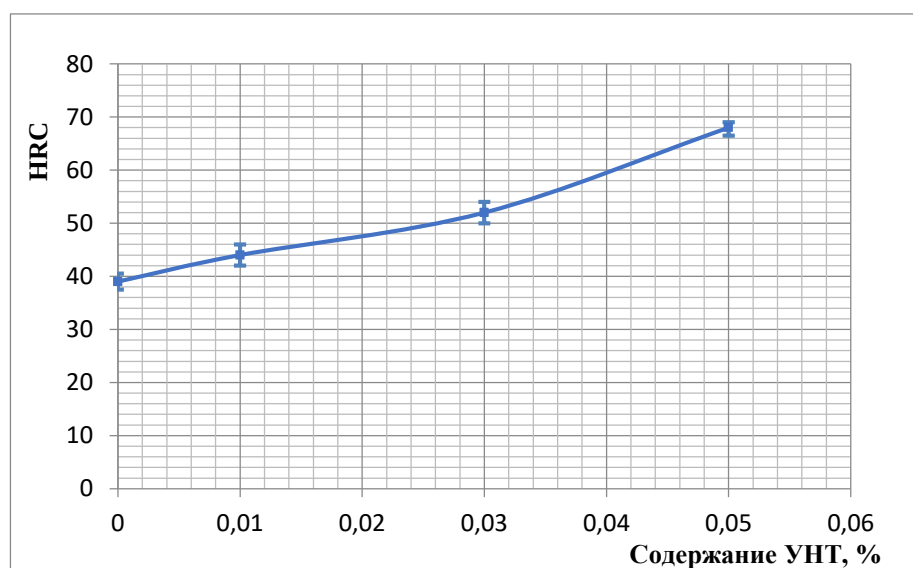


Рисунок 5.3 - Зависимость твердости HRC образцов ПММА от процентного содержания УНТ в них

Далее была измерена предельно допустимая нагрузка, т.е. определена разрушающая нагрузка приготовленных образцов с разным процентным содержанием УНТ и образца без них (базового образца сравнения) [74-76, 81]. Измерения проводились с использованием универсальной испытательной машины РЭМ-50-1. Установка состоит из двух зон проведения испытаний: верхняя на разрыв; нижняя на сжатие. На рисунке 5.4 представлена принципиальная схема нижней части установки. Предварительно были заданы следующие условия испытания: форма образца - прямоугольная (с указанием ширины и длины), рабочая скорость перемещения подвижной траверсы - 0,1 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, - 0,05 кН. Максимальная нагрузка установки 50 кН. Принцип действия машины основан на преобразовании кинетической энергии, вырабатываемой сервоприводом, в усилие нагрузки, прикладываемой к испытываемому образцу.

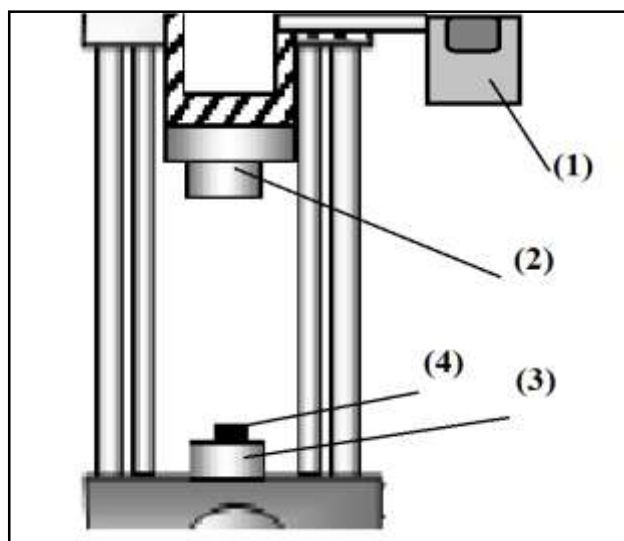


Рисунок 5.4 - Схема нижней части универсальной испытательной машины РЭМ-50-1 при исследовании на сжатие: 1 - монитор ПК, 2 – верхняя подвижная траверса, 3 – нижняя неподвижная траверса, 4 – исследуемый образец.

Значения максимально допустимой нагрузки и разрушающего напряжения композитных образцов на основе ПММА с разным процентным содержанием УНТ приведены в таблице 5.2.

Таблица 5.2 - Значения максимально допустимой нагрузки и разрушающего напряжения композитных образцов на основе ПММА с разным процентным содержанием УНТ

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 $\sigma_{\text{ср}}$, МПа	0,041	0,043	0,046	0,049

На рисунках 5.5 и 5.6 представлены следующие графические зависимости: максимально допустимая нагрузка от процентного содержания УНТ и разрушающее напряжение от процентного содержания УНТ.

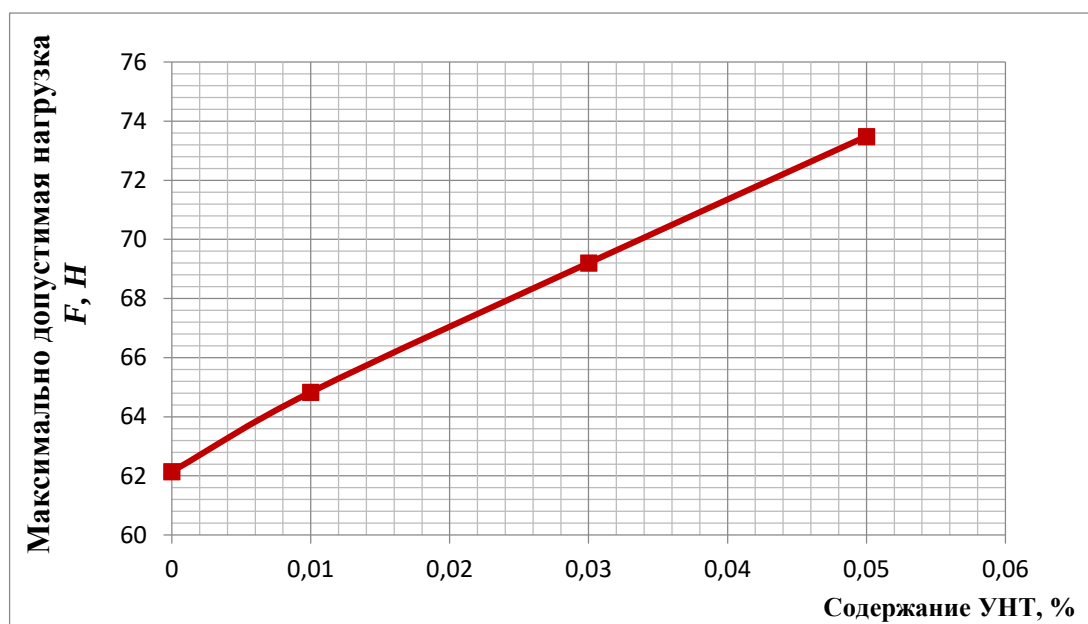


Рисунок 5.5 - Зависимость максимально допустимой нагрузки образцов композиционного материала на основе ПММА, армированного УНТ, взятыми в различном процентном содержании

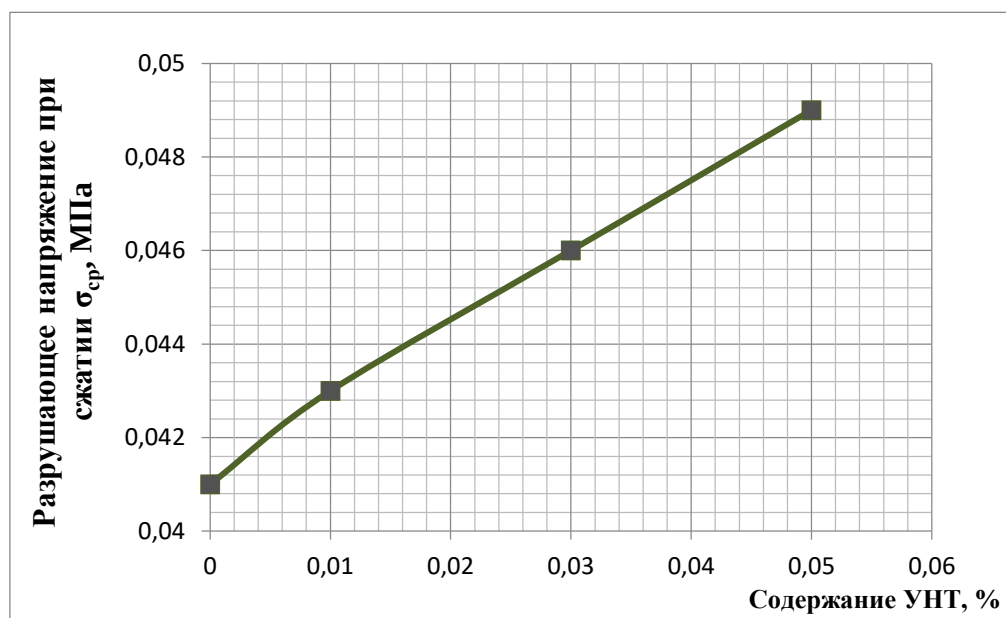


Рисунок 5.6 - Зависимость разрушающего напряжения образцов композиционного материала на основе ПММА, армированного УНТ, взятыми в различном процентном содержании

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

5.1.2. Экспериментальное определение ширины запрещенной зоны нанокompозитного материала на основе полиметилметакрилата, допированного углеродными нанотрубками

Известно, что ширина запрещенной зоны является ключевым параметром для анализа свойств полупроводников и их применения в различных устройствах, таких как транзисторы, диоды и солнечные элементы.

При повышении температуры увеличивается количество термально возбужденных электронов, которые могут преодолеть запрещенную зону и перейти в зону проводимости. Это приводит к увеличению проводимости полупроводника. Значение термической ширины запрещенной зоны зависит от материала и его структуры и может изменяться под воздействием различных факторов, таких как температура, примеси и электрические поля (рис. 5.7).



Рисунок 5.7 - Схематичное изображение ширины запрещенной зоны и процессов, происходящих при увеличении температуры

Нами экспериментально определена ширина запрещенной зоны исследуемого нанокompозитного материала на основе полиметилметакрилата, допированного углеродными нанотрубками, с помощью анализа кривой зависимости температуры от напряжения при постоянном токе [207].

Температурная зависимость проводимости полупроводников приближенно описывается экспоненциальной функцией:

$$\sigma(T) \sim \sigma_0 e^{-\frac{\Delta E_g}{2kT}} \quad (5.1)$$

где σ_0 - константа, не зависящая от температуры и характерная для конкретного полупроводника,

ΔE_g – ширина запрещенной щели, эВ;

k – постоянная Больцмана, эВ/К

T – температура, К.

Переходя к значениям сопротивления и учитывая, что $\sigma = 1/\rho$, где ρ – удельное сопротивление образца, получаем:

$$\rho = \rho_0 e^{\frac{\Delta E_g}{2kT}} \quad (5.2)$$

Тогда сопротивление R ($R = \rho \frac{l}{S}$) может быть представлено в виде:

$$R = R_0 e^{\frac{\Delta E_g}{2kT}} \quad (5.3)$$

Для построения графика зависимости сопротивления образца композита на основе ПММА от температуры сопротивление представлено в виде натурального логарифма:

$$\ln R = \ln R_0 + \frac{\Delta E_g}{2kT} \quad (5.4)$$

Экспериментальная установка для измерения зависимости сопротивления от температуры состоит из измерительной камеры с электронагревателем, в которую помещается образец композитного материала на основе ПММА, допированного 0,05 мас. % УНТ. Измерение сопротивления осуществляется цифровым прибором LCR-7819. Предварительно исследуемый образец охладили, измерив сопротивление при температуре 280 °К. Дальнейшие измерения проводили с включенным термостатом, представляющим собой узкую и длинную электропечь. Были зафиксированы сопротивления при некоторых значениях температур в интервале от 20 °С до 82 °С (табл. 5.3).

На рисунке 5.8 представлен график зависимости сопротивления от температуры. Полученные результаты подтверждают зависимость сопротивления от температуры, характерную для полупроводниковых материалов. На рисунке 5.9 представлен графическое изображение экспериментальных точек зависимости $\ln R(1/T)$.

Таблица 5.3 - Значения сопротивления образца композита на основе ПММА, допированного 0,05 мас.% УНТ, при различных температурах.

	$T, ^\circ\text{K}$	$1/T$	$R, \text{кОм}$	$\ln R$
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

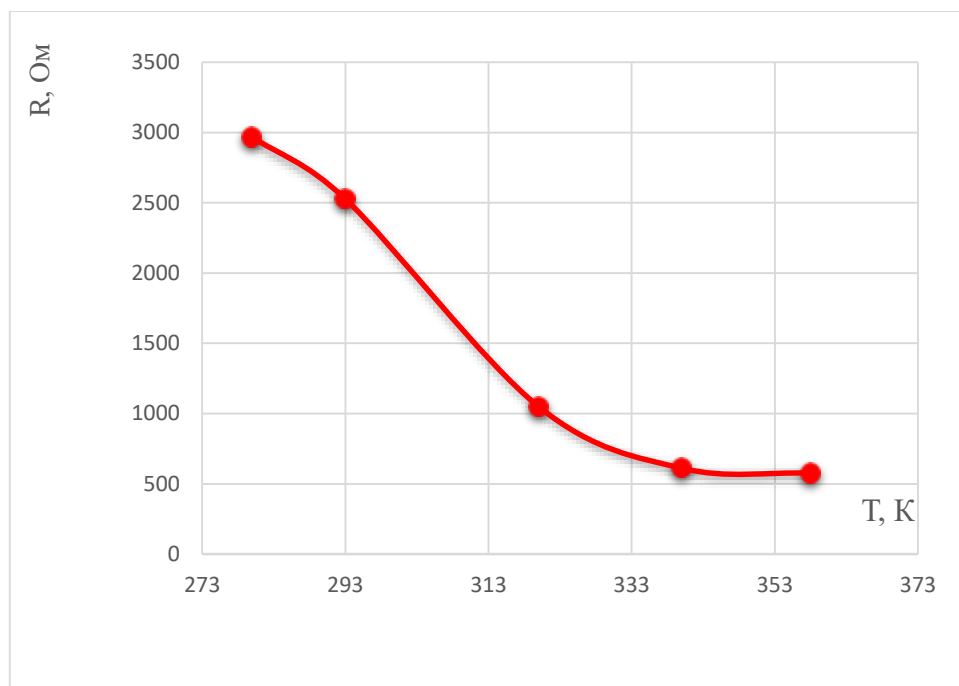


Рисунок 5.8 - График зависимости сопротивления образца композита на основе ПММА, допированного 0,05 мас.% УНТ от температуры

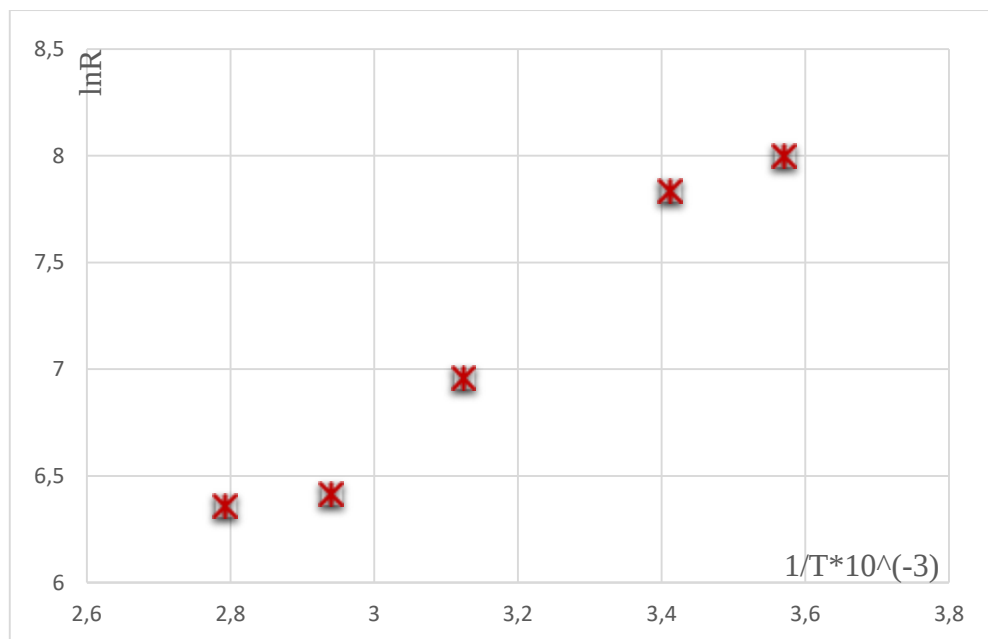


Рисунок 5.9 - График зависимости прологарифмированного значения сопротивления образца композита на основе ПММА, допированного 0,05 мас.% УНТ, от обратной температуры

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:

$$\begin{cases} a \cdot \sum_{i=1}^n x_i^2 + b \sum_{i=1}^n x_i = \sum_{i=1}^n x_i \cdot y_i \\ a \sum_{i=1}^n x_i + b \cdot n = \sum_{i=1}^n y_i \end{cases} \quad (5.5)$$

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:

$$y = 2,374x + 0,416 \quad (5.6)$$

На рисунке 5.10 представлена сглаживающая прямая зависимости прологарифмированного значения сопротивления от обратной температуры.

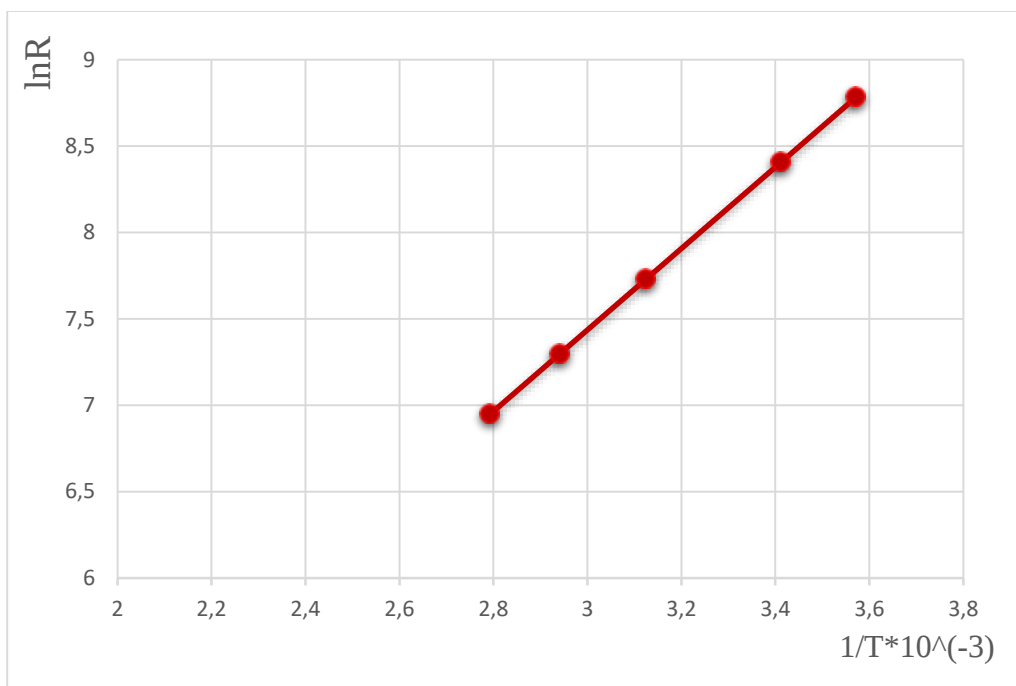


Рисунок 5.10 - Сглаживающая прямая зависимости прологарифмированного значения сопротивления от обратной температуры

Следовательно, ширина запрещенной зоны определяется как:

$$\Delta E_g = 2k \cdot \operatorname{tg} \alpha \quad (5.7)$$

где $\operatorname{tg} \alpha$ - 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.

5.2. Экспериментальные исследования механических характеристик образцов композитного материала на основе полипропилена, допированного углеродными нанотрубками

Нами проведены экспериментальные исследования физико-механических характеристик образцов композитного материала на основе полипропилена, допированного углеродными нанотрубками. Объектами испытаний служили образцы «ПП–УНТ» с различным массовым содержанием нанонаполнителя, изготовленные по единой технологической схеме.

Определение прочностных характеристик осуществлялось в соответствии с требованиями ГОСТ 25.601-80 «Расчеты и испытания на прочность. Методы механических испытаний композиционных материалов с полимерной матрицей (композитов)». Выбор данного нормативного документа обусловлен хаотичным распределением армирующего компонента (УНТ) в полимерной матрице, что классифицирует исследуемые материалы как неоднонаправленные композиты. Для таких систем стандарт предписывает использование образцов специальной формы — лопаток, геометрические параметры которых обеспечивают реализацию однородного напряженно-деформированного состояния в рабочей зоне при механическом нагружении (рис. 5.11).

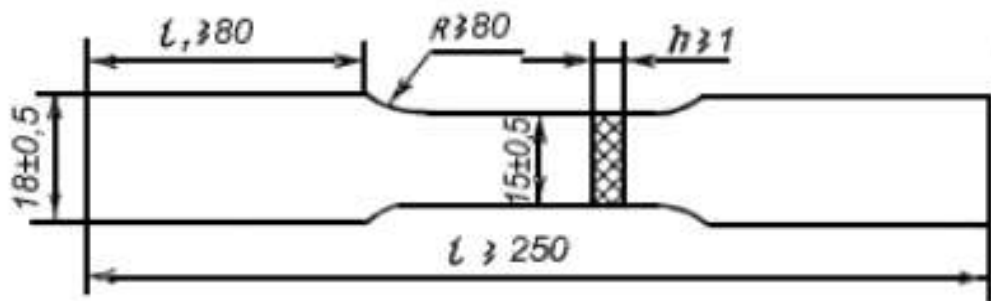


Рисунок 5.11 - Форма и размеры образца неонаправленных композиционных материалов (ГОСТ 25.601-80)

Методика проведения испытаний включала две серии экспериментов, детально описанных в соответствующих подразделах работы:

- механические испытания композиционных материалов с полимерной матрицей (п. 5.2.1);
- испытания полимерных канатов на основе полипропилена (п. 5.2.2).

Такая схема позволила провести сравнительный анализ влияния углеродных нанотрубок на деформационно-прочностные свойства материала как на уровне массивного композита, так и на уровне канатной продукции, что является необходимым условием для оценки перспектив промышленного применения разработанных нанокомпозитов.

5.2.1. Экспериментальные исследования прочностных характеристик образцов композитного материала «Полипропилен-УНТ»

Для исследования влияния углеродных нанотрубок на механические свойства основного материала — полипропилена, были проведены экспериментальные исследования прочностных свойств образцов, полученных согласно методике, описанной в п. 4.2. Образцы были вырезаны с помощью лазера в соответствии с

ГОСТ 25.601-80 (рис. 5.12) 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, равной 0,1 Н. Максимальная нагрузка установки 50 кН.



Рисунок 5.12 - 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.

Предел прочности при растяжении определяют согласно ГОСТ по формуле:

$$\sigma_B = \frac{F_{max}}{b \cdot h} \quad (5.8)$$

где F_{max} – максимальная нагрузка, предшествующая разрушению образца, Н; b – ширина образца, мм; h – толщина образца, мм. Полученные усредненные результаты представлены в таблице 5.4.

Таблица 5.4 - Результаты испытаний композитов «ПП+УНТ» и образца сравнения чистого полипропилена

№	Содержание УНТ, мас. %	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

Анализ результатов измерений показал, что введение углеродных нанотрубок в микроколичествах (до 0,2 мас. %) является эффективным методом целенаправленной модификации полипропиленовых композитов, обеспечивающим одновременное повышение как прочностных характеристик, так и деформационных характеристик. Кроме того, Благодаря тому, что прирост прочности достигается при микро-добавках (0,2 мас.%), себестоимость модификации остается низкой, что делает материал конкурентоспособным по сравнению с более дорогими инженерными пластиками (полиамиды, поликарбонаты) в тех применениях, где их высокая цена неоправдана.

Таким образом, полученный синергетический эффект — сочетание повышенной прочности и высокой пластичности — делает разработанный композиционный материал перспективным для практического применения в тех

областях, где требуются изделия, способные выдерживать значительные механические нагрузки без потери эластичности, например, в упаковочной индустрии, автомобилестроении, нефтегазовой промышленности (защитные покрытия для трубопроводов), производстве гибких конструктивных элементов и т.п..

5.2.2. Механические испытания образца строительных канатов, изготовленных из композитного материала на основе полипропилена, допированного углеродными нанотрубками

Для оценки перспектив промышленного применения, разработанных нанокompозитов на основе полипропилена (ПП) и углеродных нанотрубок (УНТ) были проведены испытания натуральных образцов канатной продукции. Объектами исследования служили полимерные сердечники канатов, изготовленные на производственной площадке АО «Северсталь канаты» (г. Волгоград). Исходный полимерный сердечник имел диаметр 6,0 мм, диаметр готового каната с полимерным покрытием составлял 8,3 мм [196–197].

Для исследования приготовлена серия образцов нанокompозитного полимерного материала, допированного углеродными нанотрубками в количестве от 0,1 мас. % и 0,2 мас. %, а также образец сравнения – полимерный материал полипропилен без УНТ. Длина каждого образца составляла 15 см.

Механические испытания проводились на универсальной разрывной электромеханической машине РЭМ-50-1 в соответствии с методикой, описанной в п. 5.2.1. В ходе эксперимента определялась максимальная допустимая нагрузка для каждого типа образцов. Полученные результаты систематизированы в табл. 5.4.

Таблица 5.4 - Значения максимальной допустимой нагрузки образцов с различным содержанием углеродных нанотрубок

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

График зависимости максимально допустимой нагрузки композитных образцов на основе ПП с разным процентным содержанием УНТ представлен на рисунке 5.13. Внешний вид образцов до и после испытаний приведен на рисунке 5.14.

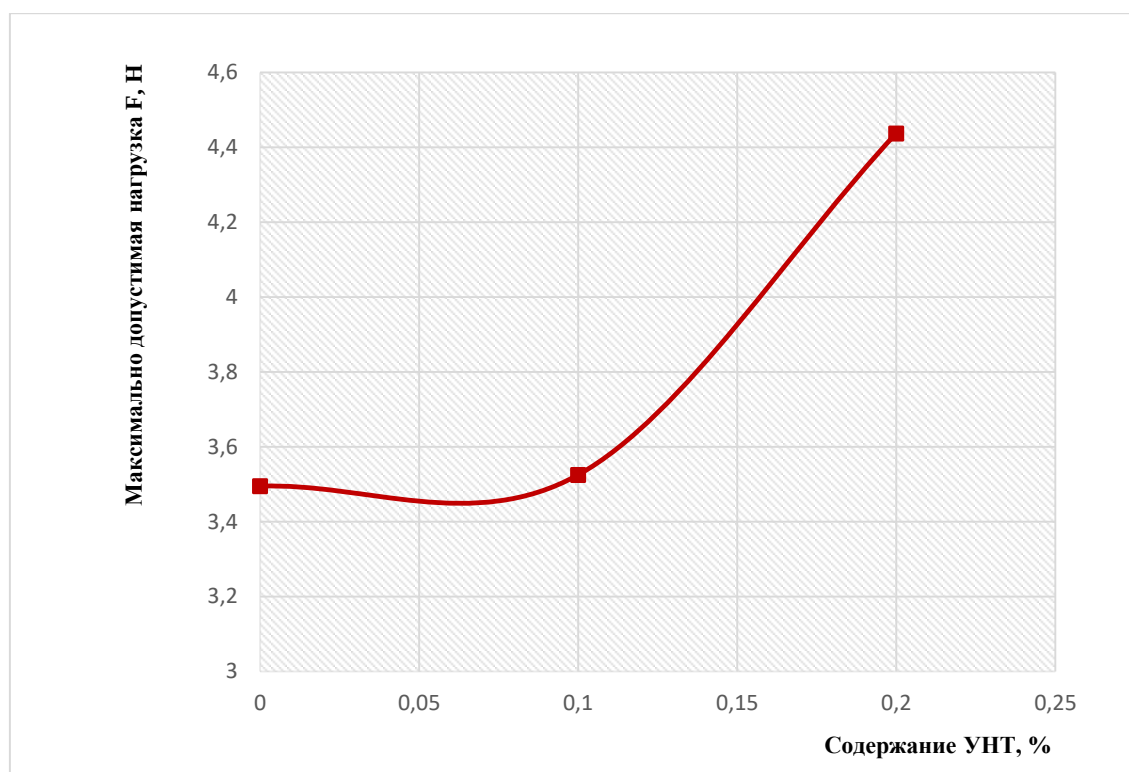


Рисунок 5.13 - Зависимость максимально допустимой нагрузки композитных образцов на основе ПП от процентного содержания УНТ в них.

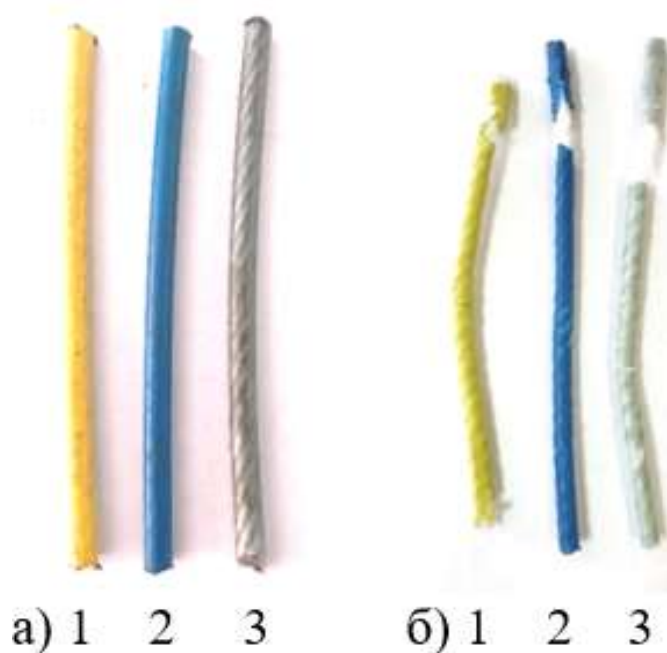


Рисунок 5.14 - Опытные образцы композита с оптимальным содержанием УНТ и без УНТ: а) до испытания; б) после испытания на разрыв; 1 – образец с содержанием УНТ 0,1 %, 2 – 0,2 %, 3 – образец без УНТ.

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.

5.3. Механические испытания образцом полимерных пленок, изготовленных из композитного материала на основе поливинилового спирта, допированного углеродными нанотрубками

Нами 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.

В качестве основных физико-механических характеристик, определяющих эксплуатационные свойства полимерных пленок, выбраны предел прочности при растяжении, относительное удлинение и модуль Юнга. Испытания на растяжение проводили с использованием разрывной электромеханической машины РЭМ-50 при скорости раздвижения зажимов, предусмотренной в нормативно-технической документации на материал - 100мм/мин.

Расчет физико-механических параметров выполняли по следующим формулам:

- Предел прочности при растяжении (σ , МПа):

$$\sigma = \frac{F_{max}}{A_0} \quad (5.9)$$

где F_{max} — максимальная нагрузка при разрушении образца, Н;

A_0 — начальная площадь поперечного сечения образца, мм² (вычисляется как произведение средней арифметической начальной ширины и начальной толщины образца).

- Относительное удлинение (ε , %):

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \cdot 100\% \quad (5.10)$$

где ΔL — абсолютное удлинение образца на момент разрушения, мм;

L_0 — начальная длина рабочей зоны образца, мм.

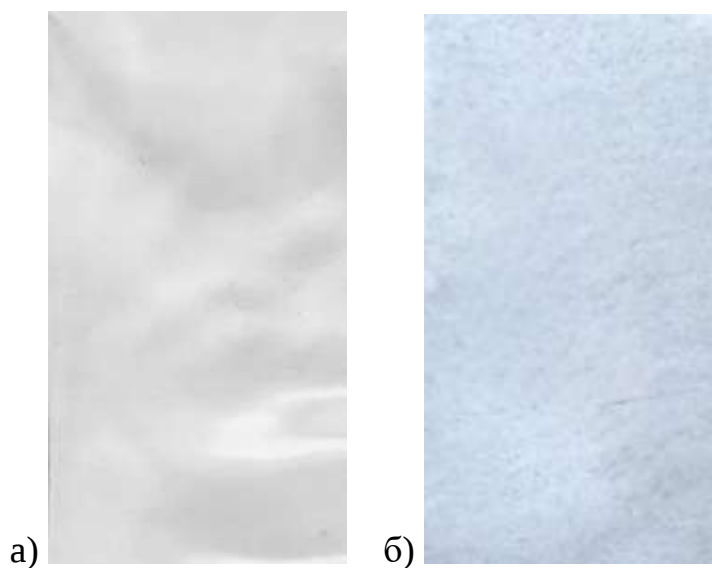
- Модуль Юнга (Е, МПа):

$$E = \frac{100 \cdot \sigma}{\varepsilon} \quad (5.11)$$

где σ — приложенное напряжение (МПа); ε — относительное удлинение (%).

Испытание проводили для образцов в форме прямоугольника, содержащих УНТ от 0,01% до 0,05% и образца без УНТ. Для каждого состава пленок было испытано 5 образцов длиной 150мм, после чего проводилась статистическая обработка полученных данных. Толщину и ширину образцов измеряли в трех местах, в середине образца и на расстоянии 5 мм от краев меток. Из полученных значений вычисляли средние арифметические, по которым определяли начальное поперечное сечение A_0 (табл.5.3.1).

Нами приготовлены образцы пленочных материалов с содержанием ПВС 10%масс. и УНТ 0,01 - 0,05%масс., а также эталонный образец пленки на основе ПВС без УНТ (рис. 5.15).



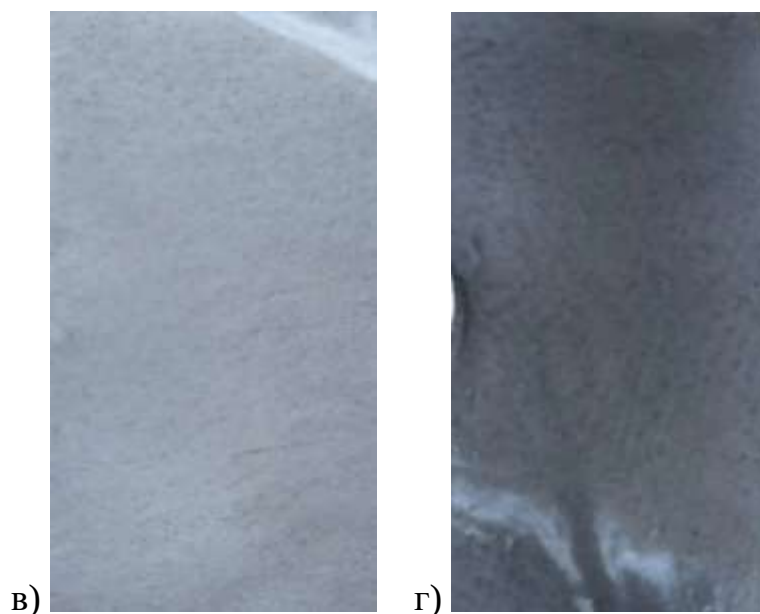


Рисунок 5.15. Полимерные пленки на основе поливинилового спирта: а) без УНТ; б) УНТ 0,01%масс.; в) УНТ 0,03%масс.; г) УНТ 0,05%масс.

Механические характеристики полученных пленочных композитов определяли на разрывной машине, фиксируя максимальную нагрузку и относительное удлинение при заданной длине образца. На рисунке 5.16 приведена зависимость предела прочности при растяжении σ_p от концентрации УНТ в полимерной матрице. Экспериментальные данные аппроксимируются полиномом второй степени: Высокое значение коэффициента детерминации ($R^2 = 0,998$) свидетельствует о надежности аппроксимации и наличии четкой корреляции между концентрацией наполнителя и прочностью материала. Как следует из полученных данных, введение УНТ в исследованном диапазоне концентраций обеспечивает возрастание предела прочности более чем в два раза по сравнению с чистой полимерной пленкой (с 20,9 МПа для ПВС до 43,4 МПа при 0,06 мас. % УНТ). Экстремальный характер зависимости (наличие максимума) указывает на оптимальную концентрацию наполнителя, при которой достигается максимальный армирующий эффект.

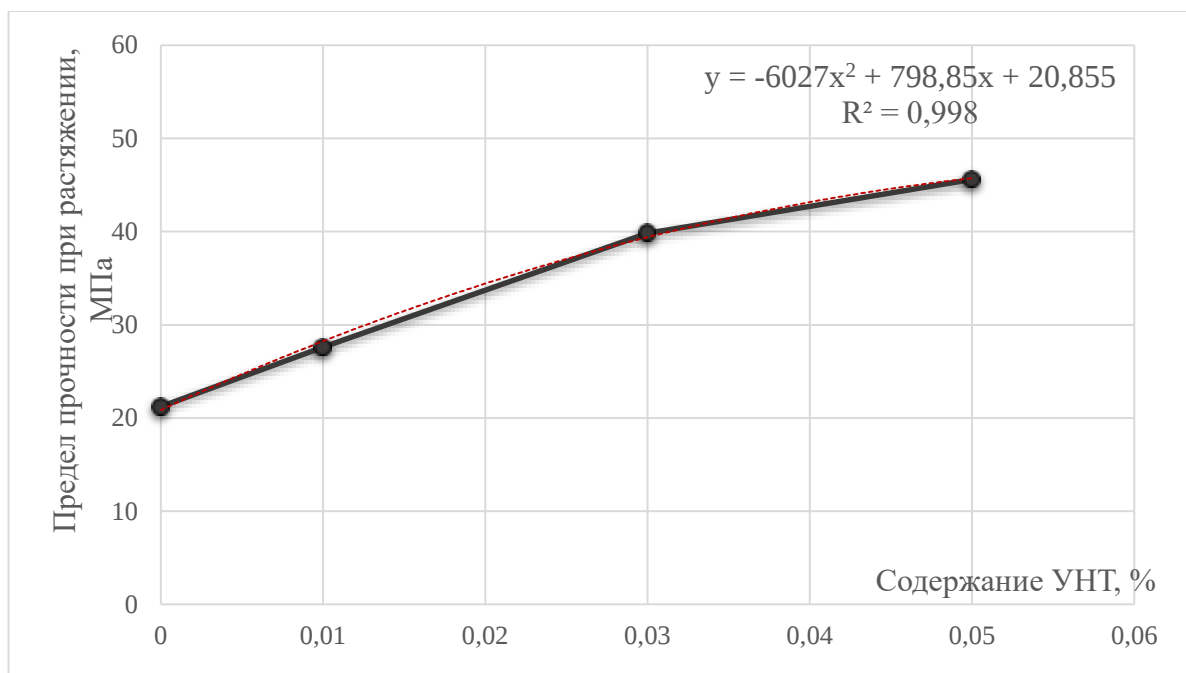


Рисунок 5.16 - График зависимости предела прочности при растяжении полимерной пленки на основе поливинилового спирта от процентного содержания УНТ.

Деформационные свойства композитов охарактеризованы величиной относительного удлинения при разрыве, зависимость которого от содержания УНТ представлена на рисунке 5.17. Показано, что варьирование концентрации наполнителя не оказывает статистически значимого влияния на эластичность пленок: относительное удлинение при введении УНТ изменилось незначительно — с 117,48% для чистого ПВС до 115,83% для наполненного композита (снижение менее чем на 1,5%). Установлено, что модификация поливинилового спирта углеродными нанотрубками в исследованном концентрационном интервале не сопровождается снижением деформационной способности материала. Отсутствие охрупчивания на фоне существенного прироста прочности представляет собой практически важный результат, поскольку в большинстве случаев армирование полимеров приводит к уменьшению относительного удлинения при разрыве.

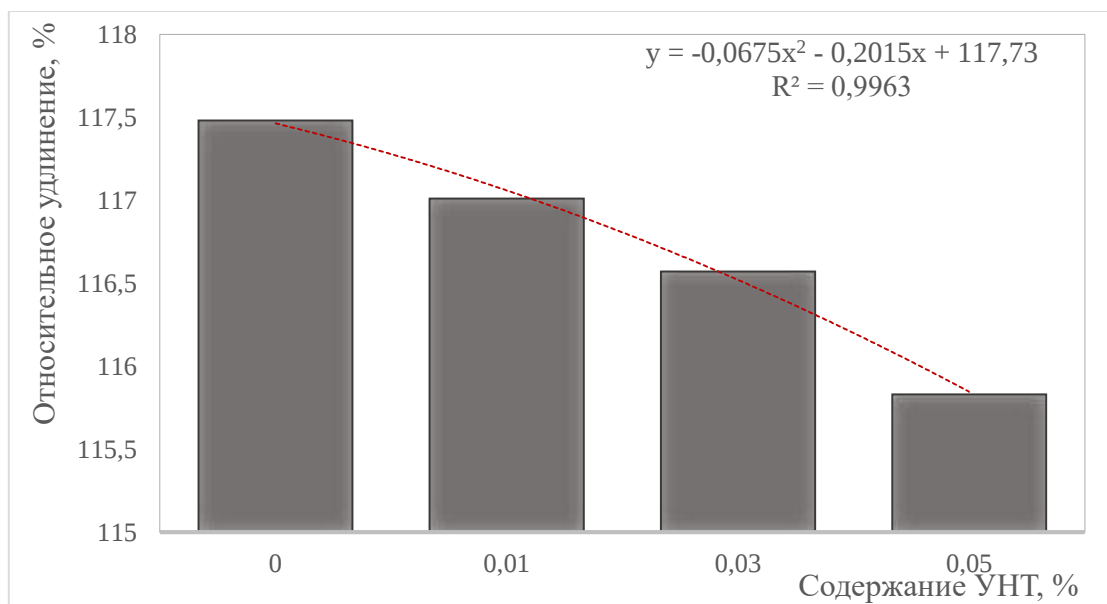


Рисунок 5.17 - График зависимости относительного удлинения полимерной пленки на основе поливинилового спирта от процентного содержания УНТ.

Для количественной оценки жесткости композитов рассчитан модуль упругости при растяжении (модуль Юнга), значения которого демонстрируют выраженную зависимость от степени наполнения композита (рис. 5.18). Установлено, что введение УНТ приводит к существенному возрастанию модуля упругости — с 17,76 МПа для исходной пленки ПВС до 40,42 МПа для композита с 0,05 мас. % УНТ, что соответствует увеличению жесткости более чем в 2,3 раза. Полученный результат свидетельствует об эффективном армировании полимерной матрицы углеродными нанотрубками, которые, обладая высокой жесткостью, ограничивают подвижность полимерных цепей и повышают модуль упругости композита. Характер зависимости (наличие максимума) согласуется с данными по пределу прочности и указывает на существование пороговой концентрации, при которой достигается оптимальное распределение наполнителя в матрице. Значение коэффициента детерминации, близкое к единице ($R^2 = 0,996$), свидетельствует о статистической

надежности полученной зависимости и подтверждает существенное влияние содержания нанотрубок на жесткость полимерной матрицы.

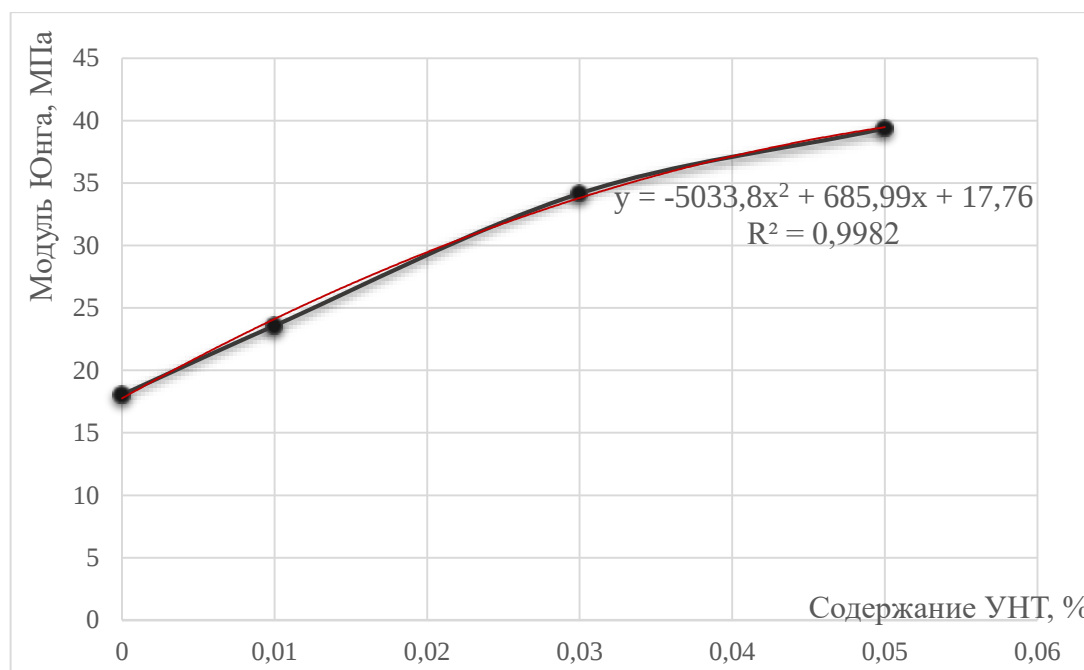


Рисунок 5.18 - График зависимости модуля Юнга полимерной пленки на основе поливинилового спирта от процентного содержания УНТ.

Результаты механических нанокомпозитных образцов пленок из поливинилового спирта с различным содержанием УНТ систематизированы в таблице 5.5., где приведены количественные значения предела прочности при растяжении σ_p , относительного удлинения при разрыве ε и модуля упругости (модуля Юнга) E для каждого из исследованных составов. Представленные данные позволяют провести сравнительный анализ влияния концентрации нанонаполнителя на комплекс деформационно-прочностных характеристик полимерных пленок.

Таблица 5.5 - Результаты испытаний на растяжение пленок ПВС/УНТ

Содержани е УНТ, % масс.	Площадь поперечного сечения A_0 , мм ²	Максимальна я допустимая нагрузка F_{max} , кН	Прочность при растяжени и σ , Мпа	Относительн ое 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

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.

5.4. Экспериментальные исследования адгезионных свойств композиционного состава для 3D-печати на основе поливинилпирролидона, модифицированного углеродными нанотрубками

Представлены исследования адгезионных свойств клеев для 3D-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. Выбор указанной геометрии и размера образцов обусловлен двумя факторами. Во-первых, применение полого куба позволяет наглядно регистрировать оценивать макроскопические изменения формы изделия в процессе печати (например, деформацию граней и отклонение от номинальных размеров). Во-вторых, согласно литературным данным и практическому опыту, печать образцов с меньшей площадью отрываются хуже, чем большие детали. Это связано с тем, что у крупных моделей площадь контакта с рабочим столом больше, и, следовательно, сила сцепления (адгезия) – больше. Для решения этой проблемы маленькие детали печатают с дополнительными элементами, которые увеличивают площадь сцепления.

Выбор материала филамента обусловлен тем, что печать нейлоном требует наличия закрытой термокамеры, что существенно ограничивает его применение на оборудовании открытого типа (без подогреваемого рабочего объёма). В связи с этим в настоящей работе поставлена задача разработки адгезионного состава, обеспечивающего возможность печати чистым нейлоном на 3D принтерах открытой конфигурации.

На предварительном этапе были оптимизированы следующие параметры: температура нагрева стола, условия обдува, тип поверхности. Адгезивный состав наносился на холодную платформу методом распыления. Печать нейлоновым филаментом осуществлялась при следующих фиксированных режимах: тип платформы - покрытие *PEI*, температура стола — 70 °С, скорость экструзии первого слоя — 10–15 мм/с, обдув модели отключён.

На первом этапе испытаний для фиксации образцов на платформе использовались адгезивные составы с различным массовым содержанием углеродных нанотрубок (УНТ): 0,04 мас.%, 0,08 мас.% и 0,12 мас.%. В качестве контрольного образца применялся состав, не содержащий УНТ. В процессе печати для каждого образца фиксировалась высота, на которой происходило отслоение либо отрыв детали от платформы, а также визуальные изменения геометрии (деформация граней куба). 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 5.6.

Таблица 5.6 - Зависимость высоты отслоения и деформации граней полого нейлонового куба (250×250×250 мм) от массового содержания УНТ в используемом адгезионном клее.

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

На рисунке 5.19 представлены образцы деталей, полученных при использовании адгезионного клея с различным процентным содержанием УНТ и образец без них.

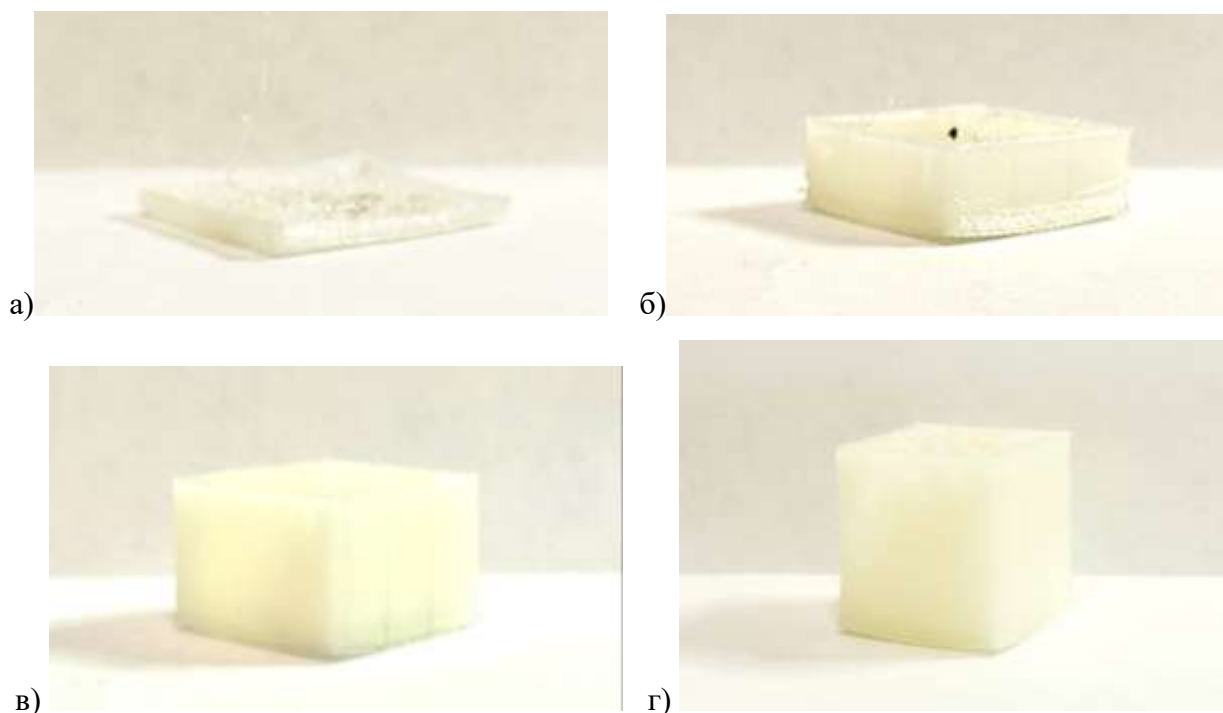


Рисунок 5.19 - Тестовые образцы пустотелого куба с использованием адгезива, содержащего УНТ:
а) 0%масс.; б) 0,04%масс.; в) 0,08%масс.; г) 0,12%масс..

В рамках экспериментальной части работы проведено сравнительное тестирование трёх составов:

- Состав А: заявляемый адгезив (МУНТ 0,12 % + ПВП 0,6 % + ИПС остальное);
- Состав В (прототип): клей с близким компонентным составом (ПВП + ИПС + отдушка + активатор);
- 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 5.7.

В ходе испытаний установлено, что применение заявляемого состава А для печати нейлоновых моделей на открытом принтере обеспечивает следующие эксплуатационные характеристики:

- полное отсутствие деформационных эффектов (отслоения от платформы и коробления — варпинга) на всех этапах печати;
- локализация разрушения при трёхточечном изгибе исключительно по телу модели, без расслоения по межслойной границе, что свидетельствует о высокой адгезионной прочности соединения слоёв;
- автономное отделение готового изделия от *PEI*-поверхности в процессе естественного охлаждения до температурного интервала 25–30 °С без остаточных загрязнений на подложке.

Таблица 5.7 - Сравнительный анализ исследуемого адгезива с аналогами

Параметр	Состав А	Состав В	Состав С
Варпинг / отслоение первого слоя	Отсутствует	Значительный	Значительный при T стола $> 65\text{ }^{\circ}\text{C}$
Самопроизвольное отделение модели при охлаждении	Да (25–30 °С)	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)

На рисунке 5.20 представлены образцы деталей, полученных при использовании в процессе печати адгезивов разного состава.

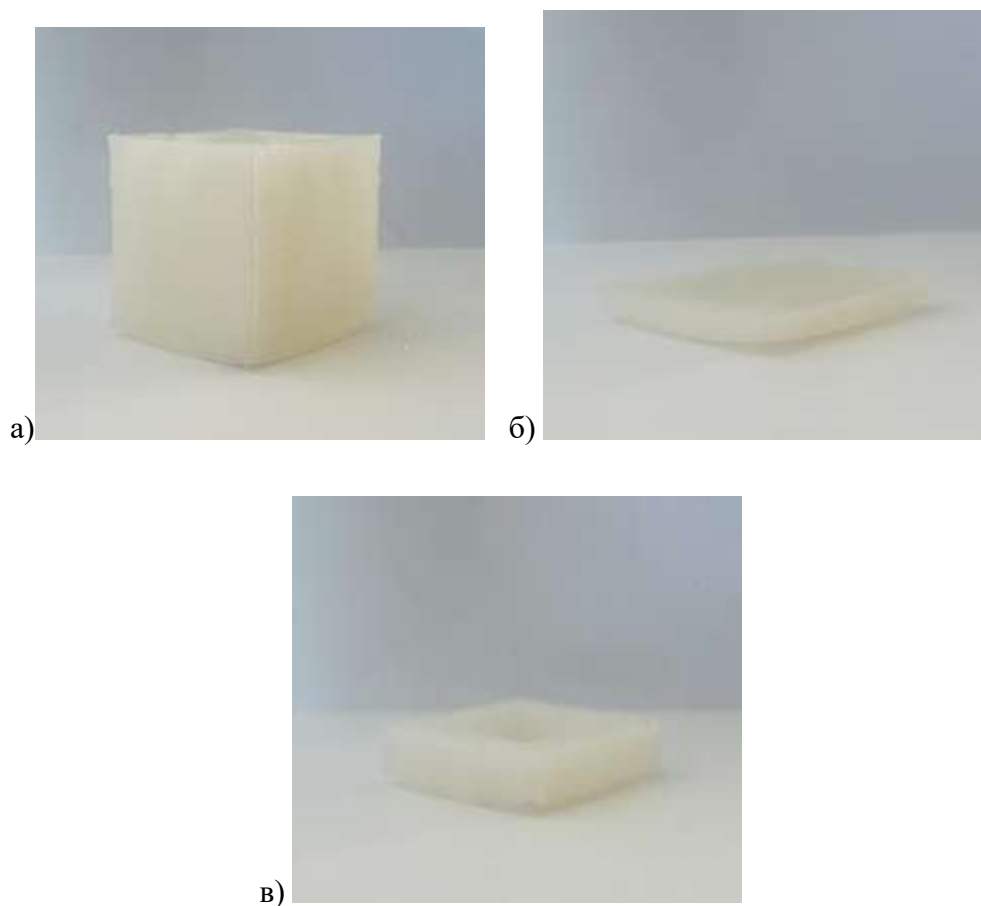


Рисунок 5.20 - Фото полученных образцов с применением: а) разработанного адгезива на основе углеродных нанотрубок; б) прототипа вида ПВП + ИПС (без УНТ); в) аналога в виде клей-карандаша UHU.

Таким образом, предложенный состав позволяет использовать нейлоновые филаменты даже на принтерах без подогреваемой камеры при сравнительно низкой (для нейлона) температуре стола 70°C , что не достигается при применении известных адгезивов (малярная лента, клей-карандаш ПВА).

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 различных областях промышленности.

5.5. Выводы по пятой главе

1. Выполнены экспериментальные исследования наиболее значимых прочностных характеристик полиметилметакрилата (микротвердости, предельно допустимой нагрузки), полипропилена (коэффициент пластической деформации, предел прочности при растяжении), поливинилового спирта (предел прочности при растяжении, относительное удлинение, модуль Юнга) до и после введения углеродных нанотрубок с использованием прибора для измерения твердости по методу Роквелла и универсальной испытательной машины РЭМ-50. Установлено, что ПММА, модифицированный углеродными нанотрубками в количестве 0,05 мас. %, ПП, модифицированный углеродными нанотрубками в количестве 0,2 мас.% и ПВС, модифицированный углеродными нанотрубками в количестве 0,05 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 ($\sim 1,5\%$). Таким образом, значительное повышение прочностных свойств, зафиксированное в ходе механических испытаний, обуславливает возможность применения разработанных материалов в качестве высоконагруженных конструктивных элементов в авиастроении, автомобилестроении и общем в тех областях промышленности, где прочностные характеристики являются определяющими для обеспечения безопасности и долговечности изделий.

2. Адгезив на основе поливинилпирролидона, модифицированный углеродными нанотрубками показал значительное повышение его адгезионной способности. Экспериментально установлено, что при использовании исходного ПВП-адгезива в процессе 3D-печати нейлоновым филаментом в условиях открытой печати происходит отслоение первого же слоя, что приводит к дефектам формы и нарушению геометрии изделия. Введение УНТ в состав адгезива обеспечивает надежную фиксацию образца на подложке на протяжении всего процесса печати, предотвращая коробление углов и отслоение. Полученные результаты свидетельствуют об эффективности наномодификации как способа управления адгезионными свойствами полимерных покрытий в аддитивных технологиях.

3. Экспериментально определена ширина запрещенной зоны нанокompозитного материала «ПММА - УНТ» с помощью кривой зависимости температуры от напряжения при постоянном токе. Изучена температурная зависимость электропроводности или сопротивления полупроводников, которая лежит в основе одной из распространенных методик определения ширины запрещенной зоны. Ширина запрещенной зоны составила $\sim 0,406$ эВ, что хорошо согласуется с полученным значением этой величины из выполненных теоретических расчетов ($\Delta E_g = 0,421$ эВ), подтверждая корректность выполненного моделирования и доказывая возможность создания стабильного композитного материала

«полиметилметакрилат – УНТ», обладающего свойствами узкозонного полупроводника. Достигнутый уровень электрофизических характеристик композитных материалов позволяет использовать их в качестве функциональных элементов полупроводниковой электроники — защитных покрытий, компонентов гибкой электроники и т.п..

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 нанокompозитов 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 ПВХ 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 ПВХ 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 – 95оС и выдержкой при комнатной температуре, соответственно. С помощью разработанного метода были получены опытные образцы нанокompозитов 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 нанокompозитов 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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. R. Taherian 1 - The Theory of Electrical Conductivity // Electrical Conductivity in Polymer-Based Composites. Experiments, Modelling, and Applications Plastics Design Library. – 2019. – P. 1-18 <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812541-0.00001-X>
2. С.С. Иноземцев, Е.В. Королёв Технико-экономическая эффективность применения наномодифицированного наполнителя для асфальтобетона // Вестник МГС, 2018. – Т.13. – Вып. 4(115). – С.536-543
3. Е.В. Малая, А.И. Саввин Композиционные материалы в современной авиации // Журнал «Актуальные исследования» – №49 (128). – 2022. – С. 6-9
4. J. Chen, B. Liu, X. Gao, D. Xu A review of the interfacial characteristics of polymer nanocomposites containing carbon nanotubes. RSC Adv.- Vol. 8.- 2018. – P.28048–28085.- <https://doi.org/10.1039/C8RA04205E>.
5. I. A. Akimov, I. Y. Denisyuk, A. M. Meshkov Nanocrystals of semiconductors in a polymer matrix—New optical media // Optics and Spectroscopy. — 1992. — Vol. 72. — P. 1026–1032.
6. S. K. Soni, B. Thomas, V. R. Kar A Comprehensive Review on CNTs and CNT-Reinforced Composites: Syntheses, Characteristics and Applications / S. K. Soni, B. Thomas, V. R. Kar // Materials Today Communications. — 2020. — Vol. 25. — Art. 101546. — DOI: [10.1016/j.mtcomm.2020.101546].
7. M. J. Green, N. Bhabtu, M. Pasquali, W. W. Adams Nanotubes as polymers // Polymer. — 2009. — Vol. 50. — P. 4979–4997. — DOI: [10.1016/j.polymer.2009.07.044].
8. B. P. Grady Carbon-Nanotube-Polymer Composites: Manufacture, Properties and Applications. — New Jersey: Ballet, 2011. — 250 p.
9. S. Yesil, G. Bayram Poly(ethylene terephthalate)/carbon nanotube composites prepared with chemically treated carbon nanotubes // Polymer Engineering and Science. — 2011. — Vol. 51. — P. 1286–1300. — DOI: [10.1002/pen.21938].

10. B. Ribeiro, E. C. Botelho, M. L. Costa, C. F. Bandeira Carbon nanotube buckypaper reinforced polymer composites: a review // *Polímeros*. — 2017. — Vol. 27. — DOI: [10.1590/0104-1428.03916].
11. W. Koch, M.C. Holthausen *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. — 2nd ed. — Hoboken, NJ: Wiley, 2001. — 293 p.
12. Y. Liu, S. Kumar Polymer/Carbon Nanotube Nano Composite Fibers— A Review // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – Vol. 6 – P. 6069-6087
13. A. Alamry, K. Seyed Saeid Rahimian, A. Abdullah H., A. Arockiarajan Carbon nanotube characteristics and enhancement effects on the mechanical features of polymer-based materials and structures – A review. *Journal of Materials Research and Technology*. – Vol. 24 – 2023. – P. 6495-6521
14. G. Kim, S. Kim, S.-Y. Lee, M. Hussain, Y.-H. Choa Enhancement of conductive pathway of functionalized CNT dispersed poly(methylmethacrylate) nanocomposites // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. — 2013. — Vol. 13. — P. 3936–3943.
15. H. Jung, S. Y. An, J. S. Lim, D. Kim Transparent conductive thin film synthesis based on single-walled carbon nanotubes dispersion containing polymethylmethacrylate binder / // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. — 2011. — Vol. 11. — P. 6345–6349.
16. I. N. Mazov, V. L. Kuznetsov, S. I. Moseenkov Electrophysical and electromagnetic properties of pure MWNTs and MWNT/PMMA composite materials depending on their structure // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. — 2010. — Vol. 18. — P. 505–515.
17. Л.П. Ичкитидзе, К.Д. Попович, В.В. Сучкова, Д.И. Рябкин, В.А. Петухов, Д.В. Телышев, С.В. Селищев, А.Ю. Герасименко Гибкие электропроводящие пленки на основе биосовместимого композитного материала // *Журнал технической физики*. – Т. 95. – Вып.3. – 2025 – С. 644-652.
18. А.А. Лешок, И.Н. Германенко. С.В. Гапоненко, В.Е. Борисенко Фотолюминесцентные свойства полимерных композиций с

- нанокристаллическим кремнием // Журнал прикладной спектроскопии. – 1994. – Т. 61. – № 3-4. – С. 237-240.
19. А.Д. Помогайло, А.С. Розенберг, И.Е. Уфлянд Наночастицы металлов в полимерах // М.: Химия. – 2000. – 672 с.
20. A. Rubio Formation and electronic properties of BC₃ single-wall nanotubes upon boron substitution of carbon nanotubes // Phys. Rev. B. - 2004. - V. 69. - P. 245403.
21. N.P. Polikarpova, S.V. Boroznin, I.V. Zaporotskova, I.V. Shanaev Investigation of the Gas Atoms Interaction with BC Nanotube // Journal of nano- and electronic physics. – 2015. – V. 7. - №4. – P. 04060 (3pp)
22. N.P. Polikarpova, I.V. Zaporotskova, E.V. Perevalova Boron Nanotubes: Sorption Properties and Proton Conductivity // Nanoscience and Nanotechnology Letters. – 2011. – V. 3. – № 6. – P. 850-855.
23. I.V. Zaporotskova, D.E. Vilkeeva, L.S. Elbakyan 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
24. B.S. Ghuman Nanocomposites—A Review // Journal of Chemical Sciences. – 2020. – № 5. – P. 506–510.
25. B. Le, J. Khaliq, D. Huo, X. Teng, I. Shyha A Review on Nanocomposites // Journal of Manufacturing Science and Engineering. – Part 1: Mechanical Properties. – 2020. – P. 100801. <https://doi.org/10.1115/1.4047047>.
26. M.N. Egbo A fundamental review on composite materials and some of their applications in biomedical engineering // Journal of King Saud University - Engineering Sciences. – № 33. – 2020. – P. 557–568. <https://doi.org/10.1016/j.jksues.2020.07.007>.
27. R. Saito, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus Physical properties of carbon nanotubes. - London: Imperial College Press. – 1999. – P.251
28. P. J. F. Harris Carbon nanotubes and relative structures // New materials of twenty-first century. - New York: Cambridge University Press. – 1999. – P.336

- 29.M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. Avouris Carbon nanotubes: synthesis, structure, properties, and application. – Berlin: Springer-Verlag. – 2000. – P.464
- 30.L. Yaodong, K. Satish Polymer/Carbon Nanotube Nano Composite Fibers—A Review // ACS Appl. Mater. Interfaces. – Vol. 6. – 2014. – P.6069–6087.
- 31.J. Chen, L. Yan, W. Song, D. Xu Interfacial characteristics of carbon nanotube-polymer composites: A review // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – Vol. 114. – 2018. – P.149–169.
- 32.Fenta E.W., Mebratie B.A. Advancements in carbon nanotube-polymer composites: Enhancing properties and applications through advanced manufacturing techniques // Heliyon. . – 2024. – Vol.10. –№16. - Art.36490. doi: 10.1016/j.heliyon.2024.e36490.
33. И.В. Запороцкова Углеродные и неуглеродные наноматериалы и композитные структуры на их основе: строение и электронные свойства. - Волгоград: Изд-во ВолГУ, 2009. - 456 с.
34. П.Н. Дьячков Электронные свойства и применение углеродных нанотрубок. - М.: БИНОМ, 2010. - 488 с.
35. А.В. Елецкий Сорбционные свойства углеродных наноструктур // Успехи физических наук. – 2004. – Т. 174. – № 11. – С. 1191–1231.
36. И.В. Запороцкова Строение, свойства и перспективы использования нанотубулярных материалов // Нанотехника. – 2005. – № 4. – С. 21 – 30.
- 37.A.A. Barzinjy, S. Hamad, M.N. Rashko, A.H. Hamad Mechanical Properties of Carbon Nanotubes (CNTs): A Review // Eurasian Journal of Science and Engineering. – Vol. . – Issue 2. – 2022. – P.54-68
38. J.-Y. Hsieh, J.-M. Lu, M.-Yi Huang, Chi-Ch. Hwang Theoretical variations in the Young's modulus of single-walled carbon nanotubes with tube radius and temperature: a molecular dynamics study // Nanotechnology. – Vol. 17. – Issue 15. – 2006. – P. 3920 DOI 10.1088/0957-4484/17/15/051
- 39.A. Jorio, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus Carbon Nanotubes: Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications // Berlin: Springer. – 2008. – 720 p. ISBN 978-3-540-72864-1.

40. A. J. Ghaffoori, W.R. Abdul-Adheem A Review of Carbon Nanotubes Electrical Properties for Future Nanotechnology Applications // Journal of AL-Rafidain University College for Sciences. –Vol.45. – Issue 2. – 2019. – P.207-222 DOI:10.55562/jruacs.v45i2.123
41. P.L. McEuen, M.S. Fuhrer, H. Park, Single-walled carbon nanotube electronics // IEEE Transactions on Nanotechnology. – Vol.1. – Issue1. – 2002. –P.78-85 DOI: 10.1109/TNANO.2002.1005429
- 42.W. Bauhofer, J. Z. Kovacs A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites // Composites Science and Technology. – Vol. 69. – Issue 10. – 2009. – P. 1486-1498 <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2008.06.018>
43. Е.С. Сергеев Зависимость эквивалентных коэффициентов теплопроводности однослойной углеродной нанотрубки от ее хиральности // Вестник Московского государственного технического университета им. Н. Э. Баумана. Серия «Естественные науки». – Issue 2. – 2018. – С.97-101
44. A.N. Volkov, L.V. Zhigilei Thermal Conductivity of Single-Walled Carbon Nanotubes: Molecular Dynamics Study // The Journal of Physical Chemistry C. – Vol.114. – Issue13. – 2010. –P. 5513–5523 DOI: 10.1021/jp906131w
- 45.I.V. Zaporotskova, A.A. Krutoyarov, L.S. Elbakyan. About adsorption of the polyethylene monomer unit on the single-walled carbon nanotubes surface // European Polymer Congress (EPF 2013). Book of Abstracts. – (Pisa, Italy, 16 – 21 June, 2013). – Pisa. – 2013. – P.3-6
- 46.I.V. Zaporotskova, L.S. Elbakyan, N.P. Polikarpova The polymers filled with carbon nanotubes as new materials in stomatology // European Polymer Congress (EPF 2013). Book of Abstracts. – (Pisa, Italy, 16 – 21 June, 2013). – Pisa. – 2013. – P.3-31
- 47.И.В. Запороцкова, А.А. Крутойаров, Л.С. Элбакян Исследование механизма адсорбции мономерного звена полиэтилена на поверхности углеродной нанотрубки // Материалы XIX Международного симпозиума «Динамические и технологические проблемы механики конструкций и

- сплошных сред» им. А.Г. Горшкова. (Москва, 18-22 февраля 2013 г). - Том 1.
– Москва. – 2013. - с. 101-102
- 48.I.V. Zaporotskova, L.S. Elbakyn, A.A. Krutoyarov About adsorption of the polyethylene monomer unit on the single-walled carbon nanotube surface // International Conference Advanced carbon Nanostructures ACNS'2013. Book of Abstracts (St. Petersburg, Russia, July 01-05, 2013). – St. Petersburg. 2013. - p. 2.17
- 49.J.P. Greene Automotive Plastics and Composites. Materials and Processing // A volume in Plastics Design Library. – 2021. – P.83-105
<https://doi.org/10.1016/C2018-0-03030-3>
50. E. A. Campo Selection of Polymeric Materials. – Norwich, NY: William Andrew Publishing. – 2008. – P. 21-50
- 51.N.-V. Stanciu, Felicia Stan, I.-L. Sandu, C. Fetecau, A.-M. Turcanu Thermal, Rheological, Mechanical, and Electrical Properties of Polypropylene/Multi-Walled Carbon Nanotube Nanocomposites // Polymers. — Vol. 13. — Issue 2. — 2021 <https://doi.org/10.3390/polym13020187>
- 52.D. Kang, S. Hwang, B. Jung, J. Shim Characterizations of Polypropylene/Single-Walled Carbon Nanotube Nanocomposites Prepared by the Novel Melt Processing Technique with a Controlled Residence Time // Processes. — Vol. 9. — Issue 8. — 2021. — P.1395; <https://doi.org/10.3390/pr9081395>
- 53.M. Sabet, Hassan Soleimani The Impact of Carbon Nanotube on the Thermal Properties of Polypropylene Defect and Diffusion Forum 2023 Vol. 429 191-208 DOI:10.4028/p-uUQ9pX
- 54.Jayvardhan Patil, H. Patil, R. Sankpal, D. Rathod, K. Patil, P.R. Kubade, H. B. Kulkarni Studies on mechanical and thermal performance of carbon nanotubes/polypropylene nanocomposites // Materials Today: Proceedings. — Vol. 46. — Part 17. — 2021. — P. 7182-7186
55. M. L. Sahli, Th. Barriere, X. Roizard, M. Assoul Investigating mechanical, thermal and rheological properties of polypropylene/carbon nanotubes

- composites // *Microsyst Technol.* — Vol. 26. — 2020. — P. 3023–3027
<https://doi.org/10.1007/s00542-020-04833-6>
- 56.M. Sabet Multi-walled carbon nanotube reinforcement in polypropylene nanocomposites: comprehensive analysis of thermal behavior, mechanical properties, and dispersion characteristics // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.* — Vol. 149. — 2024. — P.3165-3179
<https://doi.org/10.1007/s10973-024-12893-3>
57. F. Stan, A.-M. Turcanu (Constantinescu), C. Fetecau Analysis of Viscoelastic Behavior of Polypropylene/Carbon Nanotube Nanocomposites by Instrumented Indentation Center of Excellence // *Polymers.* — Vol. 12. — Issue 11. — 2020. — P.2535 <https://doi.org/10.3390/polym12112535>
- 58.P.S. Bisht, G. Arora, H. Pathak Strain-rate sensitivity analysis of microwave processed polypropylene-carbon nanotube composites // *Journal of Engineering Research.* — 2024 <https://doi.org/10.1016/j.jer.2024.04.022>
- 59.Yu Jia, Ke Peng, X.-L. Gong , Zh. Zhang Creep and recovery of polypropylene/carbon nanotube composites // *International Journal of Plasticity.* — Vol. 27. — Issue 8. — 2011. — P. 1239-1251
<https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2011.02.004>
- 60.M.K. Hassanzadeh-Aghdam, M.J. Mahmoodi, R.A. Creep Performance of CNT polymer nanocomposites -An emphasis on viscoelastic interphase and CNT agglomeration // *Composites Part B: Engineering.* — Vol. 168. — 2019. — P.274-281 <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.12.093>
- 61.Ch. Wu, R. Wu, L.-H. Tam The creep behavior of semicrystalline carbon nanotube/polypropylene nanocomposite: A coarse-grained molecular study // *Polymer Degradation and Stability.* — Vol. 196. — 2022. — P.109834
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2022.109834>
62. B. Arash, H.S. Park, T.Rabczuk Mechanical properties of carbon nanotube reinforced polymer nanocomposites: A coarse-grained model // *Composites Part B: Engineering.* — Vol. 80. — 2015. — P. 92-100
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.05.038>

- 63.M. Sabet Enhancing the thermal and crystallization properties of polypropylene through carbon nanotube integration: a comprehensive investigation // Iranian Polymer Journal . — Vol. 33. — 2024. — P. 727–741
<https://doi.org/10.1007/s13726-024-01278-w>
64. F.Xu, A. Sadrzadeh, Zh.Xu, B. I. Yakobson Can carbon nanotube fibers achieve the ultimate conductivity?—Coupled-mode analysis for electron transport through the carbon nanotube contact // Journal of Applied Physics— 114. — 2013. — P.063714 <https://doi.org/10.1063/1.4818308>,
65. A. Ameli, M. Nofar, C.B. Park, P. Pötschke, G. Rizvi, Polypropylene/carbon nanotube nano/microcellular structures with high dielectric permittivity, low dielectric loss, and low percolation threshold // Carbon. — Vol.71. — 2014. — P. 206-217 <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.01.031>
- 66.Gulrez S.K., Mohsin M.A., Shaikh H., Anis A., Pulose A.M., Yadav M.K., Qua E.H.P., Al-Zahrani S. A review on electrically conductive polypropylene and polyethylene // Polymer Composites.— Vol. 35. – 2014. – P. 900–914. – DOI: 10.1002/pc.22734.
- 67.Zhao K., Li S., Huang M., Shi X. et al. Remarkably Anisotropic Conductive MWCNTs/Polypropylene Nanocomposites with Alternating Microlayers // Chemical Engineering Journal.— Vol. 358. – 2018. – P. 131–140. – DOI: 10.1016/j.cej.2018.10.078.
- 68.Li Ch., Zhiwei J., Liangzhao X., Yang W. Electrical conductivity of carbon nanotube/polypropylene composites prepared through microlayer extrusion technology // Journal of Polymer Engineering. - Vol. 37. — Issue 8. - 2017. - P.1-9. - DOI: 10.1515/polyeng-2016-0040.
- 69.Bauhofer W., Kovacs J.Z. A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites // Composites Science and Technology. - 2009. - Vol. 69. - P. 1486-1498. - DOI: 10.1016/j.compscitech.2008.06.018.
- 70.Tiwari S.K., Mishra J., Hatui G., Nayak G.C. Conductive Polymer Composites Based on Carbon Nanomaterials // Conducting Polymer Hybrids / ed. by V.

- Kumar, S. Kalia, H. Swart. - Cham: Springer, 2017. - (Springer Series on Polymer and Composite Materials). - P. 117-142. - DOI: 10.1007/978-3-319-46458-9_4.
71. Wang J., Kazemi Y., Wang S., Hamidinejad M. [et al.] Enhancing the electrical conductivity of PP/CNT nanocomposites through crystal-induced volume exclusion effect with a slow cooling rate // *Composites Part B: Engineering*. — Vol. 183. — 2020. — P. 107663. — DOI: 10.1016/j.compositesb.2019.107663.
72. Balam A., Pech-Pisté R., Valdez-Nava Z., Gamboa F., Castillo-Atoche A., Avilés F. A Comparative Study of the Electrical and Electromechanical Responses of Carbon Nanotube/Polypropylene Composites in Alternating and Direct Current // *Sensors*. - Vol. 22, no. 2. – 2022. — P. 484. - DOI: 10.3390/s22020484.
73. Kang D., Hwang S., Jung B., Shim J. Characterizations of Polypropylene/Single-Walled Carbon Nanotube Nanocomposites Prepared by the Novel Melt Processing Technique with a Controlled Residence Time // *Processes*.— Vol. 9, no. 8. — 2021. — P. 1395. — DOI: 10.3390/pr9081395.
74. Wang J., Kazemi Y., Wang S. et al. Enhancing the electrical conductivity of PP/CNT nanocomposites through crystal-induced volume exclusion effect with a slow cooling rate // *Composites Part B: Engineering*. — 2019. — Vol. 183. — P. 107663. — DOI: 10.1016/j.compositesb.2019.107663.
75. Zacccone M., Armentano I., Cesano F., Scarano D., Frache A., Torre L., Monti M. Effect of Injection Molding Conditions on Crystalline Structure and Electrical Resistivity of PP/MWCNT Nanocomposites // *Polymers*. — 2020. — Vol. 12. — Issue 8. — P. 1685. — DOI: 10.3390/polym12081685.
76. Alimoradi Y., Nourisefat M., Nazokdast H. Concurrent effect of shear flow and CNT presence on crystallization behavior and electrical properties of polypropylene based nanocomposites: A comprehensive structure-property investigation // *Journal of Composite Materials*. — 2024. — Vol. 58. — Issue 13. — P. 00219983241245998. — DOI: 10.1177/00219983241245998.
77. Coppola B., Di Maio L., Incarnato L., Tulliani J.-M. Preparation and Characterization of Polypropylene/Carbon Nanotubes (PP/CNTs) Nanocomposites as Potential Strain Gauges for Structural Health Monitoring //

- Nanomaterials. — 2020. — Vol. 10. — Issue 4. — P. 814. — DOI: 10.3390/nano10040814.
78. Tudose I.V., Mouratis K., Ionescu O.N., Romanitan C., Pachiu C., Tutunaru-Brincoveanu O., Sucheai M.P., Koudoumas E. Comparative Study of Graphene Nanoplatelets and Multiwall Carbon Nanotubes-Polypropylene Composite Materials for Electromagnetic Shielding // *Nanomaterials*. — 2022. — Vol. 12. — Issue 14. — P. 2411. — DOI: 10.3390/nano12142411.
79. Kaushal A., Singh V. Electromagnetic interference shielding response of multiwall carbon nanotube/polypropylene nanocomposites prepared via melt processing technique // *Polymer Composites*. — 2021. — Vol. 42. — Issue 3. — P. 1148-1154. — DOI: 10.1002/pc.25889.
80. Kaushal A., Singh V. Excellent electromagnetic interference shielding performance of polypropylene/carbon fiber/multiwalled carbon nanotube nanocomposites // *Polymer Composites*. — 2022. — Vol. 43. — Issue 6. — P. 3708-3715. — DOI: 10.1002/pc.26649.
81. Gao Y., Zhang J., Liang J., Yuan D., Zhao W. Research progress of poly(methyl methacrylate) microspheres: Preparation, functionalization and application // *European Polymer Journal*. — 2022. — Vol. 175. — P. 111379. — DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2022.111379.
82. Mathur R.B., Pande S., Singh B.P., Dharmi T.L. Electrical and mechanical properties of multi-walled carbon nanotubes reinforced PMMA and PS composites // *Polymer Composites*. — 2008. — Vol. 29. — Issue 7. — P. 717-727.
83. Jindal P., Sain M., Kumar N. Mechanical Characterization of PMMA/MWCNT Composites Under Static and Dynamic Loading Conditions // *Materials Today: Proceedings*. — 2015. — Vol. 2. — Issue 4–5. — P. 1364–1372.
84. Kalakonda P., Bann S. Thermomechanical properties of PMMA and modified SWCNT composites // *Nanotechnology, Science and Applications*. — 2017. — Vol. 10. — P. 45–52. — DOI: 10.2147/NSA.S123734.

85. Mohamadian N., Ramhormozi M.Z., Wood D.A., Ashena R. Reinforcement of oil and gas wellbore cements with a methyl methacrylate/carbon-nanotube polymer nanocomposite additive // *Cement and Concrete Composites*. — 2020. — Vol. 114. — P. 103763. — DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2020.103763.
86. David O.B., Banks-Sills L., Aboudi J., Fourman V. Evaluation of the Mechanical Properties of PMMA Reinforced with Carbon Nanotubes - Experiments and Modeling // *Experiments and Modeling*. — 2014. — Vol. 54. — P. 175-186.
87. Navidfar A., Azdast T., Ghavidel A.K. Influence of processing condition and carbon nanotube on mechanical properties of injection molded multi-walled carbon nanotube/poly methyl methacrylate nanocomposites // *Journal of Applied Polymer Science*. — 2016. — Vol. 133. — Issue 31. — P. 43738. — DOI: 10.1002/app.43738.
88. Pahlevanzadeh F., Bakhsheshi-Rad H.R., Ismail A.F., Aziz M. Development of PMMA-Mon-CNT bone cement with superior mechanical properties and favorable biological properties for use in bone-defect treatment // *Materials Letters*. — 2018. — Vol. 240. — P. — DOI: 10.1016/j.matlet.2018.12.044.
89. Pahlevanzadeh F., Bakhsheshi-Rad H.R., Hamzah E. In-vitro biocompatibility, bioactivity, and mechanical strength of PMMA-PCL polymer containing fluorapatite and graphene oxide bone cements // *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. — 2018. — Vol. 82. — P. 257-267. — DOI: 10.1016/j.jmbbm.2018.03.016.
90. Pahlevanzadeh F., Bakhsheshi-Rad H.R., Kharaziha M., Kasiri-Asgarani M., Omid M., Razzaghi M., Ismail A.F., Sharif S., RamaKrishna S., Berto F. CNT and rGO reinforced PMMA based bone cement for fixation of load bearing implants: Mechanical property and biological response // *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. — 2021. — Vol. 116. — P. 104320. — DOI: 10.1016/j.jmbbm.2021.104320.
91. Yuan H., Xiong Y., Shen Q., Luo G., Zhou D., Liu L. Synthesis and electromagnetic absorbing performances of CNTs/PMMA laminated nanocomposite foams in X-band // *Composites Part A: Applied Science and*

- Manufacturing. — 2018. — Vol. 107. — P. 334-341. — DOI: 10.1016/j.compositesa.2018.01.025.
92. Zhou D., Yu Z., Yuan H., Luo G., Hu R., Jiang X., Shen Q. Achieving wideband electromagnetic wave absorbing performance for PMMA-based composites foam by designing the alternating directional (AD) microporous structure // *Materials Today Advances*. — 2023. — Vol. 19. — P. 1-27. — DOI: 10.2139/ssrn.4450404
93. Liu H., Yang Y., Tian N., You C., Yang Y. Foam-structured carbon materials and composites for electromagnetic interference shielding: Design principles and structural evolution // *Carbon*. — 2024. — Vol. 217. — P. 118608. — DOI:10.1016/j.carbon.2023.118608
94. Zhou D., Yuan H., Yu Z., Guo W., Xiong Y., Luo G., Shen Q. Broadband electromagnetic absorbing performance by constructing alternate gradient structure (AGS) for PMMA-based foams // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. — 2021. — Vol. 149. — P. 106578. — DOI: 10.1016/j.compositesa.2021.106578.
95. Tan W.K., Matsubara Y., Yokoi A., Kawamura G., Matsuda A., Sugiyama I., Shibata N., Ikuhara Y., Muto H. Transparent conductive polymer composites obtained via electrostatically assembled carbon nanotubes–poly(methyl methacrylate) composite particles // *Advanced Powder Technology*. — 2022. — Vol. 33. — Issue 4. — P. 103528. — DOI: 10.1016/j.appt.2022.103528.
96. Li T., Zhao G., Zhang L., Wang G., Li B., Gong J. Ultralow-threshold and efficient EMI shielding PMMA/MWCNTs composite foams with segregated conductive network and gradient cells // *Express Polymer Letters*. — 2020. — Vol. 14. — Issue 7. — P. 685–703. — DOI: 10.3144/expresspolymlett.2020.56.
97. Imran S.M., Go G.M., Hussain M., Al-Harthi M.A. Multiwalled carbon nanotube-coated poly-methyl methacrylate dispersed thermoplastic polyurethane composites for pressure-sensitive applications // *Macromol.* — 2022. — Vol. 2. — Issue 2. — P. 211–224. — DOI: 10.3390/macromol2020014.
98. Blokhin A., Stolyarov R., Burmistrov I.N., Gorshkov N.V. Increasing electrical conductivity of PMMA-MWCNT composites by gas phase iodination //

- Composites Science and Technology. — 2021. — Vol. 214. — P. 108972. — DOI: 10.1016/j.compscitech.2021.108972.
99. Kuromatsu S., Watanabe T., Nonoguchi Y., Suga R., Hashimoto O., Koh S. Single-wall carbon nanotube-based flexible monopole antenna fabricated using poly(methyl methacrylate)-supported transfer technique // Asia-Pacific Microwave Conference (APMC). — Yokohama, Japan, 2022. — P. 866–868. — DOI: 10.23919/APMC55665.2022.9999853.
 100. Ziani D., Mohammed B., Rouissat M., Mokaddem A. Design optimization for microstrip antennas based on polymethyl methacrylate (PMMA) substrate and carbon nanotube (CNT) conductive material in sub-6 GHz band // Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences. — 2024. — Vol. 13. — Issue 1. — Art. 26. — DOI: 10.1186/s43088-024-00486-w.
 101. Song W., Zhao X., Jin Z., Fan L., Ji X., Deng J., Jizhou Duan Poly(vinyl alcohol) for multi-functionalized corrosion protection of metals: A review // Journal of Cleaner Production. — Vol. 394. — 2023. — P. 136390 <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.136390>
 102. Santos J. de A., Valente A.J.M., Muniz E.C. Poly(vinyl alcohol) (PVA) for gene delivery: A systematic review // Journal of Drug Delivery Science and Technology. — Vol. 101, Part A. — 2024. — P. 106149 <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2024.106149>
 103. Mallakpour Sh., Tabesh F., Chaudhery Hussain M. A new trend of using poly(vinyl alcohol) in 3D and 4D printing technologies: Process and applications // Advances in Colloid and Interface Science. — Vol. 301. — 2022. — P. 102605 <https://doi.org/10.1016/j.cis.2022.102605>
 104. Mallakpour S., Abdolmaleki A., Borandeh S. L-Phenylalanine amino acid functionalized multi walled carbon nanotube (MWCNT) as a reinforced filler for improving mechanical and morphological properties of poly(vinyl alcohol)/MWCNT composite // Progress in Organic Coatings. — Vol. 77. — Issue 11. — 2014. — P. 1966-1971. — <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.07.005>

105. Jose J., De S.K., AlMa'adeed M.A., Bhadra Dakua J., Sreekumar P.A., Sougrat R., Al-Harhi M.A. Compatibilizing role of carbon nanotubes in poly(vinyl alcohol)/starch blend // *Starch - Stärke*. — Vol. 67. — Issue 1-2. — 2015. — P. 147-153. — . <https://doi.org/10.1002/star.201400074>
106. Chen W., Tao X., Xue P., Cheng X. Enhanced mechanical properties and morphological characterizations of poly(vinyl alcohol)-carbon nanotube composite films // *Applied Surface Science*. — 2005. — Vol. 252. — Issue 5. — P. 1404-1409. — <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.02.138>
107. Yang Z., Xu D., Liu J. [и др.] Fabrication and characterization of poly(vinyl alcohol)/carbon nanotube melt-spinning composites fiber // *Progress in Natural Science: Materials International*. — 2015. — Vol. 25. — Issue 5. — P. 437-444. — <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2015.09.014>
108. Lee W.J., Clancy A.J., Fernández-Toribio J.C. [et al.] Interfacially-grafted single-walled carbon nanotube/poly(vinyl alcohol) composite fibers // *Carbon*. - 2019. - Vol. 146. - P. 162-171. - <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.01.075>
109. Fan J., Deng S., Li G. [et al.] Synergistic effect of carbon nanotubes and polyvinyl alcohol on the mechanical performance and microstructure of cement mortar // *Nanotechnology Reviews*. — 2024. — Vol.13. — P. 202400028. — <https://doi.org/10.1515/ntrev-2024-0028>
110. Hou C.-H., Liu N.-L., Hsu H.-L., Den W. Development of multi-walled carbon nanotube/poly(vinyl alcohol) composite as electrode for capacitive deionization // *Separation and Purification Technology*. - 2014. - Vol. 130. - P. 7-14. - <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.04.004>
111. Amrin S., Deshpande V.D. Dielectric relaxation and ac conductivity behavior of carboxyl functionalized multiwalled carbon nanotubes/poly(vinyl alcohol) composites // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. — 2017. — Vol. 87. — P. 317-326. — <https://doi.org/10.1016/j.physe.2016.10.045>
112. Cao L., Liu Y., Wang J. [et al.] Multi-Functional Properties of MWCNT/PVA Buckypapers Fabricated by Vacuum Filtration Combined with Hot

Press: Thermal, Electrical and Electromagnetic Shielding // Nanomaterials. — 2020. — Vol. 10. — Issue 12. — P. 2503. — <https://doi.org/10.3390/nano10122503>

113. Mohammed M.I., Zahran H.Y., Zyoud S. et al. Simple processed polyvinyl alcohol/multi-wall carbon nanotube polymeric nanocomposites for high-performance optoelectronics // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. — 2024. — Vol. 35. — P. 515. — DOI: 10.1007/s10854-024-12144-z.
114. Chen M.-C., Sun Y.-C., Chen Y.-H. Electrically conductive nanofibers with highly oriented structures and their potential application in skeletal muscle tissue engineering // *Acta Biomaterialia*. — 2013. — Vol. 9. — Issue 3. — P. 5562-5572. — DOI: 10.1016/j.actbio.2012.10.024.
115. Kim G.-M., Asran A.S., Michler G.H. et al. Electrospun PVA/HAp nanocomposite nanofibers: biomimetics of mineralized hard tissues at a lower level of complexity // *Bioinspiration & Biomimetics*. — 2008. — Vol. 3. — Issue 4. — P. 046003. — DOI: 10.1088/1748-3182/3/4/046003.
116. Namasivayam M., Andersson M.R., Shapter J.G. A Comparative Study on the Role of Polyvinylpyrrolidone Molecular Weight on the Functionalization of Various Carbon Nanotubes and Their Composites // *Polymers*. — 2021. — Vol. 13. — Issue 15. — P. 2447. DOI:10.3390/polym13152447
117. Haghighat F., Mokhtary M. Preparation and characterization of polyvinylpyrrolidone-functionalized multiwalled carbon nanotube (PVP/f-MWNT) nanocomposites // *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. — 2017. — Vol. 56. — №. 7. — P. 794-803. DOI: 10.1080/03602559.2016.1233269
118. Gökmeşe F., Uslu İ., Aytimur A. Preparation and Characterization of PVA/PVP Nanofibers as Promising Materials for Wound Dressing // *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. — 2013. — Vol. 52. — Issue 12. — P. 1259-1265. — DOI: 10.1080/03602559.2013.814144.
119. Huang Y., Zheng Y., Song W., et al. Poly(vinyl pyrrolidone) wrapped multi-walled carbon nanotube/poly(vinyl alcohol) composite hydrogels // *Composites*

- Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2011. – Vol. 42. – Issue. 10. – P. 1398-1405 DOI:10.1016/j.compositesa.2011.06.003
120. Mahmood H.S., Habubi N.F. Physical Properties of PVA:PVP blend reinforced by MWCNT // Journal of Physics: Conference Series. – 2022. – Vol. 2322. – P. 012068. DOI 10.1088/1742-6596/2322/1/012068.
121. Ji D., Zhang Z., Sun J., et al. Strong, Tough, and Biocompatible Poly(vinyl alcohol)-Poly(vinylpyrrolidone) Multiscale Network Hydrogels Reinforced by Aramid Nanofibers // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2024. – Vol. 16. – № 16. – P. 20693–20704. – DOI:10.1021/acsami.4c03236
122. Saeed A., Alghamdi A. M., Alenizi M. A., et al. Preparation and investigation of structural, optical, and dielectric properties of PVA/PVP blend films boosted by MWCNTs/AuNPs for dielectric capacitor applications // Journal of Science: Advanced Materials and Devices. – 2024. – Vol. 9. – № 4. – P. 100802. DOI: 10.1016/j.jsamd.2024.100802.
123. Сигал Дж. Полуэмпирические методы расчета электронной структуры. - Под ред. Дж. Сигала. Т. Т1, 2. - М.: Мир, 1980. - С. 327.
124. Попл Дж. Квантово-химические модели // Успехи физических наук. – 2002. - Т. 172. - № 3. С. 349 – 356.
125. Kuznetsov An.M. Ab initio quantum chemical studies of halogen atoms and halogenide ions chemisorbed on a Cu(111) surface// Electrochim. Acta. – 1995. – Vol. – 40. – P.2483-2485.
126. Fuchs M., Scheffler. M. Ab initio pseudopotentials for electronic structure calculations of poly-atomic systems using density-functional theory // Computer Physics Communications. – 1999. – Vol. 119. - P. 67-98.
127. Ибрагимов И. Б., Ковшов А.Н., Назаров Ю.Ф. Основы компьютерного моделирование наносистем. - М.: Лань, 2010. – 373 с.
128. Блатов В.А., Шевченко А.П., Пересыпкина Е.В. Полуэмперические расчетные методы квантовой химии: учебное пособие. – Изд.2.- Самара: Изд-во «Универс-групп».- 2005.- 32с.

129. Dewar M.J.S., Thiel W. Ground states of molecules. The MNDO method. Approximations and Parameters // J. Amer. Chem. Soc. – 1977 – V. 99 – P. 4899 – 4906.
130. Stewart J.J.P. // J. Computational Chemistry. - 1989. - Vol. 10. - P. 221–264.
131. Dewar M. J. S., Zoebisch E. G., Healy E. F. and Stewart J.J.P. // J. Am. Chem. Soc. - 1985. - Vol. 107. - P. 3902–3909.
132. Полещук О.Х., Кижнер Д.М. Химические исследования методами расчета электронной структуры молекул: учебное пособие. – Томск: Издательство ТГПУ, 2006. – 146 с. – ISBN 5-222-00106-7.
133. Соловьев М.Е., Соловьев М.М. Компьютерная химия. – Москва: Солон-Пресс, 2005. – 536 с. – ISBN 5-98003-188-X.
134. Цирельсон В.Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела: учебное пособие для вузов. – 3-е изд. – Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. – 495 с. – ISBN 978-5-9963-1668-7.
135. Bachrach S.M. Computational Organic Chemistry. – Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2007. – 478 p. – ISBN 978-1-118-29192-4.
136. Kohn W., Sham J.L. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // Phys. Rev. - 1965. - Vol. 140. - P. A1133-A1138.
137. Beckstedte M., Kley A., Neugebauer J., Scheffler M. Density functional theory calculations for poly-atomic systems: electronic structure, static and elastic properties and ab initio molecular dynamics // Comp. Phys. Commun. - 1997. - Vol. 107. - P. 187-205.
138. Perdew J.P., Zunger A. Self-interaction correction to density functional approximation for many-electron systems // Phys. Rev. B - 1981. – Vol. 23. – P. 5048-5079.
139. Becke A.D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior // Phys. Rev. A. – 1988. – Vol. 38. – P. 3098 -3100.
140. Perdew J.P. Erratum: Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas // Phys. Rev. B. – 1986. – Vol. 34. – P. 7406-7406.

141. Yoshida Y. Superconducting single crystals of tac encapsulated in carbon nanotubes // Appl. Phys. Lett. – 1994. – Vol. 64. – P. 3048–3050.
142. Слэтер Дж. Электронная структура молекул. — М.: Мир. -1965. - С. 587.
143. Заградник Р., Полак Р. Основы квантовой химии.— М.: Мир. — 1979. — с. 504.
144. А.К. Ширяев Квантовая механика и квантовая химия: учеб.-метод. пособие. – Самара: Самар. гос. техн. университет. – 2010. – С.119
145. Curtiss L.A., Raghavachari K., Redfern P.C., Rassolov V., Pople J.A. Gaussian-3 (G3) theory for molecules containing first and second-row atoms // J. Chem. Phys. – 1998. – Vol. 109. – P. 7764–7776
146. Cramer C. J. Essentials of Computational Chemistry. — 2nd ed. — Chichester: Wiley. — 2004. — P.596. — ISBN 0-470-09182-7.
147. Pople J. A. Theoretical Models for Chemistry // Nobel Lecture. – 1998. – P.246-260
148. Игнатов С.К. Квантовохимическое моделирование атомно-молекулярных процессов. – Нижний Новгород: Нижегородский государственный университет им.Н.И.Лобачевского. – 2019. – С.94
149. Israelachvili J. N. Intermolecular and Surface Forces — 3rd ed. — Amsterdam: Academic Press, 2011. — P.704. — ISBN 978-0-12-375182-9.
150. Atkins P., de Paula J. – Physical Chemistry. — 11th ed. — Oxford: Oxford University Pres. — s 2018. — P.1014. — ISBN 978-0-19-876986-6.
151. Wales D. J. Energy Landscapes and Molecular Structure. — Cambridge: Cambridge Univ. Press. —2003. — P.692. — ISBN 978-0-521-81421-3.
152. Mamedov B.A., Somuncu E., Karatas E. A general approximation method for accurate evaluation of the intermolecular potential parameters by using density functional theory // Kuwait Journal of Science. – Vol. 51. – Issue 1. – 2024. – P.100132 <https://doi.org/10.1016/j.kjs.2023.09.006>
153. Berry R. S., Beck T. L., Davis H. L. Atomic and Molecular Clusters. — London: Elsevier, 2000. — P.560. — ISBN 978-0-12-092860-4.

154. Вережкин С. П. Молекулярные кластеры: структура и свойства. — М.: Физматлит, 2010. — 288 с. — ISBN 978-5-9221-1234-5
155. Зеленский К. Л. Компьютерное моделирование нанокластеров. — СПб.: Лань, 2018. — 320 с. — ISBN 978-5-8114-2876-2.
156. Эварестов Р. А., Смирнов В. А. Методы теории групп в квантовой химии твердого тела // Л. : ЛГУ. - 1987. – С375.
157. Жидомиров Г. Д., Михейкин И. Д. Кластерное приближение в квантовохимических исследованиях хемсорбции и поверхностных структур // Итоги науки и техники ВИНТИ АН СССР. М.: ВИНТИ. - 1984. – С. 161.
158. Литинский А.О. Электронное строение апротонных и основных центров поверхностей ZnO и SiO₂ и особенности их взаимодействия с молекулами H₂O, NH₃ // Сборник трудов X Всесоюзного совещания по квантовой химии. – (г. Казань, 8-11 окт. 1991 г). – Казань — 1991. – с. 47.
159. Закис Ю.Р., Канторович Л. Н., Котомин Ю. Р. и др. Модели процессов в широкощелевых твердых телах с дефектами. – Рига : Зинатне. — 1991. – С.382.
160. 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>
161. Chen Z., Nagase S., Hirsch A., Haddon R.C., Thiel W., Schleyer P.R. Side-Wall Opening of Single-Walled Carbon Nanotubes (SWCNTs) by Chemical Modification: A Critical Theoretical Study // Angew. Chem. – 2004. – V. 116. – P. 1578–1580.
162. Dinadayalane T.C., Stone L. J. –Wales defects with two different orientations in (5, 5) single-walled carbon nanotubes: a theoretical study // Chem. Phys. Lett. – 2007. – Vol. 434. – P. 86–91.
163. Budyka M.F., Zyubina T.S., Ryabenko A.G., Lin S.H., Mebel A.M. Bond lengths and diameters of armchair single wall carbon nanotubes / // Chem. Phys. Lett. – 2005. – Vol. 407. – P. 266–271.

164. Bauschlicher C.W., Ricca J.A. Binding of NH₃ to graphite and to a (9, 0) carbon nanotubes // Phys. Rev. B. – 2004. – Vol. 70. – P. 115409.
165. Behjatmanesh-Ardakani R. Periodic hybrid-DFT study on the N-doped TiO₂ (001) nanotubes as solar water splitting catalysts: A comparison with the rutile and anatase bulk phases // International Journal of Hydrogen Energy. – Vol. 48. – Issue 91. – 2023. – P. 35584-35598
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.05.352>
166. Элбакян Л.С. Квантово-химические расчеты с применением программного пакета GAUSSIAN и графического редактора GAUSSVIEW. – Волгоград: Изд-во ВолГУ. – 2022 – 79с.
167. Элбакян Л.С. Моделирование наносистем и процессов нанотехнологий с применением программного пакета GAUSSIAN и графического редактора GAUSSVIEW. – Волгоград: Изд-во ВолГУ. – 2024. – 64с.
168. Запороцкова И.В., Элбакян Л.С. О возможности создания полимерных нанокомпозитов на основе метакриловой кислоты путем их армирования углеродными нанотрубками // Евразийский Союз Ученых. Серия: технические и физико-математические науки. – 2014. – С. 39 – 42.
169. Zaporotskova I.V., Elbakyan L.S. DFT issledovaniye mekhanizmov vzaimodeystviya osnovnikh komponentov stomatologicheskix materialov s uglerodnimi nanotrubkami [DFT investigation of the mechanisms of interaction of the basic components of dental materials with carbon nanotubes] // Materials of IX International conference «Efficient use of resources and environmental protection - key issues of mining and metallurgical complex development» and XII International science conference «Advanced technologies, equipment and analytical systems for materials and nano-materials» // Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan, (May 20-23. 2015). – Ust-Kamenogorsk. – 2015. – Part 1– P. 192-197
170. 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

171. Запороцкова И.В., Элбакян Л.С. Новые композитные полимеры для стоматологии: получение и свойства // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. – 2015. – № 1 (14). – С.96-107.
172. Запороцкова И.В., Элбакян Л.С. 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. Сборник трудов XIII Международной конференции. – г. Курск. – 2016. – С. 243-247.
173. Запороцкова И.В., Элбакян Л.С., Зюзин А.К. Новые композиционные материалы на основе метилметакрилата, допированного углеродными нанотрубками: механические свойства и механизм образования // Труды международной научно-технической конференции нанотехнологии функциональных материалов (НФМ'16) (г. Санкт-Петербург 21-25 июня 2016 года). – Санкт-Петербург — 2016 - с.434-442
174. Zaporotskova I.V., Elbakyan L.S. The polymers with carbon nanotubes as new material in stomatology // International Conference Advanced Carbon Nanostructures ACNS'2013. Book of Abstracts (St. Petersburg July 01-05, 2013). – St. Petersburg. – 2013. – p. 109
175. Zaporotskova I.V., Elbakyan L.S. The composite polymer material with carbon nanotubes as new material in stomatology // Nanoscience & nanotechnology 2013. 14th International Workshop on Nanotechnology. Frascati National Laboratories INFN. Book of abstract (Italy, Frascati, 30 September – 4 October 2013). – Italy, Frascati. – 2013. - p. 51
176. Zaporotskova I.V., Elbakyan L.S., Yarovaya K. The composite polymer material with carbon nanotubes as new material in stomatology // International

Conference on NANO-structures Self-Assembly (NanoSEA 2014) Book of abstract (France 7–11 Jule, 2014). – France, Marseille, 2014. - P.146.

177. Запороцкова И.В., Элбакян Л.С. Новые композитные полимеры для стоматологии: получение и свойства // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии - № 1 (14). – г. Курск, 2015 - с. 96-107 (ВАК, 2.6.6).
178. Zaporotskova I.V., Elbakyan L.S. Obtaining New Dental Materials Reinforced with Carbon Nanotubes // Journal of nano- and electronic physics. – 2014. – Vol. 6. – № 3. – P.03008-1-3
179. Запороцкова И.В., Белоненко М.Б., Элбакян Л.С. Электрофизические исследования нанокомпозитов на основе полиметилметакрилата, допированного углеродными нанотрубками // Журнал Перспективные материалы. – 2017. – № 4. – С. 16-22
180. Запороцкова И.В. Белоненко М.Б., Элбакян Л.С. Исследование электрофизических характеристик полимерных материалов на основе полиметилметакрилата, армированного углеродными нанотрубками // XXVIII Симпозиум «Современная химическая физика» (г. Туапсе 19-30 сентября 2016г.). – Туапсе, 2016 – с.121.
181. Запороцкова И.В., Элбакян Л.С. Нанокомпозиты на основе эфиров метакриловой кислоты, армированных углеродными нанотрубками // XXVIII Симпозиум «Современная химическая физика» (г. Туапсе 19-30 сентября, 2016г.) – Туапсе, 2016г. – с.109.
182. Zaporotskova I.V., Elbakyan L.S. 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. – P. 03047. DOI: 10.21272/jnep.8(3).03047
183. Zaporotskova I.V., Elbakyan L.S. Modeling of processes of new polymer composites based on ternary copolymer of metylmethacrylate, butylmethacrylate and methacrylic acid doped by carbon nanotubes // Innovative Information Technologies // Praga 2018 (23-27 April, 2018). – Praga. – 2018. – P.315.

184. Zaporotskova I.V., Belonenko M.B., Elbakyan L.S., A.A. Krutoyarov
Electrophysical study of methyl methacrylate reinforced with carbon nanotubes
// International Conference Advanced Carbon Nanostructures
ACNS'2015. Book of Abstracts (St. Petersburg June 30 - July 03, 2015). - St.
Petersburg, Russia, 2015. - P. 189
185. Zaporotskova I.V., Elbakyan L.S., Vil'keeva D.E., Polikarpova N.P.,
Boroznin S.V., Sokolova S.S. The mechanism of amino group boundary
functionalization of carbon nanotubes as method of design sensor devise / //
International Conference Advanced Carbon Nanostructures ACNS'2015. Book of
Abstracts St. Petersburg June 30 - July 03, 2015 - St. Petersburg, Russia. – 2015 -
p. 217
186. Elbakyan L.S., Zaporotskova I.V. Improvement of strength properties
of dental materials by using carbon nanotubes // 31st European Conference on
Surface Science ECOSS-31. Book of Abstracts (Barcelona, 31 Aug - 4 Sept
2015). – Barcelona, Spain. – 2015. – p. 367
187. Элбакян Л.С., Запороцкова И.В. Получение новых полимерных
композитов на основе метилметакрилата, допированного углеродными
нанотрубками // Сборник тезисов XXVII Симпозиума Современная
химическая физика (г. Туапсе 20 сентября - 1 октября 2015 г.) – г. Туапсе. –
2015. – с. 211
188. Элбакян Л.С., Запороцкова И.В., Белоненко М.Б. Нанокompозиты на
основе полиметилметакрилата, допированного углеродными нанотрубками:
некоторые исследования // Перспективные материалы - № 4 – 2017 г. (ВАК,
2.6.6).
189. Запороцкова И.В., Элбакян Л.С. Получение новых стоматологических
материалов, армированных углеродными нанотрубками // Перспективные
технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения
и наноматериалов. Сборник трудов XI Международной конференции. – г.
Курск. – 2014. – С. 325-326.

190. Запороцкова И.В., Элбакян Л.С. Получение новых стоматологических пластмасс, допированием углеродными нанотрубками // Физиология и медицина. Исследования, высокие технологии, стартапы: сборник статей Шестой международной научно-практической конференции “Высокие технологии, фундаментальные и прикладные исследования в физиологии и медицине” г. Санкт–Петербург 22–23 мая 2014 г – Санкт–Петербург: Изд-во Политехн. ун-та, 2014. – с. 33-35
191. Запороцкова И.В., Элбакян Л.С. Экспериментальные исследования прочностных характеристик тройного сополимера метилметакрилата, бутилметакрилата, метакриловой кислоты, модифицированного углеродными нанотрубками // Инновационные, информационные и коммуникационные технологии. Сборник трудов XVI Международной научно-практической конференции (ИНФО-2018) // г. Сочи (1-10 октября, 2018). – г. Сочи. – 2018. – № 1. – С. 403-406
192. 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
193. Элбакян Л.С., Запороцкова И.В. Новые композитные материалы на основе полиметилметакрилата, допированные углеродными нанотрубками // «Графен и родственные структуры: синтез, производство и применение»: материалы III Международной научно-практической конференции. Под общей редакцией оргкомитета (Тамбов, 13 - 15 ноября 2019). - 2019. – г. Тамбов. – с. 245-247
194. 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
195. 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
196. 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
197. Запороцкова И.В., Элбакян Л.С. Новые полимерные строительные канаты на основе полипропилена с улучшенными эксплуатационными характеристиками // Инновационные, информационные и коммуникационные технологии. Сборник трудов XVIII Международной научно-практической конференции // Сочи, (1-10 октября 2021г.). – г. Сочи. – 2021г. – С. 98-102.
198. Запороцкова И.В., Элбакян Л.С. Теоретические и экспериментальные исследования композитных полимерных материалов на основе полиметилметакрилата, полибутилметакрилата, полипропилена и углеродных нанотрубок // Графен и родственные структуры: синтез, производство и применение [Электронный ресурс]: материалы V Международной научно-практической конференции / под общ. ред. оргкомитета; ФГБОУ ВО «ТГТУ» (Тамбов, 12–13 октября 2023 г.). – г. Тамбов. – 2023. – с. 457-463
199. Elbakyan L.S., Zaporotskova I.V., Boroznina N.P., Boroznin S.V., Chesheva M.F. Composite nanomaterials based on polymethylmethacrylate doped with CNT // The International Conference NanoPQIQO 2024 // Armenia, Yerevan (May 13-17, 2024). – Yerevan. – 2024.
200. 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). – 54. <https://doi.org/10.3390/jcs8020054>
201. Elbakyan L.S., Zaporotskova I.V. Composite Nanomaterials Based on Polymethylmethacrylate Doped with Carbon Nanotubes and Nanoparticles: A

- Review // Polymers. – Vol. 16(9). – 2024. – Art. 1242
<https://doi.org/10.3390/polym16091242>
202. Elbakyan L.S., Zaporotskova I.V. Polypropylene modified with carbon nanomaterials: structure, properties and application possibilities (a review) // Polymers. – 2025. – Vol. 17(4). – 517. <https://doi.org/10.3390/polym17040517>
203. Zaporotskova I.V., Chesheva M.F., Elbakyan L.S. The mechanism of interaction of a new drug coating components for medical stents based on polyvinylpyrrolidone with introduced carbon nanotubes and drugs // Journal of Advanced Materials and Technologies. – 2024. – Vol. 9. - No. 4. – с. 276-285
DOI: 10.17277/jamt.2024.04.pp.276-285
204. 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. – 2025. - Vol.11. - №3. – p.147-153 <https://doi.org/10.3897/j.moem.11.3.150265>
205. Элбакян Л.С., Запороцкова И.В. Механизм создания композита на основе полипропилена, модифицированного углеродными нанотрубками разной слойности // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. – 2025. – Т.28. - № 1. –с. 15-24
<https://doi.org/10.17073/1609-3577j.met202501.646>
206. 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/pcascnn/2025.17.906.
207. 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. – 2025. - Vol.44. – DOI: 10.1016/j.nanoso.2025.101568.
208. 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. – P.194-204 DOI: 10.17277/jamt-2026-11-02-194-204

209. 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>
210. 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.
211. Элбакян Л.С., Запороцкова И.В. «Ультразвуковое устройство для получения композита допированием нанотрубок в полимерную матрицу». ФГАОУ ВО «Волгоградский государственный университет», 2015 г. (ноу-хау)
212. Элбакян Л.С., Запороцкова И.В., Якушко Е.В. Способ определения процентного содержания углеродных нанотрубок в полимерных нанокompозитах // ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский институт «МИСиС» Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау «НИТУ «МИСиС» № 32-219-2017 ОСИ от 19.12.2017) (ноу-хау)
213. Элбакян Л.С., Запороцкова И.В., Якушко Е.В. Тройной сополимер, обладающий полупроводниковыми свойствами // ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский институт «МИСиС» Зарегистрировано в

Депозитарии ноу-хау «НИТУ «МИСиС» № 31-219-2017 ОСИ от 19.12.2017
(ноу-хау)

214. 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 (опубл. 09.07.2025)



СВИДЕТЕЛЬСТВО О РЕГИСТРАЦИИ НОУ-ХАУ

На основании «Положения о правовой охране секретов производства (ноу-хау) НИТУ «МИСиС», утвержденного ректором «15» декабря 2015 г., проведена регистрация секрета производства (ноу-хау):

***Способ определения процентного содержания
углеродных нанотрубок в композитных материалах***

Правообладатель: *федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»*

Авторы: Элбакин Лусине Самвеловна,
Запороцкова Ирина Владимировна,
Якушко Егор Владимирович,
Попкова Алена Владимировна

Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау НИТУ «МИСиС»
№ 32-219-2017 ОИС от " 19" декабря 2017 г



Проректор по науке и инновациям

 /М.Р.Филонов/



СВИДЕТЕЛЬСТВО О РЕГИСТРАЦИИ НОУ-ХАУ

На основании «Положения о правовой охране секретов производства (ноу-хау) НИТУ «МИСиС», утвержденного ректором «15» декабря 2015 г., проведена регистрация секрета производства (ноу-хау):

***Тройной сополимер, обладающий
полупроводниковыми свойствами***

Правообладатель: *федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»*

Авторы: Элбакян Лусине Самвеловна
Запороцкова Ирина Владимировна,
Якушко Егор Владимирович,
Попкова Алена Владимировна

Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау НИТУ «МИСиС»
№ 31-219-2017 ОИС от “19” декабря 2017 г



Проректор по науке и инновациям

/М.Р.Филонов/



ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ
ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ
ПРОИЗВОДСТВЕННАЯ
КОМПАНИЯ «НИТ»

Юридический адрес: 400127 г. Волгоград, ул. 25 лет Октября, 1с81
Почтовый адрес: 400066, г. Волгоград, ул. Новороссийская, д.5, кв.254
Тел: 89178321942, E-mail: sale@plastik-nit.ru
ОГРН 1173443004701, ИНН 3459072358, КПП 345901001

«01» марта 2026 г.

АКТ О ВНЕДРЕНИИ

результатов диссертационной работы на тему:
«Полимерные нанокompозиты на основе полиметилметакрилата, полипропилена,
поливинилового спирта и поливинилпирролидона, допированные углеродными
нанотрубками: теоретические расчеты, получение и свойства»

Элбакян Лусине Самвеловны

Настоящим актом подтверждается, что база данных «*Моделирование процесса взаимодействия углеродных нанотрубок различного типа, диаметра и слойности с полимером полиметилметакрилат*», разработанная в рамках докторской диссертационной работы, прошла практическую апробацию и внедрена в производственную деятельность ООО «ПК «НИТ» при разработке новых полимерных композиционных материалов. Разработанная база данных представляет собой структурированный массив информации о геометрическом строении и электронно-энергетических характеристиках комплексов, образованных углеродными нанотрубками (одностенные и многостенные, различного диаметра и хиральности) с фрагментами полимерной цепи полиметилметакрилата. Учёт специфики взаимодействия нанотрубок с ПММА обеспечивает высокую точность прогнозирования свойств композитов и позволяет проводить многофакторный анализ влияния геометрических параметров УНТ на прочность межфазного взаимодействия.

Внедрение базы данных в технологический процесс позволило:

- осуществлять обоснованный выбор типа и геометрических параметров УНТ на этапе проектирования новых материалов;
- проводить теоретическую оценку эффективности применения различных типов УНТ без проведения трудоёмких экспериментальных исследований;
- сократить объём предварительных экспериментальных работ (материальные и временные затраты) на стадии разработки рецептур композитов.

Полученные результаты подтвердили свою практическую значимость и рекомендованы к дальнейшему использованию при создании полимерных нанокompозитов с заданными эксплуатационными свойствами.

Директор ООО «ПК НИТ»



Сергеев Виталий Валерьевич



НИТ

**ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ
ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ
«ПРОИЗВОДСТВЕННАЯ
КОМПАНИЯ «НИТ»**

Юридический адрес: 400127 г. Волгоград, ул. 25 лет Октября, 1с81
Почтовый адрес: 400066, г. Волгоград, ул. Новороссийская, д.5, кв.254
Тел: 89178321942, E-mail: sale@plastik-nit.ru
ОГРН 1173443004701, ИНН 3459072358, КПП 345901001

«01» марта 2026 г.

АКТ О ВНЕДРЕНИИ

результатов диссертационной работы на тему:
«Полимерные нанокompозиты на основе полиметилметакрилата, полипропилена,
поливинилового спирта и поливинилпирролидона, допированные углеродными
нанотрубками: теоретические расчеты, получение и свойства»

Элбакян Лусине Самвеловны

Настоящим актом подтверждается, что база данных «*Моделирование процесса взаимодействия углеродных нанотрубок различного типа, диаметра и слойности с полимером полиметилметакрилат*», разработанная в рамках докторской диссертационной работы, прошла практическую апробацию и внедрена в производственную деятельность ООО «ПК «НИТ» при разработке новых полимерных композиционных материалов. Разработанная база данных представляет собой структурированный массив информации о геометрическом строении и электронно-энергетических характеристиках комплексов, образованных углеродными нанотрубками (одностенные и многостенные, различного диаметра и хиральности) с фрагментами полимерной цепи полиметилметакрилата. Учёт специфики взаимодействия нанотрубок с ПММА обеспечивает высокую точность прогнозирования свойств композитов и позволяет проводить многофакторный анализ влияния геометрических параметров УНТ на прочность межфазного взаимодействия.

Внедрение базы данных в технологический процесс позволило:

- осуществлять обоснованный выбор типа и геометрических параметров УНТ на этапе проектирования новых материалов;
- проводить теоретическую оценку эффективности применения различных типов УНТ без проведения трудоёмких экспериментальных исследований;
- сократить объём предварительных экспериментальных работ (материальные и временные затраты) на стадии разработки рецептур композитов.

Полученные результаты подтвердили свою практическую значимость и рекомендованы к дальнейшему использованию при создании полимерных нанокompозитов с заданными эксплуатационными свойствами.

Директор ООО «ПК НИТ»



Сергеев Виталий Валерьевич

ООО «Региональный инжиниринговый центр
«Телекоммуникационные системы и новые материалы»
ОГРН 1183443020430 / ИНН 3460075000 / КПП 346001001
400062, г. Волгоград, пр. Университетский, 100
тел.: (8442) 40-55-55, e-mail: pochta@telenovo.ru

«05» 12 2025г.

АКТ О ВНЕДРЕНИИ
результатов научного исследования
Элбакян Лусине Самвеловны

Настоящим актом подтверждается, что результаты научного исследования Элбакян Л.С., а именно база данных *«Моделирование процесса взаимодействия углеродных нанотрубок различного типа, диаметра и слойности с полимером полиметилметакрилатом»*, прошла успешную апробацию и внедрена в производственный процесс ООО «РИЦ «ТелеНово». База данных применяется на этапе проектирования новых полимерных нанокompозиционных материалов и наномодифицированных покрытий. База данных содержит информацию о геометрическом и электронно-энергетическом строении комплекса, состоящего из углеродных нанотрубок различного типа, диаметра, слойности и структурной единицы либо фрагмента полимера полиметилметакрилат.

Использование базы данных позволило:

- сократить время на проведение экспериментальных исследований по подбору оптимальных параметров УНТ для модификации ПММА за счет предварительного теоретического скрининга;
- снизить материальные затраты на проведение экспериментальных работ путем целенаправленного выбора наиболее перспективных конфигураций нанонаполнителя;
- повысить эффективность прогнозирования свойств нанокompозитов ПММА/УНТ на стадии проектирования;
- использовать полученные теоретические данные для обоснования выбора типа УНТ при создании композиционных материалов с заданными эксплуатационными характеристиками.

Директор



М.Ф. Федорчук

ООО «Региональный инжиниринговый центр
«Телекоммуникационные системы и новые материалы»
ОГРН 1183443020430 / ИНН 3460075000 / КПП 346001001
400062, г. Волгоград, пр. Университетский, 100
тел.: (8442) 40-55-55, e-mail: pochta@telenovo.ru

«6» 05 2026г.

АКТ О ВНЕДРЕНИИ

результатов диссертационной работы на тему:

«Полимерные нанокомпозиты на основе полиметилметакрилата, полипропилена, поливинилового спирта и поливинилпирролидона, допированные углеродными нанотрубками: теоретические расчеты, получение и свойства»

Элбакян Лусине Самвеловны

Настоящим актом подтверждается, что разработанный в рамках докторской диссертационной работы **адгезивный состав для экструзионной трёхмерной печати на основе поливинилпирролидона с углеродными нанотрубками**, успешно внедрен и апробирован в производственном процессе работы ООО «РИЦ «ТелеНово». Разработка относится к области аддитивных технологий и представляет собой наномодифицированный клей-адгезив, предназначенный для повышения адгезии первого слоя при экструзионной трёхмерной печати по технологии FDM/FFF. Применение состава обеспечивает прочное сцепление печатаемых деталей с рабочей платформой 3D-принтера и предотвращает их отклеивание в процессе печати.

Использование состава позволило:

- обеспечить стабильную адгезию первого слоя без использования дополнительных подложек благодаря высокой дисперсности углеродных нанотрубок и формированию равномерного наноразмерного адгезионного слоя;
- снизить процент брака по причине коробления за счёт усиления межфазного взаимодействия на наноуровне между адгезивом и поверхностью платформы;
- исключить применение дорогостоящих импортных адгезивных средств, заменив их отечественным нанокомпозиционным составом;
- сократить время предпечатной подготовки платформы благодаря стабильности адгезионного слоя.

Директор



М.Ф. Федорчук

МИНОБРНАУКИ РОССИИ



Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Волгоградский
государственный университет»
(ВолГУ)

пр-кт Университетский, 100,
Волгоград, 400062, Россия
Телефон (8442) 46-02-63, факс: (8442) 46-18-48
E-mail: ob.otdel@volsu.ru
ОКПО 05264367, ОГРН 1023404237669,
ИНН/КПП 3446500743/344601001

УТВЕРЖДАЮ

Первый проректор
ФГАОУ ВО ВолГУ

«29» 09 2026 г. Д.Ю. Малин



07.09 2026 № 08.09-6-2835.1 АКТ О ВНЕДРЕНИИ

результатов диссертационной работы на тему:

«Полимерные нанокompозиты на основе полиметилметакрилата, полипропилена, поливинилового спирта и поливинилипирролидона, допированные углеродными нанотрубками: теоретические расчеты, получение и свойства»

Элбакян Лусине Самвеловны

Комиссией в составе начальника управления образовательных программ Бутенко Юлии Валерьевны; директора Физико-технического института доктора физико-математических наук Михайловой Валентины Александровны; заведующего кафедрой судебной экспертизы и физического материаловедения Борознина Сергея Владимировича составлен настоящий акт, которым подтверждается, что научные результаты указанной диссертации использованы в учебном процессе кафедры судебной экспертизы и физического материаловедения Волгоградского государственного университета при подготовке учебно-методических пособий, лабораторного практикума, чтении лекций и проведения практических занятий по следующим дисциплинам:

- Модели и методы расчета наносистем;
- Компьютерное моделирование наносистем и процессов нанотехнологий;
- Квантово-химические методы расчета наносистем;
- Физико-химия наноматериалов;
- Методы обработки и анализа данных;
- Методы математического моделирования;

при подготовке бакалавров по направлению 28.03.01. «Нанотехнологии и микросистемная техника» и магистров по направлению 28.04.02. «Наноинженерия».

Начальник управления образовательных программ

Бутенко Ю.В.

Директор ФТИ, д.ф.-м.н., профессор

Михайлова В.А.

Зав. кафедрой СЭФМ, д.ф.-м.н., профессор

Борознин С.В.

008702

МИНОБРНАУКИ РОССИИ



Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования

**«Волгоградский
государственный университет»
(ВолГУ)**

пр-кт Университетский, 100,
Волгоград, 400062, Россия
Телефон (8442) 46-02-63, факс: (8442) 46-18-48
E-mail: ob.otdel@volsu.ru
ОКПО 85264367, ОГРН 1023404237669,
ИНН/КПП 3446500743/344601001



Первый проректор
ФГАОУ ВО ВолГУ

Д.Ю. Ильин

07.09.2026 № 08.09-Б-2835.2

АКТ О ВНЕДРЕНИИ

результатов диссертационной работы

на тему: «Полимерные нанокомпозиты на основе полиметилметакрилата, полипропилена, поливинилового спирта и поливинилирролидона, допированные углеродными нанотрубками: теоретические расчеты, получение и свойства»

Элбакян Лусине Самвеловны

Комиссией в составе начальника управления образовательных программ Бутенко Юлии Валерьевны, заведующего отделом аспирантуры и докторантуры Сидоровой Веры Лукиничны и заведующего кафедрой судебной экспертизы и физического материаловедения Борознина Сергея Владимировича составлен настоящий акт, которым подтверждается, что научные результаты указанной докторской диссертации внедрены в образовательный процесс подготовки аспирантов в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Волгоградский государственный университет».

Использование результатов диссертационной работы в образовательном процессе подготовки аспирантов по специальности 2.6.6. «Нанотехнологии и наноматериалы» обеспечивает углубление методологической культуры обучающихся за счет освоения современных подходов к планированию эксперимента в области нанотехнологий, включая применение методов квантово-химического моделирования, физико-химического анализа и статистической обработки данных, способствует совершенствованию навыков научно-педагогической деятельности, а также обеспечивает интеграцию научного и образовательного процессов, что в совокупности повышает качество подготовки научно-педагогических кадров в соответствии с требованиями Федеральных государственных образовательных стандартов высшего образования по данному направлению.

Начальник управления образовательных программ

Бутенко Ю.В.

Зав. отделом аспирантуры и докторантуры, к. соц. н.

Сидорова В.Л.

Зав. кафедрой СЭФМ, д.ф.-м.н., профессор

Борознин С.В.

007154