



ВЕСТНИК ПНИПУ. МЕХАНИКА

№ 2, 2018

PNRPU MECHANICS BULLETIN

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



DOI: 10.15593/perm.mech/2018.2.03

УДК 678.5.066

СВОЙСТВА СТРУКТУРЫ ДИСПЕРСНО-НАПОЛНЕННЫХ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

О.А. Дышин, И.А. Габибов, К.Б. Рустамова

Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности,
Баку, Республика Азербайджан

О СТАТЬЕ

Получена: 10 апреля 2018 г.

Принята: 19 июня 2018 г.

Опубликована: 29 июня 2018 г.

Ключевые слова:

мультифракталы, фрактальный анализ, наполненный полимер, агрегация частиц, нанонаполнитель, металлополимерные композиты, скейлинговое соотношение, фрактальный каркас, эпоксидная смола, бутадиен-стирольный каучук, размерность Хаусдорфа, обобщенная размерность Реньи, фрактальная размерность агрегата частиц, фрактальная размерность поверхности.

АННОТАЦИЯ

В работе исследовано влияние структуры на свойства металлополимерного композита, состоящего из полимерной матрицы в виде эпоксидной смолы (ЭД-20) с бутадиен-стирольным каучуком (БСК), дисперсно-наполненной частицами наномеди. В рамках фрактального анализа рассчитан реальный диаметр агрегатов исходных частиц наполнителя при различных степенях концентрации и размерах частиц наполнения и для разных составов полимерной матрицы. При этом существенно использована концепция структуры полимерного композита как совокупности двух фракталов (мультифракталов), позволяющая определить характер изменения пластичности полимерной матрицы и одновременно выявить основные факторы, влияющие на степень возмущения её структуры. С использованием методов фрактального анализа исследовано влияние факторов на величину фрактальной размерности поверхности агрегатов исходных частиц наполнителя и на характер ее зависимости как от степени агрегации, так и от фрактальной размерности каркаса агрегата частиц. Предложенный подход позволяет предсказать конечные параметры агрегатов наночастиц как функцию размера исходных частиц, их концентрации и химических свойств поверхности полимерной матрицы.

С использованием скейлингового характера распределения размеров клубков полимерных макромолекул показано, что при наполнении полимерных композитов дисперсными микро- и наноразмерными частицами агрегаты этих частиц образуют фрактальный каркас, являющийся аналогом фрактальной решетки. Определенная в рамках кластерной модели степень локального порядка структуры осуществляет контроль важнейших свойств полимерной матрицы и в целом всего композита.

При уменьшении размеров частиц полимера и металла происходит существенное изменение практически всех физических и химических свойств как исходных компонентов, так и полученного композита. Регулирование соотношения между полимерной матрицей и наполнителем с адаптацией условий синтеза к заданным значениям характеристик способствует широкому применению металлополимерных композитов и дает возможность создавать новые технологии конструирования материалов с требуемыми свойствами, включая снижение себестоимости получаемых из них изделий.

Использование фрактальных размерностей для характеристики структурных уравнений полимеров позволяет получить ряд количественных аналитических соотношений между ними.

© ПНИПУ

© Дышин Олег Александрович – кандидат физико-математических наук, доцент, e-mail: h.ibo@mail.ru

Габибов Ибрагим Абульфас оглы – доктор технических наук, профессор, e-mail: h.ibo@mail.ru

Рустамова Конул Бадир кызы – старший лаборант, e-mail: h.ibo@mail.ru

Oleg A. Dyshin – CSc in Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, e-mail: h.ibo@mail.ru

Ibrahim Abulfas oglu Habibov – Doctor of Technical Sciences, Professor, e-mail: h.ibo@mail.ru

Konul Badir gizi Rustamova – Senior Assistant, e-mail: h.ibo@mail.ru



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 PROPERTIES OF THE STRUCTURE OF DISPERSE-FILLED POLYMER COMPOSITES

O.A Dyshin, I.A. Habibov, K.B. Rustamova

Azerbaijan State Oil and Industry University, Baku, Azerbaijan

ARTICLE INFO

Received: 10 April 2018
Accepted: 19 June 2018
Published: 29 June 2018

Keywords:

multifractals, fractal analysis, filled polymer, particle aggregation, nanofiller, metal-polymer composites, scaling ratio, fractal framework, epoxy resin, styrene-butadiene rubber, Hausdorff dimension, generalized Renyi dimension, fractal dimension of aggregate of particles, fractal dimension of surface.

ABSTRACT

The effect of the structure on the properties of the metal-polymer composite consisting of a polymer matrix in the form of epoxy resin (ED-20) with butadiene-styrene rubber (BSK), dispersed-filled particles of nanomedium is investigated. Within the framework of the fractal analysis, the actual diameter of the aggregates of the initial filler particles is calculated for different degrees of concentration and size of the filling particles, as well as for different compositions of a polymer matrix.

At the same time, the concept of the structure of a polymer composite is used as a set of two fractals (multi-fractals), which allows one to determine the nature of the change in the plasticity of a polymer matrix and simultaneously to reveal the main factors affecting the degree of perturbation of its structure. Using the fractal analysis methods, we investigated the influence of the factors on the fractal dimension of the surface of aggregates of the initial filler particles and on the nature of its dependence on both the degree of aggregation and the fractal, the dimensionality of the aggregate frame of the particle aggregate.

The proposed approach allows to predict the final parameters of aggregates of nanoparticles as a function of the size of the initial particles, their concentration and chemical properties of the surface of the polymer matrix.

Using the scaling nature of the size distribution of coils of polymeric macromolecules, it is shown that when polymeric composites are filled with dispersed micro- and nanoscale particles, the aggregates of these particles form a fractal framework, that is analogous to a fractal lattice. The degree of local order of the structure determined in the early cluster model controls the most important properties of the polymer matrix and the composite, in general.

As the size of the polymer and metal particles decreases, substantially all physical and chemical properties of both the original components and the resulting composite material change substantially.

The adjustment of the ratio between the polymer matrix and the fillers, with the adaptation of the synthesis condition to a given characteristic value, promotes the wide use of metal-polymer composites and enables the creation of new technologies for designing materials with the required properties, including a decrease in the independence of the products obtained from them.

The use of fractal dimensions to characterize the structural equations of polymers makes it possible to obtain a number of quantitative analytical relationships between them.

© PNRPU

Введение

Нефтепромысловое оборудование (НПО) эксплуатируется в тяжелых условиях, характеризующихся значительными динамическими нагрузками, интенсивностью абразивного изнашивания и коррозией материала в агрессивных средах эксплуатации. Указанные обстоятельства приводят к резкому падению ресурса НПО, увеличению числа ремонтных работ и простоев, увеличению межремонтного периода и, следовательно, повышению себестоимости добываемой продукции.

В настоящее время существует ряд технических, технологических и материаловедческих решений, позволяющих увеличить ресурс НПО, среди которых особое место занимают нанотехнологии и использование композитных материалов [1–4].

В последние несколько десятилетий получено достаточно много классов полимерных нанокомпозитов с различными механизмами упрочнения, которые объединяет реализация этих механизмов путем введения в полимерную матрицу высокодисперсных частиц нанометровых размеров. Одна из основных особенностей таких частиц – резкое увеличение площади контакта

полимер–наполнитель по сравнению с обычно используемыми наполнителями микрометровых размеров, что обуславливает максимальный эффект упрочнения при малых содержаниях наполнителя.

Переход к наноразмерным наполнителям наряду с сокращением удельного расхода позволяет намного повысить эксплуатационные характеристики материала [5].

Сильный эффект упрочнения, реализуемый уже при малых содержаниях наноразмерных частиц наполнителя, указывает на существование сильных межфазных-межкомпонентных взаимодействий на границах раздела матрица–наполнитель. Определяющим фактором этих взаимодействий является фрактальная природа наночастиц. Полимеры имеют сложную многоуровневую структуру, включающую молекулярный, топологический и надмолекулярные уровни. Наличие разного рода параметров, характеризующих эти уровни, усложняет получение аналитических соотношений между ними. Использование фрактальных размерностей в качестве однородных параметров для характеристики структурных уровней полимеров позволяет легко и строго получить указанные соотношения [6, 7]. Фрактальность структуры полимеров обусловлена существованием

в ней областей локального порядка, исследование которых дает возможность установить ряд количественных аналитических соотношений.

В данной статье объектом исследования выбран внутрипромысловый трубопровод. Обычно для защиты трубопровода применяются различные лакокрасочные материалы, которые на сегодняшний день не в состоянии полностью решить проблему. Кроме этого, были специально выбраны уплотнительные манжеты газокompрессоров и кольца нефтепромысловых насосов.

В качестве композиционного материала для антикоррозийной защиты трубопроводов был принят композиционный материал с составом эпоксидной смолы (ЭД-20) с бутадиен-стирольным каучуком (БСК) и в качестве наполнителя – наномедь.

Для изготовления манжет и колец использовался нанокomпозиционный материал, полученный на основе фторопласта (матрица) и наполнителя-меди.

Металлополимерные композиты (МПК) относятся к числу перспективных, но малоизученных областей современного материаловедения. В основном их использование к настоящему времени ограничивалось электропроводящими композициями для нагревательных устройств.

Большие возможности для их дальнейшего развития лежат в области нанокomпозитов, так как при использовании однородных частиц полимеров и металла существенным образом изменяются почти все физические и химические свойства как исходных компонентов, так и в целом нанокomпозита. За счет увеличения межфазных взаимодействий открывается возможность воздействия на электрофизические, физико-механические и химические параметры получаемых материалов контролируемой молекулярной архитектурой [8, 9].

1. Специфические особенности структуры дисперсно-наполненных полимерных нанокomпозитов

Полимеры представляют собой длинные гибкие цепи макромолекул. Число N (степень полимеризации) может достигать значительно больших значений (для полистирола $N > 10^5$).

В разбавленном растворе неперекрывающихся клубков полимерных макромолекул в хорошем растворителе радиус инерции одного клубка R_G зависит от степени полимеризации N по скейлинговому (самоподобному) закону [10]:

$$R_G = \text{const} \cdot a \cdot N^{\nu}, \quad (1)$$

где a – эффективная длина, приходящаяся на один номер; ν близко к $3/5$.

В простых полимерах невозможно реализовать высокопрочное состояние [11]. Но оно с успехом реализуется в полимерных композитах, наполненных дисперсными наноразмерными частицами. Наполнение твердыми нанодисперсными частицами с «активной» поверхностью придает получаемым полимерным композитам ряд полезных

для эксплуатации свойств: повышает жесткость, снижает коэффициент теплового расширения, повышает сопротивляемость ползучести и вязкость разрушения, повышает диэлектрическую проницаемость и т.д. [11, 12]. В дисперсно-наполненных полимерных композитах наноразмерные частицы наполнителя с учетом вышеуказанного скейлингового соотношения формируют линейные пространственные структуры («цепочки»). В то же время при наполнении полимерных композитов дисперсными микроразмерными частицами агрегаты последних образуют фрактальный каркас (аналог фрактальной решетки) [13].

Ключевым структурным аспектом для дисперсно-наполненных полимерных нанокomпозитов является агрегация частиц нанонаполнителя. Параметр агрегации $k(r)$ частиц нанонаполнителя (r – радиус наночастиц) можно рассчитать в рамках дисперсионной теории прочностно определенным образом.

Согласно дисперсионной теории прочности, предел текучести на сдвиг любого нанокomпозита зависит от содержания наполнителя и определяется как [14]

$$\tau_{\text{нк}} = \tau'_M + \frac{G_{\text{нк}} \cdot b_B}{\lambda}, \quad (2)$$

где τ'_M – предел текучести на сдвиг полимерной матрицы; $G_{\text{нк}}$ – модуль сдвига нанокomпозита; b_B – модуль вектора Бюргера; λ – расстояние между исходными частицами нанонаполнителя в нанокomпозите.

В случае агрегации исходных частиц нанонаполнителя уравнение (2) принимает вид [14]:

$$\tau_{\text{нк}} = \tau'_M + \frac{G_{\text{нк}} \cdot b_B}{k(r)\lambda}, \quad (3)$$

где $k(r)$ – параметр агрегации, который служит показателем среднего увеличения размера агрегатов частиц нанонаполнителя.

Уравнение (3) описывает влияние агрегации исходных частиц на предел текучести нанокomпозита. Этот эффект важен как с теоретической, так и с практической точки зрения в силу известной склонности наночастиц к агрегированию, выражаемой соотношением [15]

$$k(r) = 7,5 \cdot 10^{-3} \cdot S_s, \quad (4)$$

где S_s – удельная площадь поверхности нанонаполнителя, $\text{м}^2/\text{г}$, которая определяется следующим образом [16]:

$$S_s = \frac{6}{\rho_n \cdot D_p}, \quad (5)$$

где D_p – диаметр частиц нанонаполнителя; ρ_n – плотность нанонаполнителя, определяемая по формуле

$$\rho_n = \frac{W_n}{\varphi_n}, \quad (6)$$

φ_n – объемная доля нанонаполнителя в нанокomпозите; W_n – массовое содержание нанонаполнителя.

Из уравнений (4) и (5) следует, что уменьшение размера частиц нанонаполнителя приводит к увеличению S_s , что усиливает склонность исходных частиц нанонаполнителя к агрегации. В свою очередь, расстояние между частицами нанонаполнителя в условиях их агрегации можно рассчитать следующим образом [17]:

$$\lambda = \left[\left(\frac{4\pi}{3\varphi_n} \right)^{1/3} - 2 \right] \cdot \frac{D_{ag}}{2}, \quad (7)$$

где D_{ag} – диаметр агрегата.

Число N частиц фрактального кластера радиусом R будет пропорционально величине R^D ,

$$N \sim R^D, \quad (8)$$

где D – размерность Хаусдорфа, которая была вычислена путем компьютерного моделирования Мекином [18] для трехмерного пространства, $D = 2,495 \pm 0,06$.

Кроме этой модели, которая также широко используется при моделировании фрактальных кластеров, существует другая модель – ограниченная диффузией кластерная агрегация (DLCA), которая имеет также и другое название – «кластер-кластерная агрегация» (CCA) [19, 20].

Для $d = 3$ в работе [20] 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 [21]. Плотность наполнителя ρ_n в случае агрегации вида «частица–кластер» записывается в виде

$$\rho_n = \rho_{dens} (R/a)^{D-d}, \quad (9)$$

где ρ_{dens} – плотность твердой меди; a – нижняя граница характерных размеров кластера. Для меди $\rho_{dens} = 8930 \text{ кг/м}^3$, $a = 14 \text{ нм}$. Значения D в формулах (8) и (9) оцениваются экспериментально как [21]

$$D = 2,43 \pm 0,03, \quad (10)$$

а для величины a установлено соотношение

$$1/a \propto V - (0,23V), \quad (11)$$

где V – напряжение в электролите.

В работе [22] предложено рассматривать структуру дисперсно-наполненного полимерного композита как совокупность двух фракталов (мультифракталов) наполнителя с фрактальной размерностью D_k (в обозначениях работ [18, 21] $D_k = D$) и полимерной матрицы с фрактальной размерностью d_f . Наряду с D_k вводится в рассмотрение [17] фрактальная размерность агрегата частиц наполнителя d_n , определяемая соотношением

$$S_s = 410R_p^{d_n-d}, \quad (12)$$

где S_s – удельная площадь поверхности нанонаполнителя, рассчитываемая по формуле (5); R_p – радиус частиц нанонаполнителя.

Подставляя в (5) $d = 3$ и для меди $\rho_{dens} = 8930 \text{ кг/м}^3$, $a = 14 \text{ нм}$, получим

$$S_s = \frac{6 \cdot 10^6}{8930 \left(\frac{D_p}{28} \right)^{D_k-d} D_p} \text{ м}^2/\text{г}, \quad (13)$$

где D_p – диаметр частиц наполнителя.

Из (12) и (13) находим

$$410 \left(\frac{D_p}{2} \right)^{d_n-d} = \frac{6 \cdot 10^6}{8930 \left(\frac{D_p}{28} \right)^{D_k-d} \cdot D_p}.$$

Логарифмируя последнее равенство и разрешая относительно d_n , получим

$$d_n = d + \frac{1}{\lg \left(\frac{D_p}{2} \right)} \left[6 + \lg \left(\frac{6}{8930} \right) \right] - (D_k - d)(\lg D_p - \lg 28) \lg D_p - \lg 410. \quad (14)$$

Остальные параметры, входящие в (3), определяются следующим образом. Общее соотношение между нормальным напряжением σ и напряжением сдвига τ имеет вид [23]

$$\tau = \frac{\sigma}{\sqrt{3}}. \quad (15)$$

Напряжение τ'_M в (3) определяется согласно уравнению [14]

$$\tau'_M = \tau_M (1 - \varphi_n^{2/3}), \quad (16)$$

где τ_M – предел текучести при сдвиге матричного полимера; φ_n – объемное содержание нанонаполнителя, определяемое по формуле (6).

Модуль сдвига $G_{нк}$ связан с модулем Юнга $E_{нк}$ простым соотношением [24]

$$G_{нк} = \frac{E_{нк}}{d_f}, \quad (17)$$

где d_f – фрактальная размерность структуры нанокompозита, определяемая по формуле

$$d_f = (d - 1)(1 + v_{нк}), \quad (18)$$

где d – размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал нанокompозита (в нашем случае $d = 3$); $v_{нк}$ – коэффициент Пуассона нанокompозита, оцениваемый с помощью соотношения

$$\frac{\sigma_{\tau}^{нк}}{E_{нк}} = \frac{1 - 2v_{нк}}{6(1 + v_{нк})}. \quad (19)$$

Откуда находим

$$v_{нк} = \frac{E_{нк} - 6\sigma_{\tau}^{нк}}{6\sigma_{\tau}^{нк} + 2E_{нк}}. \quad (20)$$

Здесь $\sigma_{\tau}^{\text{нк}}$ – предел текучести нанонаполнителя, определяемый по результатам механических испытаний, а $E_{\text{нк}}$ оценивается по формуле Коунто [25]:

$$E_{\text{нк}} = E_M \left\{ \left(1 - \phi_n^{1/2}\right) + \frac{E_M}{\left[\left(1 - \phi_n^{1/2}\right) / \phi_n^{1/2}\right] E_M + E_n} \right\}, \quad (21)$$

где E_M и E_n – модули упругости полимерной матрицы и нанонаполнителя.

Величина модуля вектора Бюргерса b_B для полимерных материалов определяется согласно уравнению

$$b_B = \frac{1}{10} \left(\frac{60,5}{C_{\infty}} \right)^{1/2} \text{ нм}, \quad (22)$$

где C_{∞} – характеристическое отношение, связанное с размерностью d_f уравнением

$$C_{\infty} = \frac{2d_f}{d(d-1)(d-d_f)} + \frac{4}{3}. \quad (23)$$

Для теоретической оценки величины τ_M в уравнении (16) необходим независимый метод определения параметра $k(r)\lambda$. Такой метод дает уравнение [25]

$$k(r)\lambda = \left[\left(\frac{0,251\pi \cdot D_p^{1/3}}{W_n} \right)^{1/3} - 2 \right] \frac{D_p}{2}. \quad (24)$$

В самом деле, подставляя (24) в (3), находим

$$\tau_M^1 = \tau_{\text{нк}} \frac{G_{\text{нк}} \cdot b_B}{\left[\left(\frac{0,251\pi \cdot D_p^{1/3}}{W_n} \right)^{1/3} - 2 \right] \frac{D_p}{2}}. \quad (25)$$

Соотношение (24) дает возможность найти реальный диаметр агрегатов частиц D_{ag} . Действительно, из (4) с учетом (13) получим

$$k(r) = \frac{7,5 \cdot 6 \cdot 10^3}{8930 D_p} \left(\frac{D_p}{28} \right)^{d-D_k}, \quad (26)$$

где D_p входит в знаменатель как безразмерная величина, равная числу нанометров в диаметре частиц наполнителя. Из (7) и (26) в условиях агрегации частиц наполнителя имеем

$$k(r)\lambda = \frac{45 \cdot 10^3}{8930 D_p} \left(\frac{D_p}{28} \right)^{d-D_k} \left[\left(\frac{4\pi}{3\phi_n} \right)^{1/3} - 2 \right] \frac{D_{ag}}{2}. \quad (27)$$

Приравнявая правые части уравнений (24) и (27), получим

$$\frac{45 \cdot 10^3}{8930 D_p} \left(\frac{D_p}{28} \right)^{d-D_k} \left[\left(\frac{4\pi}{3\phi_n} \right)^{1/3} - 2 \right] \frac{D_{ag}}{2} =$$

$$= \left[\left(\frac{0,251\pi \cdot D_p^{1/3}}{W_n} \right)^{1/3} - 2 \right] \frac{D_p}{2}. \quad (28)$$

Разрешая последнее уравнение относительно D_{ag} , находим

$$D_{ag} = \frac{\left[\left(\frac{0,25\pi \cdot D_p^{1/3}}{W_n} \right)^{1/3} - 2 \right] D_p}{\frac{45 \cdot 10^3}{8930 D_p} \left(\frac{D_p}{28} \right)^{d-D_k} \left[\left(\frac{4\pi}{3\phi_n} \right)^{1/3} - 2 \right]}. \quad (29)$$

Формула (29) может использоваться для расчета реального диаметра агрегатов частиц наполнителя для рассматриваемого нами МПК при заданных значениях ϕ_n , W_n и D_p в нм. В частности, при $\phi_n = 0,1157$, $W_n = 0,175$, $D_k = 2,43$ и $D_p = 60$ нм, по формуле (29) получим $D_{ag} = 213$ нм.

Формула (29) применима и к другим МПК, если заменить в ней 8930 кг/м^3 на плотность ρ_{dens} металла наполнителя. Величина D_k при этом определяется экспериментальным путем с использованием формулы (9) с $D = D_k$ и $a \approx 14$ нм [37] в случае агрегации вида «частица–кластер».

2. Дисперсно-наполненный композит как совокупность двух фракталов

В работах [22, 27] принята концепция структуры композита как совокупности двух фракталов – каркаса частиц наполнителя и самой полимерной матрицы. Их взаимодействие сводится в основном к «возмущению» структуры полимерной матрицы, которое производится каркасом частиц наполнителя. В физическом смысле понятие «возмущение» заключается в снижении степени ее локального порядка. Для аморфного состояния полимеров степень локального порядка структуры, определенная в рамках кластерной модели [27], осуществляет контроль важнейших свойств полимерной матрицы и, стало быть, всего композита в целом [32].

Учитывая важность фрактальной размерности поверхности наполнителя d_n , рассмотрим влияющие на ее величину факторы. Как известно [22, 38], в дисперсно-наполненных композитах процесс агрегации исходных частиц наполнителя можно охарактеризовать двумя параметрами – фрактальной размерностью каркаса частиц наполнителя D_k , характеризующей их распределение по размерам, и параметром агрегации $k(r)$, служащим показателем среднего увеличения размера агрегатов частиц наполнителя. Кроме того, показатель объемного содержания наполнителя ϕ_n также может служить одной из характеристик степени агрегации частиц наполнителя, поскольку процесс агрегации усиливается по мере роста ϕ_n [38].

На рис.1 приведена вычисленная по формуле (14) зависимость d_n от D_p при фиксированном значении фрактальной размерности $D_k = 2,43$ и $d = 3$.

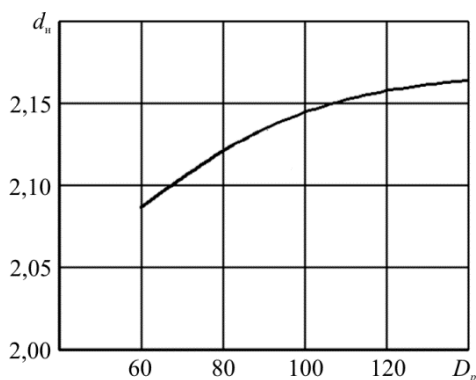


Рис. 1. Зависимость фрактальной размерности d_n поверхности агрегатов частиц наполнителя от диаметра частиц наполнителя D_p для рассматриваемого композита при фиксированном значении фрактальной размерности ($D_k = 2,43$) каркаса частиц наполнителя

Fig. 1. Dependence of the fractal dimension d_n of the surface of the aggregates of the filler particles on the diameter of the filler particles D_p for the composite under consideration, for a fixed fractal dimension ($D_k = 2.43$) of the carcass of the filler particles

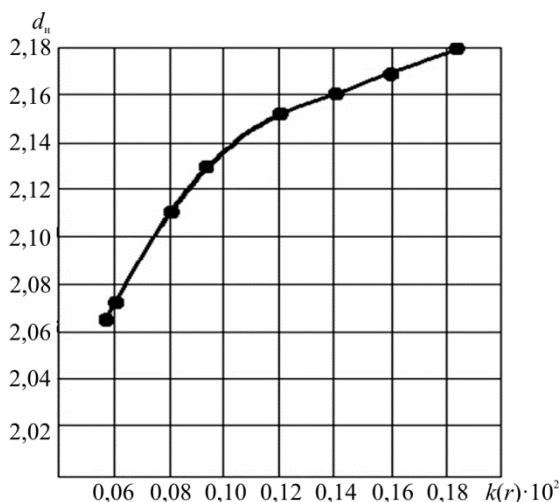


Рис. 2. Зависимость d_n от $k(r)$ при фиксированных значениях фрактальной размерности d_n поверхности частиц наполнителя от параметра агрегации $k(r)$ для рассматриваемого композита

Из рис. 1 видно, что величина d_n увеличивается с ростом диаметра наполнителя D_p , что и следовало ожидать, поскольку при агрегации частиц большого диаметра их упаковка во фрактальный кластер образует

Библиографический список

- Петров В.А., Башкарев А.Я., Веттегрень В.И. Физические свойства прогнозирования долговечности конструкционных материалов. – СПб.: Политехника, 1993. – 475 с.
- Гуткин М.Ю., Овидко И.А. Физическая механика деформируемых наноструктур. Т. 1. Нанокристаллические материалы. Т. 2. Нанослойные структуры и покрытия. – СПб.: Янус, 2003.
- Kozlov G.V., Yanovskii Yu.G., Zaikov G.E. Polymers, Composites and Nanocomposites – in Polymer Yearbook-2011. New-York: Nova-Science Publ., 2011. – 218 p.

поверхность с большей фрактальной размерностью вследствие ее большей шероховатости.

Зависимость d_n от $k(r)$ легко получается из формул (12) и (4). Из (4) имеем

$$S_s = \frac{k(r)10^3}{7,5}. \quad (31)$$

Приравнявая правые части равенства (12) и (31), после логарифмирования получим

$$d_n = d + \frac{1}{\lg\left(\frac{D_p}{2}\right)} \left[\lg k(r) + \lg \frac{10^3}{7,5 \cdot 410} \right]. \quad (32)$$

На рис. 2 представлена вычисленная по формуле (32) зависимость d_n от $k(r)$ при фиксированных значениях $D_k = 2,43$ и $D_p = 60$ нм, при этом d_n рассчитано по формуле (14), а $k(r)$ по формуле (26).

Как видно из рис. 2, с ростом параметра агрегации $k(r)$ увеличивается значение d_n .

Заключение

Концепция структуры дисперсно-наполненного полимерного композита как совокупности двух фракталов (мультифракталов) позволяет определить для «возмущения» структуры полимерной матрицы, инициируемого частицами наполнителя, зависимость от концентрации и размерности исходных частиц наполнителя.

С использованием методов фрактального анализа для металлополимерных композитов установлены функциональные зависимости фрактальной размерности поверхности агрегатов исходных частиц наполнителя как от фрактальной размерности и размеров частиц наполнителя, так и от степени их агрегации.

Показано, что с ростом размера частиц наполнителя и параметра их агрегации увеличивается значение фрактальной размерности агрегатов частиц. Полученная в работе формула расчета реального диаметра агрегатов частиц наполнителя позволяет диагностировать степень агрегации и осуществлять превентивные мероприятия по дезагрегации.

Переход к наноразмерным наполнителям и оптимизация параметров синтеза композитов дает возможность не только сократить удельный расход наполнителя, но и существенно повысить эксплуатационные свойства конструкционных материалов.

- Гомогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах – М.: Химия, 2000. – 671 с.
- Магеррамов А.М., Рамазанов М.А., Гаджиева Ф.В. Исследование структуры и диэлектрических свойств нанокompозитов на основе полипропилена и наночастиц диоксида // Электронная обработка материалов. – 2013. – № 49 (5). – С. 1–5.
- Новиков В.У., Козлов Г.В. Структура и свойства полимеров в рамках фрактального подхода // Успехи химии. – 2000. – Т. 69, № 4. – С. 378–399; Т. 69, № 6. – С. 572–589.

7. Козлов Г.В., Долбин И.В. Фрактальная физическая химия полимерных растворов и расплавов. – М.: Спутник +, 2016. – 252 с.
8. Металлополимерные наноккомпозиты (получение, свойства, применение) / В.М. Буздняк, В.М. Фомин, А.И. Алхимов [и др.]. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2013. – 258 с.
9. Помогайло А.Д. Металлополимерные наноккомпозиты с контролируемой молекулярной архитектурой // Рос. хим. журн. (Журнал Рос. хим. общества им. Д.И. Менделеева). – 2002. – XLVI, № 5. – С. 64–73.
10. Flory P. Principles of Polymer Chemistry. – Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1971. – Chaps III, IV.
11. Зуев Л.Б., Данилов В.И. Физические основы прочности материалов: учеб. пособие. – Долгопрудный: Изд. дом «Интеллект», 2012. – 376 с.
12. Астахов М.В., Сорокина И.И. Исследование влияния наночастиц оксидов алюминия на механические свойства полимерных композитных материалов // Изв. вузов. Машиностроение. – 2011. – № 11. – С. 56–60.
13. Козлов Г.В., Яновский Ю.Г., Карнет Ю.Н. Структура и свойства дисперсно-наполненных композитов: фрактальный анализ. – М.: Альянстраском, 2008. – 363 с.
14. Баланкин А.С. Синергетика деформируемого тела. – М.: Изд-во МШ СССР, 1991. – 404 с.
15. Микитаев А.К., Козлов Г.В., Заиков Г.Е. Полимерные наноккомпозиты: многообразие структурных форм и приложений. – М.: Наука, 2009. – 208 с.
16. Синергетика композитных материалов / А.Н. Бобрышев, В.Н. Козомазов, Л.О. Бабин, В.И. Соломатов / НПО «ОРИУС». – Липецк, 1994. – 154 с.
17. Козлов Г.В., Яновский Ю.Г., Карнет Ю.Н. Физико-механические свойства наноструктурированных полимерных композитов в рамках фрактального и мультифрактального описаний. – М.: One Book, 2013.
18. Meakin P. Diffusion-Controlled cluster formation in 2-6-dimensional space // Phys. Rev. A. – 1983. – Vol. 27 (3). – P. 1495–1507.
19. Witten I.A., Sander L.M. Diffusion limited aggregation, a kinetic critical phenomenon // Phys. Rev. Lett. – 1981. – Vol. 47(19). – P. 1400–1403.
20. Смирнов Б. Физика фрактальных кластеров. – М.: Наука, 1991. – 136 с.
21. Brady R.M., Ball R.C. Fractal growth of copper electrodeposits // Nature. – 1984. – Vol. 309, 17 May. – P. 225–229.
22. Козлов Г.В., Микитаев А.К. Новый подход к фрактальным размерностям структуры полимерных дисперсно-наполненных композитов // Механика композиционных материалов и конструкции. – 1996. – Т. 2, № 3-4. – С. 144–157.
23. Honeycombe R.W. The Plastic deformation of metals (London: Edward Arnold, 1986); Хоникомб Р. Пластическая деформация металлов. – М.: Мир, 1972.
24. Козлов Г.В., Сандитов А.Д. Ангармонические эффекты и физико-механические свойства полимеров. – Новосибирск: Наука, 1994. – 261 с.
25. Козлов Г.В., Заиков Г.Е. Структура и свойства дисперсно-наполненных полимерных наноккомпозитов. – Lambert Academic Publishing, 2012. – 112 с.
26. Козлов Г.В., Овчаренко Е.Н., Микитаев А.К. Структура и свойства полимеров. – М.: Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2009. – 392 с.
27. Взаимодействие основных компонентов в дисперсно-наполненных композитах / Г.В. Козлов, Л.А. Довбня, И.В. Долбин, Ю.С. Лижтов // Вестн. Самар. гос. техн. ун-та. Сер. Физ.-мат. науки. – 2002. – № 16. – С. 140–144.
28. The model of fluctuation free volume and cluster model of amorphous polymer / D.S. Sanditov, G.V. Kozlov, V.N. Belousov, Yu.S. Lipatov // Ukrain. Polymer J. – 1992. – Vol. 1. – No. 3-4. – P. 241–258.
29. Белощенко В.А., Козлов Г.В., Липатов Ю.С. Механизм стеклования сетчатых полимеров // Физика твердого тела. – 1994. – Т. 36, № 10. – С. 2903–2906.
30. Козлов Г.В., Новиков В.У. Физические основы охрупчивания полимерных дисперсно-наполнительных // Прикладная физика. – 1997. – № 1. – С. 95–101.
31. Новиков В.У., Козлов Г.В. Фрактальная параметризация структуры наполненных полимеров // Механика композиционных материалов. – 1999. – Т. 35, № 3. – С. 269–290.
32. Chow T.S. Prediction of stress-strain relationships in polymer composites // Polymer. – 1991. – Vol. 32. – No. 1. – P. 29–33.
33. Бакнеля К.Б. Ударопрочные пластики. – Л.: Химия, 1981. – 328 с.
34. Mecekin P. Stress distribution for a rigid fractal embedded in a two-dimensional elastic medium // Phys. Rev. A. – 1987. – Vol. 36. – No. 1. – P. 325–331.
35. Fractals measures and their singularities the characterization of strange sets / T.C. Halsey, M.N. Jensen, L. Kadanoff, I. Protaccia, B.I. Shraiman // Phys. Rev. A. – 1986. – Vol. 33. – No. 2. – P. 1141–1151.
36. Willirord R.E. Multifractal fracture // Scr. Met. – 1988. – Vol. 22. – No. 11. – P. 1749–1754.
37. Avnir D., Farin D., Pfufel P. Chemistry in noninteger dimensions between two and three. Fractal surface of adsorbents // J. Chem. Phys. – 1983. – Vol. 79. – No. 7. – P. 3566–3571.
38. Козлов Г.В., Овчаренко Е.Н., Липатов Ю.С. Моделирование процессов агрегации частиц наполнителя в полимерных композициях в рамках моделей необратимой агрегации // НАН Украины. – 1999. – № 11. – С. 128–132.

Reference

1. Petrov V.A., Bashkarev A.Ia., Vettegren' V.I., Fizicheskie svoystva prognozirovaniia dolgovechnosti konstruktсионnykh materialov [Physical properties of forecasting the durability of structural materials]. *Saint Petersburg, Politekhnik*, 1993, 475 p.
2. Gutkin M.Iu., Ovidko I.A. Fizicheskaia mekhanika deformiruemyykh nanostruktur, t.1. Nanokristallicheskie materialy [Physical mechanics of deformable nanostructures, vol. 1. Nanocrystalline materials]. *Saint Petersburg, Ianus*, 2003, vol. 2 194 p.
3. Kozlov G.V., Yanovskii Yu.G., Zaikov G.E. Polymers, Composites and Nanocomposites – in *Polymer Yearbook – 2011, New – York: Nova – Science Publ.* 2011, 218 p.
4. Gomogailo A.D., Rozenberg A.S., Ufliand I.E., Nanochastitsy metallov v polimerakh [Metal nanoparticles in polymers]. *Moscow, Khimiia*, 2000, 671 p.
5. Magerramov A.M., Ramazanov M.A., Gadzhieva F.V. Issledovanie struktury i dielektricheskikh svoystv nanokompozitov na osnove polipropilena i nanochastits dioksida [Investigation of the structure and dielectric properties of nanocomposites based on polypropylene and nanoparticles of dioxide]. *Elektronnaia obrabotka materialov*, 2013, 49 (5), pp. 1-5
6. Flory P. Principles of Polymer Chemistry, Cornell University, *New – York, Press, Ithaca*, 1971, Chaps III, IV.
7. Kozlov G. V., Dolbin I.V. Fraktalnaia fizicheskaiia khimiia polimernykh rastvorov i rasplavov [Fractal physical chemistry of polymer solutions and melts]. *Moscow, "Satellite +"*, 2016, 252 p.
8. Buzdnik V.M., Fomin V.M., Alkhimov A.I. Metallopolimernye nanokompozity poluchenie svoystva primeneniye [Metallopolimernye nanocomposites (receiving, properties,

application)]. *Novosibirsk, Siberian Branch of the Russian Academy of Science publishing house*, 2013, 258 p.

9. Pomogaylo A.D. Metallopolimernye nanokompozity s kontroliruemoi molekuliarnoi arkhitekturoi [Metalpolymeric nanocomposites with controlled molekulyarny architecture]. *The magazine Grew. chemical societies of D.I. Mendeleev*, 2002, XLVI, no. 5, pp. 64-73.

10. Zuev L.B., Danilov V.I., "Fizicheskie osnovy prochnosti materialov", Uchebnoe posobie – Dolgoprudnyi ["Physical basis of strength of materials", Study Guide – Dolgoprudny]. *Izdatel'skii dom "Intellekt"*, 2012, 376 p.

11. Astakhov M.V., Sorokina I.I. Issledovanie vliianiia nanochastits oksidov aliuminiia na mekhanicheskie svoistva polimernykh kompozitnykh materialov [Investigation of the effect of nanoparticles of aluminum oxides on the mechanical properties of polymer composite materials]. *Izvestiya vuzov. Mashinostroenie*, 2011, no. 11, pp. 56-60.

12. Kozlov G.V., Ianovskii Iu.G., Karnet Iu.N., Struktura i svoistva dispersno-napolnennykh kompozitov: fraktal'nyi analiz [Structure and properties of dispersed-filled composites: fractal analysis]. *Moscow, Al'ianstransatom*, 2008, 363 p.

13. Balankin A.S. Sinergetika deformiruемого tela [Synergetics of deformable body]. *Moscow, Izdatel'stvo Ministerstva oborony SSSR*, 1991, 404 p.

14. Balankin A.S. Sinergetika deformiruемого tela [Synergetics of a deformable body]. *Moscow, MSh USSR publishing house*, 1991, 404 p.

15. Mikitaev A.K., Kozlov G.V., Zaikov G.E. Polimernye nanokompozity: mnogoobrazie strukturnykh form i prilozhenii [Polymer nanocomposites: a variety of structural forms and applications]. *Moscow, Nauka*, 2009, 208 p.

16. Bobryshev A.N., Kozomazov V.N., Babin L.O., Solomatov V.I. Sinergetika kompozitnykh materialov [Synergetics of composite materials]. *Lipetsk, NPO ORIUS*, 1994, 154 p.

17. Kozlov G. V., Ianovskii Iu. G., Karnet Iu. N., Fiziko-mekhanicheskie svoistva nanostrukturovannykh polimernykh kompozitov v ramkakh fraktal'nogo i mul'tifraktal'nogo opisaniia [Physicomechanical properties of nanostructured polymer composites within the framework of fractal and multifractal descriptions]. *Moscow, One Book*, 2013

18. Meakin P. Diffusion-Controlled cluster formation in 2-6-dimensional space. *Phys. Rev. A*, 1983, 27(3), pp.1495-1507

19. Witten T.A., Sander L.M. Diffusion limited aggregation, a kinetic critical phenomenon. *Phys. Rev. Lett.*, 1981, vol. 47, pp. 1400-1403.

20. Cmironov B. Fizika fraktal'nykh klasterov [Physics of fractal clusters]. *Moscow, Nauka*, 1991, 136 p.

21. Brady R.M. and Ball R. C. Fractal growth of copper electrodeposits/ *Nature* vol 309, 17, May, 1984 pp. 225-229.

22. Kozlov G.V., Mikitaev A.K. Novyi podkhod k fraktal'nykh razmernostiam struktury polimernykh dispersno-napolnennykh kompozitov [A new approach to the fractal dimensions of the structure of polymer dispersed-filled composites]. *Mekhanika kompozitsionnykh materialov i konstruksii*, 1996, vol. 2, no. 3-4, pp.144-157.

23. Honeycombe R.W. The Plastic deformation of metals (London: Eward Arnold, 1986); Khonikomb R. Plasticheskaia deformatsiia metallov. *Moscow, Mir*, 1972.

24. Kozlov G.V., Sanditov A.D. Angarmonicheskie efekty i fiziko-mekhanicheskie svoistva polimerov [Anharmonic effects and physical and mechanical properties of polymers]. *Novosibirsk, Nauka*, 1994, 261 p.

25. Kozlov G.V., Zaikov G.E. Struktura i svoistva dispersno-napolnennykh polimernykh nanokompozitov [Structure and properties of dispersed-filled polymeric nanocomposites]. *Lambat Academic Publising*, 2012, 112 p.

26. Kozlov G.V., Ovcharenko E.N., Mikitaev A.K. Struktura i svoistva polimerov [Structure and properties of polymers]. *Moscow, Izdatel'stvo Rossiiskogo khimiko-tehnologicheskogo universiteta im. D.I.Mendeleeva*, 2009, 392 p.

27. Kozlov G.V., Dovbnia L.A., Dolbin I.V., Lipatov Iu.S. Vzaimodeistvie osnovnykh komponent v dispersno-napolnennykh kompozitakh [The effect of the main components in dispersion-filled composites]. *Vestnik Samarskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. Seriya: Fiziko-matematicheskie nauki*, 2002, no. 16, pp. 140-144

28. Sanditov.D.S., Kozlov G.V., Belousov V.N., Lipatov Yu S. The model of fluctuation free volume and cluster model of amorphous polymer. *Ukrain. Polymer J.*, 1992, vol. 1, no. 3-4, pp. 241-258.

29. Beloshchenko V.A., Kozlov G.V., Lipatov Iu.S. Mekhanizm steklovaniiia setchatykh polimerov [The mechanism of vitrification of mesh polymers]. *Fizika tverdogo tela*. 1994, vol. 36, no. 10, pp. 2903-2906.

30. Kozlov G.V., Novikov V.U. Fizicheskie osnovy okhrupchivaniia polimernykh dispersno-napolnitel'nykh [Physical basis of embrittlement of polymeric dispersed-filling]. *Prikladnaia fizika*, 1997, no. 1, pp. 95-101.

31. Novikov V.U., Kozlov G.V. Fraktal'naia parametrizatsiia struktury napolnennykh polimerov [Fractal parametrization of the structure of filled polymers]. *Mekhanika kompozitnykh materialov*, 1999, vol. 35, no. 3, pp. 269-290.

32. Chow T.S. Prediction of stress-strain relationships in polymer composites. *Polymer*, 1991, vol. 32, no. 1, pp.29-33.

33. Baknelia K.B. Udaroprochnye plastiki. *Leningrad, Khimiia*, 1981, 328 p.

34. Mecekin P. Stress distribution for a rigid fractal embedded in a two-dimensional elastic medium. *Phys.Rev.A.*, 1987, vol. 36, no. 1, pp. 325-331.

35. Halsey T.C., Jensen M.N., Kadanoff L., Protaccia I Shraiman B.I. Fractals measures and their singularities the characterization of strange sets. *Phy.Rev.A.*, 1986, vol. 33, no. 2, pp. 1141-1151.

36. Willirord R. E. Multifractal fracture. *Scr. Met.*, 1988, vol. 22, no. 11, pp. 1749-1754.

37. Avnir D., Farin D., Pfufer P. Chemistry in noninteger dimensions between two and three. Fractal surface of adsorbents. *J.Chem. Phys.* 1983, vol. 79, no. 7, p. 3566-3571

38. Kozlov G.V. Ovcharenko E.N., Lipatov Iu.S. Modelirovanie protsessov agregatsii chastits napolnitelia v polimernykh kompozitsiakh v ramkakh modelov neobratimoi agregatsii [Separation of aggregation processes of filler particles in polymer compositions within the framework of irreversible aggregation models]. *Natsional'naia akademiia nauk Ukrainy*, 1999, no. 11, pp. 128-132.