



ВЕСТНИК ПНИПУ. МЕХАНИКА

№ 3, 2019

PNRPU MECHANICS BULLETIN

<http://vestnik.pstu.ru/mechanics/about/inf/>



DOI: 10.15593/perm.mech/2019.3.14

УДК 678.5.066

СТРУКТУРА МЕЖФАЗНЫХ ОБЛАСТЕЙ В ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПЗИТАХ

О.А. Дышин¹, И.А. Габибов¹, В.М. Шамилов², К.Б. Рустамова³

¹Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, Баку, Азербайджан

²Государственная нефтяная компания Азербайджанской Республики, Баку, Азербайджан

³НИИ «Геотехнологические проблемы нефти, газа и химии», Баку, Азербайджан

О СТАТЬЕ

Получена: 11 марта 2019 г.
Принята: 28 августа 2019 г.
Опубликована: 17 октября 2019 г.

Ключевые слова:

межфазная область, аморфное состояние, металлополимер, естественные и искусственные наноккомпозиты, кластерная модель, нанокластеры, фрактальная размерность агрегата частиц, фрактальная размерность поверхности, статистическая гибкость полимерной цепи, сетчатый полимер, температуры стеклования и плавления, химическая сшивка полимеров, функциональность нанокластера.

АННОТАЦИЯ

Дан анализ зависимости характеристик межфазных областей наполнителей от структурных показателей металлополимерного наноккомпозита, полученной путем сшивания двух полимеров (эпоксидной смолы ЭД-20 и бутадиен-стирольного каучука – БСК) с наполнителем – наночастицы меди. Для расчета объемной доли межфазной области, Φ_{mf} , в работе использованы установленные нами ранее выражения для фрактальной размерности поверхности частиц наполнителя, dH , и диаметра агрегатов частиц наполнителя, Dag .

Исследуемый полимер рассмотрен как естественный наноккомпозит; для описания особенностей структуры его аморфного состояния использовалась кластерная модель. Согласно этой модели, сетчатый полимер состоит из двух компонентов – рыхлоупакованной матрицы и нанокластеров, причем последние играют роль наноаппендикса, а рыхлоупакованная матрица – роль матрицы естественного наноккомпозита. На основании фрактальных оценок поверхности нанокластеров найдена зависимость объемной доли рыхлоупакованной матрицы от температуры композита.

Показано, что размерный эффект нанокластеров идентичен соответствующему эффекту дисперсного наноаппендикса в искусственных полимерных наноккомпозитах, а именно: уменьшение числа статистических сегментов в одном кластере и радиуса кластеров повышает степень усиления (модуля упругости) естественного наноккомпозита.

Кроме того, для рассматриваемого сетчатого полимера нет межфазных областей, структурно отличающихся от рыхлоупакованной матрицы, поскольку проведенные расчеты относительных объемных долей межфазных областей и рыхлоупакованной матрицы показывают их хорошее совпадение в пределах заданной погрешности исходных данных.

© ПНИПУ

© Дышин Олег Александрович – к.ф.-м.н., доц., e-mail: h.ibo@mail.ru, ID: [0000-0003-0493-8277](https://orcid.org/0000-0003-0493-8277).

Габибов Ибрагим Абульфас оглы – д.т.н., проф., зав. каф., e-mail: h.ibo@mail.ru, ID: [0000-0003-3393-7812](https://orcid.org/0000-0003-3393-7812).

Шамилов Валех Мамед оглы – к.т.н., e-mail: valeh.shamilov@socar.az, ID: [0000-0002-7305-7994](https://orcid.org/0000-0002-7305-7994).

Рустамова Конул Бадр кызы – асп, e-mail: h.ibo@mail.ru, ID: [0000-0002-4114-6757](https://orcid.org/0000-0002-4114-6757).

Oleg A. Dyshin – CSc in Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, ID: [0000-0003-0493-8277](https://orcid.org/0000-0003-0493-8277).

Ibrahim A. Habibov – Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of Department, e-mail: h.ibo@mail.ru,

ID: [0000-0003-3393-7812](https://orcid.org/0000-0003-3393-7812)

Valeh M. Shamilov – CSc in Technical Sciences, e-mail: valeh.shamilov@socar.az, ID: [0000-0002-7305-7994](https://orcid.org/0000-0002-7305-7994).

Konul B. Rustamova – PhD Student, e-mail: h.ibo@mail.ru, ID: [0000-0002-4114-6757](https://orcid.org/0000-0002-4114-6757)



Эта статья доступна в соответствии с условиями лицензии Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0)

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0)

THE STRUCTURE OF INTERFACIAL REGIONS IN POLYMER NANOCOMPOSITES

O.A. Dyshin¹, I.A. Habibov¹, V.M. Shamilov², K.B. Rustamova³

¹Azerbaijan State University of Oil and Industry, Baku, Azerbaijan

²State Oil Company of Azerbaijan Republic, Baku, Azerbaijan

³SRI «Geotechnological problems of oil, gas and chemistry», Baku, Azerbaijan

ARTICLE INFO

Received: 11 March 2019

Accepted: 28 August 2019

Published: 17 October 2019

Keywords:

inter-phase region, amorphous state, metal polymer, natural and artificial nanocomposites, cluster model, nanoclusters, fractal dimension of the particle aggregates, fractal dimension of the surface, statistical flexibility of the polymer target, mesh polymer, glass transition and melting temperatures, chemical cross-linking of polymers, functionality of the nanocluster.

ABSTRACT

The paper analyzes the dependence of characteristics of the interface areas between the filler and the metal-polymer nanocomposite on structural parameters of the metal-polymer nanocomposite obtained by cross-linking two polymers (epoxy resin ED-20 and butadiene styrene rubber – BSR) and the filler, i.e. copper nanoparticles. To calculate the volume fraction of the interphase region, φ_{mf} , we used the previously established expressions for the fractal dimension of the surface of the filler particles, dH , and the diameter of the filler particle aggregates, D_{ag} .

The polymer under study is considered as a natural nanocomposite using cluster models to describe the peculiarities of its amorphous state structure. According to this model, a mesh polymer consists of two components – a loosely packed matrix and nanoclusters, the latter plays the role of a nano-filler, and a loosely packed matrix which plays the role of a natural nanocomposite matrix. On the basis of the fractal estimates of the surface of nanoclusters, the dependence of the volume fraction of the loosely packed matrix on the composite temperature has been found.

It has been shown that the dimensional effect of nanoclusters is identical to the corresponding effect of the dispersed nano-filler in artificial polymeric nanocomposites, namely, the reduction of the number of statistical segments in one cluster and the radius of the clusters increases the degree of amplification (modulus of elasticity) of the natural nanocomposite.

In addition, for the mesh polymer under consideration, there are no interphase regions structurally different from the loosely packed matrix, since the calculations of the relative volume fractions of the interphase regions and the loosely packed matrix, respectively, show a good convergence within a given error of the initial data.

© PNRPU

Введение

Определяющую роль в формировании свойств многофазных полимерных композитов/нанокомпозитов играют межфазные явления [1–3]. Межфазные области являются таким же армирующим элементом структуры композитов (нанокомпозитов), как и собственно наполнитель. С учетом этого факта межфазные области приобретают особое значение при формировании структурных свойств полимерных композитов. Принципиально важным в случае полимерных нанокомпозитов представляется исследование размерного эффекта наполнителя и размерных характеристик межфазного слоя, что необходимо для количественного определения одного из важных показателей полимерных композитов – степени их усиления [4]. В работах [5, 6] продемонстрировано, что фрактальные модели межфазного слоя корректно описывают его размеры.

Целью настоящей работы является анализ зависимости характеристик межфазных областей от структурных показателей композиционного материала с составом эпоксидной смолы (ЭД-20)+бутадиен-стирольный каучук (БСК) и наномедью в качестве наполнителя. Этот композиционный материал в настоящее время применяется для антикоррозионной защиты промышленных трубопроводов, поскольку обычно используемые для этой цели различные лакокрасочные материалы не

в состоянии на сегодняшний день полностью решить данную проблему.

1. Оценка структурных особенностей межфазного слоя полимерных нанокомпозитов

Согласно определению [7], межфазным слоем является область полимерной матрицы, прилегающая к поверхности частиц наполнителя и имеющая структуру, отличающуюся от структуры объемной матрицы.

Толщину межфазного слоя l_{mf} можно оценить с помощью уравнения [2]

$$\varphi_{mf} = \varphi_n \left[\left(\frac{D_{ag} / 2 + l_{mf}}{D_{ag} / 2} \right)^3 - 1 \right], \quad (1)$$

где D_{ag} – диаметр агрегата частиц наполнителя; φ_{mf} – относительная доля межфазных областей, определяемая с помощью перколяционного соотношения

$$\frac{E_{нк}}{E_M} = 1 + 11(\varphi_n + \varphi_{mf})^{1.7}. \quad (2)$$

Объемное содержание φ_n неагрегированного нанонаполнителя определяется по формуле

$$\varphi_n = \frac{W_n}{\rho_n} \quad (3)$$

с плотностью ρ_n , определяемой соотношением [8]

$$\rho_n = \rho_{dens} \left(\frac{R_p}{a} \right)^{D-d}, \quad (4)$$

где ρ_{dens} – плотность наполнителя; a – характерная длина частиц наполнителя, обладающих фрактальным поведением (для меди $a = 14$ нм, $\rho_{dens} = 8930$ кг/м³[8]); d – размерность евклидова пространства (в нашем случае $d = 3$); R_p – радиус частицы наполнителя; D – фрактальная размерность частиц наполнителя.

Для $d = 3$ в работе [10] получено $D = 1,7$. Однако, когда в качестве наполнителя (как в нашем случае) используются частицы меди, полученные разбавлением порошка меди в электролитическом водном растворе (copper deposited electrolytically from aqueous solution), вышеприведенные значения фрактальной размерности D становятся неприемлемыми. Значения D в этом случае оцениваются экспериментально как [8]

$$D = 2,43 \pm 0,03, \quad (5)$$

а для величины a установлено соотношение

$$1/a \propto V - (0,23V), \quad (6)$$

где V – напряжение в электролите.

Из (1) и (2) находим

$$l_{мф} = \frac{D_{ag}}{2} \left\{ 1 - \varphi_n^{-1/3} \left[\frac{1}{11} \left(\frac{E_{нк}}{E_M} - 1 \right) \right]^{-1/1,7} \right\}. \quad (7)$$

Из (2) следует, что эффект усиления $E_{нк} / E_M$ полимерных композитов тем сильнее, чем большую долю занимают межфазные области, являющиеся армирующим элементом, усиливающим упругость композита.

Для теоретической оценки величины $l_{мф}$ в рамках фрактального описания используются два независимых подхода [11]. Первый подход рассматривает межфазный слой в полимерных композитах как результат взаимодействия двух фракталов – полимерной матрицы и поверхности наполнителя [12, 13]. В этом случае существует единственный линейный масштаб l , определяющий расстояние взаимопроникновения этих фракталов [14]. Указанное взаимодействие сводится к описанию внедрения наполнителя в полимерную матрицу, и тогда $l = l_{мф}$ (в предположении, что значение модуля упругости наполнителя значительно выше, чем у полимерной матрицы). В этом случае можно записать [13]

$$l_{мф} \approx a \left(\frac{R_p}{a} \right)^{2(d-d_n)} \quad (8)$$

где a – минимальный линейный масштаб, на котором возможно проявление фрактального поведения (для полимеров он принимается [15] равным длине статистического сегмента макромолекулы полимерной матрицы l_{st}); R_p – радиус частиц [16]; d – размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (в нашем случае $d = 3$); d_n – фрактальная размерность поверхности агрегата частиц нанонаполнителя.

Величина l_{ct} определяется согласно [17] как

$$l_{ct} = l_0 \cdot C_\infty. \quad (9)$$

Здесь l_0 – длина скелетной связи цепи (для бутадиевстирольного каучука (БСК) $l_0 = 0,154$ нм [18]; C_∞ – характеристическое отношение, которое является показателем статистической гибкости полимерной цепи [19] и определяется согласно [20] из соотношения

$$T_c = 129 \left(\frac{S}{C_\infty} \right)^{1/2}, \quad K. \quad (10)$$

Здесь T_c – температура стеклования полимерной матрицы (для БСК $T_c = 217$ К); S – площадь поперечного сечения макромолекулы (моделируя макромолекулу как цилиндр, для БСК получим $S = 0,355$ нм²). Из (10) при указанных выше значениях T_c и S для БСК получим C_∞ , а из (10) $l_{ct} = 1,932$ нм.

Как указано в [10], эпоксидные полимеры (ЭП) являются типичными представителями стеклообразных сетчатых полимеров. Для исследуемого эпоксидного полимера ЭД-20 длина скелетной связи цепи $l_0 = 1,25$ А [21]. Длина скелетной связи цепи в смеси ЭД-20+БСК вычисляется как

$$l_0 = (1 - \phi^{БСК}) l_0^{ЭД-20} + \phi^{БСК} \cdot l_0^{БСК},$$

где $\phi^{БСК}$ – объемная доля БСК в смеси.

Величина C_∞ характеризует статистическую гибкость полимерной цепи и степень компактности макромолекулярного клубка [19]. Для расчета характеристического отношения C_∞ можно также пользоваться формулой [15]

$$C_\infty = \frac{2d_f}{d(d-1)(d-d_f)} + \frac{4}{3}, \quad (11)$$

где d_f – фрактальная размерность структуры нанокompозита, определяемая согласно уравнению

$$d_f = (d-1)(1+\nu), \quad (12)$$

где ν – коэффициент Пуассона, оцениваемый по результатам механических испытаний с помощью уравнения [22]

$$\frac{\sigma_y}{E_{нк}} = \frac{1-2\nu}{6(1+\nu)}, \quad (13)$$

где σ_y – предел текучести нанокомпозита; $E_{нк}$ – модуль упругости нанокомпозита. В случае сетчатых эпоксиполимеров расхождение между экспериментальными и рассчитанными по формуле (13) значениями ν при 293 К не превышает 7 % [10].

Оценив модуль сдвига согласно известным уравнениям классической теории высокоэластичности [23], найдем коэффициент Пуассона по формуле

$$\nu = \nu_m (1 - \varphi_n) + \nu_n \varphi_n, \quad (14)$$

где ν_m и ν_n – коэффициенты Пуассона для матричного полимера и наполнителя соответственно.

Фрактальная размерность поверхности частиц наполнителя d_n и реальный диаметр агрегата частиц наполнителя D_{ag} были определены нами в работе [24].

Второй способ оценки величины $l_{мф}$ [25] базируется на комбинации двух следующих выражений:

$$\varphi_{мф} = (d_n - 2) \varphi_n, \quad (15)$$

$$\varphi_{мф} = \varphi_n \left[\left(\frac{R_p + l_{мф}^{теор}}{R_p} \right)^3 - 1 \right], \quad (16)$$

где $\varphi_{мф}$ и φ_n – относительные объемные доли межфазных областей и нанонаполнителя. Используя (15) и (16), получим

$$l_{мф} = R_p \left[(d_n - 1)^{1/3} - 1 \right]. \quad (17)$$

Для агрегированного наполнителя формулы (15) и (16) заменяются на

$$\varphi_{мф} = (d_n - 2) \varphi_n, \quad (18)$$

и

$$\varphi_{мф} = \varphi_n \left(\frac{D_{ag} / 2 + l_{мф}^{теор}}{D_{ag} / 2} \right)^3 - 1. \quad (19)$$

Из (18) и (19) получим

$$l_{мф}^{теор} = \frac{D_{ag}}{2} \left[(d_n - 1)^{1/3} - 1 \right], \quad (20)$$

(формула (20) совпадает с формулой (17) с заменой R_p на $D_{ag} / 2$).

Фрактальную размерность каркаса частиц наполнителя $D_{нф}$ теоретически можно определить из выражения [22]

$$\varphi_{мф} = \frac{D_{нф} + 2,55d_n - 7,10}{4,18}, \quad (21)$$

где $\varphi_{мф}$ определяется из (18).

2. Описание сшитых полимеров с использованием кластерной модели структуры аморфного состояния полимеров

При рассмотрении исследуемого нами металлополимерного композиционного материала (МПКМ) с полимерной матрицей в виде смеси: эпоксидная смола (ЭД-20)+бутадиен-стирольный каучук (БСК) и наполнитель наномедь, оказывается, что используемая смесь полимеров получается путем сшивания двух полимеров: ЭД-20 и БСК. В качестве сшивающего агента, как и в случае построения сетчатого полимера сшиванием двух эпоксидных полимеров [10], применим раствор 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметан. Отношение сшивающего агента к реакционноспособным группам полимеров (ЭД-20 и БСК) $K_{ст}$ будем варьировать в пределах 0,50–1,50. Состояние полученного в результате сетчатого полимера обычно считается близким к аморфному.

В последнее время предложено рассматривать кластерную структуру аморфного состояния полимеров как естественный нанокомпозит [26, 27]. Для описания особенностей его строения в работе [27] используется кластерная модель структуры аморфного состояния полимеров, которая предполагает, что указанная структура состоит из областей локального порядка (кластеров), погруженных в рыхлоупакованную матрицу, в которой сконцентрирован весь свободный объем полимера. В свою очередь, кластеры состоят из нескольких коллинеарных статистических сегментов разных макромолекул, т.е. являются аморфным аналогом кристаллитов с вытянутыми цепями. Таким образом, под «кластером» здесь понимается узел таких зацеплений, проявляющихся в стеклообразном состоянии полимеров наряду с традиционными макромолекулярными «захлестами», которые по своему строению аналогичны кристаллитам с вытянутыми цепями (КВЦ) и имеют достаточно большую функциональность F (под функциональностью узла понимается число выходящих из него цепей) [10]. Согласно введенному определению, кластеры являются истинными наночастицами (нанокластерами) и играют роль нанонаполнителя, а рыхлоупакованная матрица – роль матрицы нанокомпозита. Размерный эффект нанокластеров идентичен указанному эффекту дисперсного нанонаполнителя в полимерных искусственных нанокомпозитах, а именно: уменьшение размеров и нанокластеров и дисперсных наночастиц приводит к резкому повышению степени усиления (модуля упругости) нанокомпозита. В связи с этим возникает вопрос: как введение дисперсного нанонаполнителя влияет на размер нанокластеров и как вариация последнего влияет на величину модуля упругости нанокомпозита?

Для ответа на этот вопрос оценим количество статистических сегментов в одном нанокластере $n_{кл}$. Последовательность расчета $n_{кл}$ включает следующие стадии [4]. Сначала рассчитывается фрактальная раз-

мерность структуры естественного нанокompозита d_f согласно уравнению (12), а затем определяется относительная доля плотноупакованных сегментов в нанокластерах $\varphi_{кл}$ с помощью соотношения [15]

$$d_f = 1,5(d-1) - 3,22(d-1)10^{-10} \left(\frac{\varphi_{кл}}{S \cdot C_\infty} \right)^{1/2}, \quad (22)$$

которое для наиболее часто используемого случая $d = 3$ приводится к виду

$$d_f = 3 - 6,44 \cdot 10^{-10} \left(\frac{\varphi_{кл}}{S \cdot C_\infty} \right)^{1/2}, \quad (23)$$

где характеристическое отношение C_∞ оценено согласно уравнению (11), а S – площадь поперечного сечения макромолекулы полимера, принимаемая равной $S = 0,337 \text{ нм}^2$ (среднее из значений для эпоксидного полимера $S = 0,320 \text{ нм}^2$ [28] и значения для бутадиенстирольного каучука $S = 0,355 \text{ нм}^2$ [12]). Температура стеклования T_c определяется следующим образом [10]:

$$T_c = 129(S / C_\infty)^{1/2}, \text{ К.} \quad (24)$$

Величина $\varphi_{кл}$ является параметром локального (ближнего) порядка и связана с T_c соотношением

$$\varphi_{кл}; 0,03(T_c - T)^{0,55}, \quad (25)$$

где T – температура испытания [27].

Плотность кластерной сетки макромолекулярных зацеплений $v_{кл}$ (так как в кластерной модели [26] нанокластеры рассматриваются как узлы кластерной сетки зацеплений) можно рассчитать следующим образом [15]:

$$v_{кл} = \frac{\varphi_{кл}}{C_\infty l_0 S}, \quad (26)$$

где l_0 – длина скелетной связи основной цепи, принимаемая равной $0,139 \text{ нм}$ (среднему из значений для ЭД $l_0 = 0,125 \text{ нм}$ [21] и для БСК $l_0 = 0,154 \text{ нм}$ [18]).

Поскольку в кластерной модели [26] нанокластер рассматривается как аморфный аналог кристаллита с вытянутыми цепями, то число входящих в него статических сегментов $n_{кл}$ можно определить следующим образом [21]:

$$n_{кл} = \frac{F}{2}, \quad (27)$$

где F – функциональность нанокластера, под которой понимается число выходящих из него цепей. Величина F определяется согласно уравнению [21]

$$F = \frac{4M_c}{M_{кл}}, \quad (28)$$

где $M_{кл}$ – молекулярная масса участка цепи между кластерами, оцениваемая следующим образом [21]:

$$M_{кл} = \frac{\rho N_A}{v_{кл}}, \quad (29)$$

N_A – число Авогадро; ρ – плотность полимера, примерно равная 1250 кг/м^3 ; M_c – среднестатистическая молекулярная масса участка цепи между узлами химической сшивки, которая определяется по данным термомеханического анализа (ТМА) [29].

Размерность нанокластеров $d_f^{кл}$ в естественном нанокompозите в силу их достаточно плотной упаковки принято считать равной максимальной размерности для реальных твердых тел: $d_f^{кл} = 2,25$ [30]. Размерность рыхлоупакованной матрицы $d_f^{р.м}$ можно определить с помощью правила смесей [31]:

$$d_f^M = d_f^{кл} \cdot \varphi_{кл} + d_f^{р.м} (1 - \varphi_{кл}), \quad (30)$$

где d_f^M – фрактальная размерность поверхности полимера (естественного нанокompозита), определяемая формулой (13).

Для естественного композита (полимерной матрицы) модуль упругости E_n описывается следующим эмпирическим уравнением:

$$E_n = 21 \left(\frac{v_{кл} \cdot \varphi_{кл}}{n_{кл}} \right), \text{ ГПа.} \quad (31)$$

Из уравнения (31) следует, что величина E_n и, следовательно, степень усиления полимера $E_n / E_{р.м}$ является функцией его структурных характеристик $v_{кл}$, $\varphi_{кл}$ и $n_{кл}$. Поскольку первые две из них являются функцией температуры испытаний, то наиболее подходящим в практических целях параметром регулирования является величина $n_{кл}$. С уменьшением $n_{кл}$ увеличивается E_n .

Радиус нанокластера $r_{кл}$ определяется согласно уравнению

$$r_{кл} = \left(\frac{FS}{2\pi\eta} \right)^{1/2}, \quad (32)$$

где F – функциональность кластера (число выходящих из него цепей); S – площадь поперечного сечения макромолекулы; η – коэффициент упаковки, равный $0,868$ и $0,74$ в случае плотной упаковки и упаковки монодисперсными кругами соответственно. С учетом (27) уравнение (32) запишется в виде

$$r_{кл} = \left(\frac{n_{кл} \cdot S}{\pi\eta} \right)^{1/2}, \quad (33)$$

Отсюда следует, что уменьшение $r_{кл}$ влечет за собой уменьшение $n_{кл}$ и, как было указано выше, увеличение E_n .

Для БСК в [2] получена оценка плотности химической сшивки $\nu_c = 1,52 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-3}$, что соответствует молекулярной массе между узлами сшивки $M_c = 4400 \text{ г/моль}$. Это значение соответствует известным данным ($M_c \approx 5000 \text{ г/моль}$) для БСК [32].

Наряду с радиусом кластера $r_{кл}$ вводится расстояние между кластерами, которое оценивается с помощью следующий простой формулы [33]:

$$R_{кл} = 18 \left(\frac{2\nu_{кл}}{F} \right)^{-1/3}, \text{ нм} \quad (34)$$

Для сетчатых полимеров справедливо соотношение, аналогичное соотношению для линейных полимеров [18]:

$$R_{кл} ; 5G_{\infty}, \text{ нм}. \quad (35)$$

Приравняв правые части равенств (33) и (34), с учетом соотношения (26), получим следующее выражение для величины F :

$$F ; 43 \frac{\nu_{кл}}{l_0 \cdot S} C_{\infty}^2, \quad (36)$$

где l_0 и S измеряются в нм и нм² соответственно.

Отметим, что при неполном погружении кластера в рыхлоупакованную матрицу их объемные доли в естественном нанокompозите $\phi_{кл}$ и $\phi_{р.м}$ удовлетворяют равенству

$$\phi_{кл} + \phi_{р.м} = 1. \quad (37)$$

Для расчета относительной объемной доли межфазной области между рыхлоупакованной матрицей и нанокластером используется следующая формула [10] (ср. с формулой (21)):

$$\phi_{мф} = \frac{D_{пр} + 2,55d_n - 7,10}{4,18}, \quad (38)$$

где $D_{пр}$ – размерность пространства (аналога решетки в компьютерном моделировании), в котором формируется нанокластерная структура полимера; d_n – фрактальная размерность поверхности нанокластеров.

В отличие от наночастиц неорганических наполнителей, нанокластеры в полимерах являются поверхностными фракталами. Нижняя граница фракталов размерности нанокластеров $d_n = 2,55$ указывает, что упаковка нанокластеров менее плотная по сравнению с идеальной, для которой ожидается $d_n = 2,0$.

Формирование нанокластерной структуры происходит ниже температуры стеклования полимера [34] при

отверждении смеси олигомерсшивающий агент, т.е. в качестве $D_{пр}$ может рассматриваться размерность структуры рыхлоупакованной матрицы $d_f^{р.м}$. Эту размерность можно определить по правилу смесей (30), где $d_f^{кл}$ – размерность кластера, которая в силу их плотной упаковки с $d_n \geq 2,55$ принимается равной максимальной размерности для реальных твердых тел, а именно $d_f^{кл} = 2,95$.

Таким образом, при расчете $\phi_{мф}$ по формуле (38) можно полагать, что $d_n = 2,55$ и $D_{пр}$ определяются по формуле

$$D_{пр} = \frac{d_f - 2,95\phi_{кл}}{1 - \phi_{кл}}. \quad (39)$$

Из (37) следует, что

$$\phi_{р.м} = 1 - \phi_{кл}. \quad (40)$$

На рисунке приведено сравнение зависимостей от температуры T относительных долей рыхлоупакованной матрицы $\phi_{р.м}$ и межфазной области $\phi_{мф}$ для рассматриваемого сшитого полимера, рассчитанных по формулам (40) и (37), (39) соответственно.

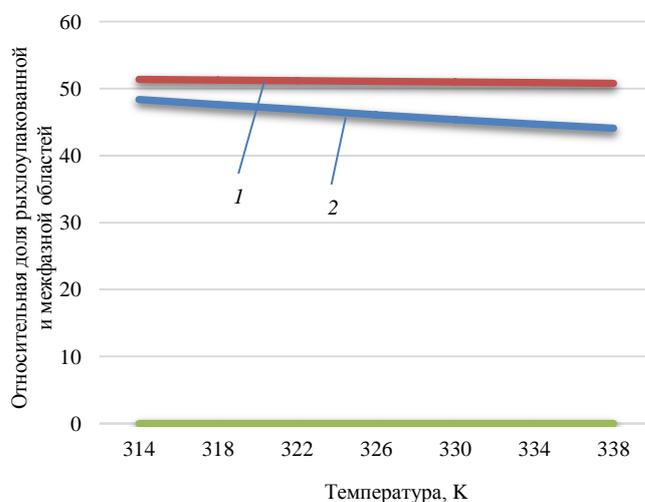


Рис. Зависимости относительных долей рыхлоупакованной матрицы $\phi_{р.м}$ (линия 1) и межфазной области (линия 2) от температуры T для исследуемого сшитого полимера

Fig. Dependences of the relative fractions of the loose-packed matrix (line 1) and the interfacial region (line 2) on the temperature for the cross-linked polymer under study

Из рисунка можно видеть, что между величинами $\phi_{р.м}$ и $\phi_{мф}$ имеется хорошее соответствие.

Это означает, что в естественном композите, которым является полимерный материал, сшитый из ЭД-20 и БСК, нет межфазных областей, структурно отличаю-

щихся от рыхлоупакованной матрицы (естественного нанокompозита). Следовательно, сшитый полимер можно рассматривать как специфический нанокompозит, который состоит из двух структурных компонентов: нанонаполнителя (нанокластеры) и рыхлоупакованной матрицы полимера, при этом нанонаполнитель (нанокластеры) погружен в рыхлоупакованную матрицу структуры сетчатого полимера.

Заключение

Межфазные явления в полимерных композиционных материалах (ПКМ) играют определяющую роль в формировании этих многофазных материалов. Структура и свойства межфазных областей в них определяются структурой как поверхности наполнителя, так

Библиографический список

1. Смирнов В.А., Королев Е.В., Альбакасов Н.И. Размерные эффекты и топологические особенности наномодифицированных композитов // Нанотехнологии в строительстве. – 2011. – № 4. – С. 17–27.
2. Макитаев А.К., Козлов Г.В., Заиков Г.Е. Полимерные нанокompозиты: многообразие структурных форм и приложений. – М.: Наука, 2009. – 278 с.
3. Слоевая структура межфазных областей в полимерных композитах и нанокompозитах / Г.В. Козлов, Ю.Г. Яновский, Х.Ш. Яхьяева, Г.М. Магомедов // Нанотехнологии в строительстве. – 2012. – № 4. – С. 28–34.
4. Козлов Г.В. Структура и свойства дисперсно-наполненных полимерных нанокompозитов // Успехи физической наук. – 2015. – Т. 185, № 1. – С. 35–64.
5. Kozlov G.V., Yanovskii Yu.G., Zaikov G.E. The experimental and theoretical estimation of interfacial layer thickness in elastomeric nanocomposites // Book of Abstracts of 11-th Intern. Conf. of Frontiers and Advanced Materials. – Pretoria, South Africa, 2011. – P. 162.
6. A nanofiller particles aggregation in elastometric nanocomposites: the irreversible aggregation model / G.V. Kozlov, Yu.G. Yanovskii, S. Kubeca, G.E. Zaikov // Przetworstwo Tworzyw. – 2011. – No. 5. – P. 413–416.
7. Study of the interlayer expansion mechanism and thermal-mechanical properties of surface-initiated epoxy nanocomposites / J.S. Chen, M.D. Poliks, C.K. Ober, Y. Zhang, U. Wiesner, E. Gianelis // Polymer. – 2002. – Vol. 43. – No. 19. – P. 4895.
8. Brady K.M., Ball R.C. Fractal growth of copper electrodeposits // Nature. – 17 May 1984. – Vol. 309. – P. 225–229.
9. Meakin P. Diffusion-controlled cluster formation in 2-3 dimensional space // Phys. Rev. A. – 1983. – Vol. 27 (3). – P. 1495–1507.
10. Магомедов Г.М., Козлов Г.В. Синтез, структура и свойства сетчатых полимеров и нанокompозитов на их основе: моногр. – М.: Академия естествознания, 2010. – 464 с.
11. Яновский Ю.Г., Козлов Г.В., Карнет Ю.Н. Фрактальное описание значимых наноэффектов в среде полимерных композитов с наноразмерными наполнителями. Агрегация, межфазные взаимодействия, усиление // Физическая мезомеханика. – 2012. – Т. 15, № 6. – С. 21–34.
12. Козлов Г.В., Яновский Ю.Г., Липатов Ю.С. Фрактальный анализ структуры и свойств межфазных слоев в дис-

персно-наполненных полимерных композитах // Механика композитных материалов и конструкций. – 2001. – Т. 8, № 1. – С. 111–149.

и полимерной матрицы. Особое значение межфазные области приобретают с учетом факта, что они являются таким же армирующим элементом структуры композитов (нанокompозитов), как и собственно наполнитель.

Эффект усиления (повышение модуля упругости) полимерного композита тем сильнее, чем большую долю занимают межфазные области, являющиеся армирующим элементом. В процессе усиления межфазные области играют такую же роль, как и собственно наполнитель.

В работе показано, что в естественном композите, которым является полимерный материал, сшитый из ЭД-20 и БСК, нет межфазных областей, структурно отличающихся от рыхлоупакованной матрицы (естественного нанокompозита).

13. Козлов Г.В., Буря А.И., Липатов Ю.С. Фрактальная модель усиления эластомерных нанокompозитов // Механика композитных материалов. – 2006. – Т. 42, № 6. – С. 791–802.
14. Hentschel H.G.E., Deutch L.V. Flory-type approximation for the fractal dimension of cluster-cluster aggregates // Phys. Rev. A. – 1984. – Vol. 29. – No. 3. – P. 1609–1611.
15. Козлов Г.В., Овчаренко Е.И., Микитаев А.К. Структуры аморфного состояния полимеров. – М.: Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2009. – 392 с.
16. Яновский Ю.Г., Козлов Г.В. Структура и свойства межфазных слоев дисперсно-наполненных композитов с эластомерной матрицей // Новые полимерные композиционные материалы: материалы VII Междунар. науч.-практ. конф. – Нальчик, 2011. – С. 189–194.
17. Wu S.J. Chain structure and entanglement // Polymer Sci. B. – 1989. – Vol. 27. – P. 723.
18. Aharoni S.V. On entanglements of flexible and rod like polymers // Macromolecules. – 1983. – Vol. 16. – No. 9. – P. 1722–1728.
19. Будтов В.П. Физическая химия растворов полимеров. – СПб.: Химия, 1992. – 384 с.
20. Микитаев А.К., Яновский Ю.Г., Козлов Г.В. Описание механических свойств дисперсно-наполненных наноструктурированных полимерных композитов в рамках фрактального анализа // Физическая мезомеханика. – 2014. – Т. 17, № 6. – С. 71–79.
21. Kozlov G.V., Zaikov G.E. Structure of the Polymer Amorphous State. – Leiden-Boston, Brill Academic Publishers, 2004. – 465 p.
22. Козлов Г.В., Сандитов Д.С. Ангармонические эффекты и физико-механические свойства полимеров. – Новосибирск: Наука, 1994.
23. Шустов Г.Ф., Афаунова З.И., Козлов Г.В. // Вестник КБТУ. Сер. Хим. наука, 1999.
24. Дышин О.А., Габибов И.А., Рустамова К.Б. Свойства структуры дисперсно-наполненных металлополимерных композитов // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Механика. – 2018. – № 2. – С. 24–31. DOI: 10.15593/perm. mech./2018.2.03

25. Козлов Г.В., Яновский Ю.Г., Карнет Ю.Н. Структура и свойства дисперсно-наполненных полимерных композитов: фрактальный анализ. – М.: Альянс-трансатом, 2008. – 363 с.

26. Козлов Г.В., Новиков В.У. Кластерная модель аморфного состояния полимеров // Успехи физических наук. – 2001. – Т. 171, № 7. – С. 717–764.

27. Башоров М.Т., Козлов Г.В., Микитаев А.К. Наноструктуры и свойства аморфных стеклообразных полимеров. – М.: Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2010.

28. Бартенев Г.М., Зеленец Ю.В. Физика и механика полимеров. – М.: Высш. шк., 1983. – 391 с.

29. Application of cluster model for the description of epoxy polymer structure and properties / G.V. Kozlov, V.A. Bloshenko, V.M. Varyukhin, Yu.S. Lipatov // Polymer. – 1999. – Vol. 40. – No. 4. – P. 1045–1051.

References

1. Smirnov V.A., Korolev E.V., Al'bakasov N.I. Razmernye ehffekty i topologicheskie osobennosti nanomodificirovannykh kompozitov [Size effects and topological features of nanomodified composites]. *Nanotekhnologii v stroitel'stve*, 2011, no. 4, pp.17-27.

2. Makitaev A.K., Kozlov G.V., Zaikov G.E. Polimernye nanokompozity: mnogoobrazie strukturnykh form i prilozhenij [Polymer nanocomposites: a variety of structural forms and applications]. *Moscow, Nauka*, 2009, 278 p.

3. Kozlov G.V., Yanovskij Yu.G., Yanayaeva H.Sh., Magomedov G.M. Sloevaya struktura mezhfaznykh oblastej v polimernykh kompozitakh i nanokompozitakh [Layer structure of interfacial regions in polymer composites and nanocomposites]. *Nanotekhnologii v stroitel'stve*, 2012, no. 4, pp. 28-34.

4. Kozlov G.V. Struktura i svoystva dispersno-napolnennykh polimernykh nanokompozitov [Structure and properties of dispersed polymer nanocomposites]. *Uspekhi fizicheskikh nauk*, 2015, vol. 185, no. 1, pp. 35-64.

5. Kozlov G.V., Yanovskii Yu.G., Zaikov G.E. The experimental and theoretical estimation of interfacial layer thickness in elastomeric nanocomposites [Interfacial layer thickness in elastomeric nanocomposites]. *Book of Abstracts of 11-th Intern. Conf. of Frontiers and Advanced Materials. Pretoria, South Africa*, 2011, 162 p.

6. Kozlov G.V., Yanovskii Yu.G., Kubeca S., Zaikov G.E. A nanofiller particles aggregation in elastometric nanocomposites: the irreversible aggregation model. [A nanofiller particles aggregation in elastometric nanocomposites: the irreversible aggregation mode]. *Przetworstwo Tworzyw*, 2011, no. 5, pp.413-416.

7. Chen J.S., Poliks M.D., Ober C.K., Zhang Y., Wiesner U., Giannelis E. Study of the interlayer expansion mechanism and thermal-mechanical properties of surface-initiated epoxy nanocomposites. *Polymer*, 2002, vol. 43, no. 19, pp. 4895.

8. Brady K.M., and Ball R.C. Fractal growth of copper electrodeposits. *Nature*, 1983, vol.309, pp. 225-229.

9. Meakin P. Diffusion-controlled cluster formation in 2-3 dimensional space. *Phys. Rev. A*, 1983, vol. 27 (3), pp. 1495-1507.

10. Magomedov G.M., Kozlov G.V. Sintez, struktura i svoystva setchatykh polimerov i nanokompozitov na ih osnove [Synthesis, structure and properties of network polymers and nanocomposites based on them]. *Moscow, Akademiya Estestvoznaniya*, 2010, 464 p.

11. Yanovskij YU.G., Kozlov G.V., Karnet YU.N. Fraktal'noe opisanie znachimykh nanoehffektov v srede polimernykh kompozitov s nanorazmernymi napolnitel'mi. [Agregaciya, mezhfaznye vzaimodejstviya, usilenie. [Fractal description of sig-

30. Баланкин А.С. Синергетика деформируемого тела. – М.: Изд-во Минобороны СССР, 1991. – 404 с.

31. Башоров М.Т., Козлов Г.В., Микитаев А.К. Формирование структуры естественных нанокмозитов фрактальный анализ // Обзорение прикладной и промышленной математики. – 2009. – Т. 16, № 3. – С. 502–503.

32. Edwards D.C. Polymer-Filler Interactions in Rubber Reinforcement // Mater. Sci. – 1990. – Vol. 25. – No. 2. – P. 4175–4185.

33. Новиков В.У., Козлов Г.В. Структура и свойства полимеров в рамках фрактального подхода // Успехи химии. – 2000. – Т. 69, № 6. – С. 572–600.

34. Белошенко В.А., Козлов Г.В., Липатов Ю.С. Механизм стеклования сетчатых полимеров // Физика твердого тела. – 1994. – Т. 36, № 10. – С. 2903–2906.

nificant nanoeffects in the medium of polymer composites with nanoscale fillers]. *Fizicheskaya mezomekhanika*, 2012, vol.15, no. 6, pp.21-34.

12. Kozlov G.V., YAnovskij YU.G., Lipatov YU.S. Fraktal'nyj analiz struktury i svoystv mezhfaznykh sloev v dispersno-napolnennykh polimernykh kompozitakh [Fractal analysis of the structure and properties of interfacial layers in dispersed-filled polymer composites]. *Mekhanika kompozitnykh materialov i konstrukcij*, 2001, vol. 8, no. 1, pp. 111-149.

13. Kozlov G.V., Burya A.I., Lipatov YU.S. Fraktal'naya model' usileniya ehlastomernykh nanokompozitov. [Fractal model of amplification of elastomeric nanocomposites.]. *Mekhanika kompozitnykh materialov*, 2006, vol.42, no. 6, pp. 791-802.

14. Hentschel H.G.E., Deutch L.V. Florgy-type approximation for the fractal dimension of cluster-cluster aggregates. *Phys. Rev. A*, 1984, vol. 29, no. 3, pp.1609-1611.

15. Kozlov G.V., Ovcharenko E.I., Mikitaev A.K. Struktury amorfnoego sostoyaniya polimerov. [Structures of the amorphous state of polymers]. *Moscow, Izd-vo RHTU im.D.I.Mendeleeva*, 2009, 392 p.

16. Yanovskij YU.G., Kozlov G.V. Struktura i svoystva mezhfaznykh sloev dispersno-napolnennykh kompozitov s ehlastomernoju matricuju [Structure and properties of interfacial layers of dispersion-filled composites with an elastomeric matrix]. *Materialy VII Mezhdunar. nauchno-praktich. konferencii «Novye polimernye kompozicionnye materialy. – Nal'chik: KBTU*, 2011, pp.189-194.

17. Wu S.J. Chain structure and entanglement. *Polymer Sci.B.*, 1989, 27, 723.

18. Aharoni S.V. On entanglements of flexible and rod like polymers. *Macromolecules*, 1983, vol. 16, no. 9, p.1722-1728.

19. Budtov V.P. Fizicheskaya himiya rastvorov polimerov. Budtov V.P. Physical chemistry of polymer solutions. [Physical chemistry of polymer solutions.] *Saint Petersburg, Himiya*, 1992, 384 p.

20. Mikitaev A.K., YAnovskij YU.G., Kozlov G.V. Opisanie mekhanicheskikh svoystv dispersno-napolnennykh nanostrukturirovannykh polimernykh kompozitov v ramkah fraktal'nogo analiza [Description of the mechanical properties of dispersed-filled nanostructured half-dimensional composites in the framework of fractal analysis]. *Fizicheskaya mezomekhanika*, 2014, vol. 17, no. 6, pp.71-79.

21. Kozlov G.V., Zaikov G.E. Structure of the Polymer Amorphous State. *Leiden-Boston, Brill Academic Publishers*, 2004, 465 p.

22. Kozlov G.V., Sanditov D.S. Angarmonicheskie effekty i fiziko-mekhanicheskie svojstva polimerov. [Anharmonic effects and physico-mechanical properties of polymers]. *Novosibirsk, Nauka*, 1994.
23. Shustov G.F., Afaunova Z.I., Kozlov G.V. *Vestnik KBTU. Ser. Him.nauka*, 1999.
24. Dyshin O.A., Habibov I.A., Rustamova K.B. Formation of the properties of the structure of disperse-filled polymer composites. *PNRPU Mechanics Bulletin*, 2018, no. 2, pp. 24-31. DOI: 10.15593/perm.mech/2018.2.03
25. Kozlov G.V., Yanovskij Yu.G., Karnet YU.N. Struktura i svojstva dispersno-napolnennykh polimernykh kompozitov: fraktal'nyj analiz. [Structure and properties of dispersed-filled polymer composites: fractal analysis]. *Moscow, Al'yanstransatom*, 2008, 363 p.
26. Kozlov G.V., Novikov V.U. Klasternaya model' amorfnoho sostoyaniya polimerov [Cluster model of the amorphous state of polymers]. *Uspekhi fizicheskikh nauk*, 2001, vol. 171, no. 7, pp.717-764.
27. Bashorov M.T., Kozlov G.V., Mikitaev A.K. Nanostrukturny i svojstva amorfnykh stekloobraznykh polimerov. [Nanostructures and properties of amorphous glassy polymers]. *Izdatelstvo RHTU im. D.I.Mendeleeva*, 2010.
28. Bartenov G.M., Zelenev YU.V. Fizika i mekhanika polimerov. [Physics and mechanics of polymers], *Moscow, Vysshaya shkola*, 1983, 391 p.
29. Kozlov G.V., Bloschenko V.A., Varyukhin V.M., Lipatov Yu.S. Application of cluster model for the description of epoxy polymer structure and properties. *Polymer*. 1999, vol. 40, no. 4. pp.1045-1051.
30. Balankin A.S. Sinergetika deformiruемого tela [Synergistic deformable body] *Moscow, Izdatelstvo Minoborony SSSR*, 1991, 404 p.
31. Bashorov M.T. Kozlov G.V. Mikitaev A.K. Formirovanie struktury estestvennykh nanokompozitov fraktalnyi analiz [Formation of the structure of natural nanocomposites: fractal analysis]. *Obozrenie prikladnoi i promyshlennoi matematiki*, 2009. Vol. 16, no. 3, pp. 502
32. Edwards, D.C., Polymer-Filler Interactions in Rubber Reinforcement. *J. Mater. Sci.*, 1990, vol. 25, no. 12, pp. 4175-4185.
33. Novikov V.U., Kozlov G.V. Struktura i svojstva polimerov v ramkah fraktal'nogo podhoda. [The structure and properties of polymers in the framework of the fractal approach]. *Uspekhi himii*, 2000, vol. 69, no. 6, pp. 572-600.
34. Beloshenko V.A., Kozlov G.V., Lipatov Iu.S. Mekhanizm steklovaniia setchatykh polimerov [The mechanism of glass transition mesh polymers]. *Fizika tverdogo tela*, 1994, vol. 36, no. 10, pp. 2903-2906.