

Федеральное государственное автономное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«ВОЛГОГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

ЭЛБАКЯН ЛУСИНЕ САМВЕЛОВНА

**ПОЛУПРОВОДЯЩИЙ ТРОЙНОЙ СОПОЛИМЕР
МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, БУТИЛМЕТАКРИЛАТА И
МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЙ
УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ: СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА**

01.04.10 - Физика полупроводников

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук,
профессор
Запороцкова Ирина Владимировна

Москва – 2017

| СОДЕРЖАНИЕ | |
|--|----|
| ВВЕДЕНИЕ | 4 |
| ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО ПРОБЛЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ | 15 |
| 1.1 Многокомпонентные сополимеры. Поликонденсационный синтез. | 15 |
| 1.2 Основные структурные звенья исследуемого сополимера: сложный эфир метакриловой кислоты, сложный эфир бутакриловой кислоты, метакриловая кислота. | 16 |
| 1.3 Углеродные нанотрубки: структура, виды и особенности. Классификация нанотубулярных структур | 20 |
| 1.4 Способы модифицирования полимерных материалов | 27 |
| 1.5 Модифицирование полимерных материалов углеродными нанотрубками. | 29 |
| 1.6 Свойства полимерных нанокомпозитов, модифицированных УНТ | 30 |
| 1.6.1 Механические свойства полимерных нанокомпозитов. | 30 |
| 1.6.2 Электрические свойства полимерных нанокомпозитов. | 32 |
| 1.7 Применение модифицированных полимерных материалов | 34 |
| ГЛАВА 2. МОДЕЛИ И МЕТОДЫ РАСЧЕТОВ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КЛАСТЕРОВ | 37 |
| 2.1. Модель молекулярного кластера | 37 |
| 2.2 Неэмпирический метод расчета. Теория функционала плотности. | 40 |
| ГЛАВА 3. МЕХАНИЗМЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СТРУКТУРНЫХ СОСТАВЛЯЮЩИХ ТРОЙНОГО СОПОЛИМЕРА БУТИЛМЕТАКРИЛАТ-МЕТИЛМЕТАКРИЛАТ-МЕТАКРИЛОВАЯ КИСЛОТА С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ | 47 |
| 3.1 Теоретические исследования механизма взаимодействия | 47 |

| | |
|--|-----|
| структурных единиц тройного сополимера с однослойными УНТ | |
| 3.2. Теоретические исследования механизма взаимодействия полиметилметакрилата с однослойными УНТ | 73 |
| 3.3 Особенности электронно-энергетического строения полученных полимерных нанокомпозитов на основе полиметилметакрилата и УНТ | 77 |
| ГЛАВА 4. СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА НОВОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ТРОЙНОГО СОПОЛИМЕРА МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, БУТИЛМЕТАКРИЛАТА И МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ, ДОПИРОВАННОГО УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ | 80 |
| 4.1 Технология получения новых композитных полимерных материалов, допированных углеродными нанотрубками | 80 |
| 4.2. Экспериментальные измерения некоторых физико-механических характеристик нанокомпозита на основе тройного сополимера метилметакрилата, бутилметакрилата и метакриловой кислоты, армированных углеродными нанотрубками. | 84 |
| 4.3. Экспериментальные измерения электропроводности полимерных нанокомпозитов на основе тройного сополимера | 92 |
| ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ | 99 |
| ЛИТЕРАТУРА | 102 |
| БЛАГОДАРНОСТИ | 116 |

ВВЕДЕНИЕ

Полимерные материалы находят все большее применение во всех сферах человеческой деятельности. Сегодня довольно сложно представить себе нашу жизнь без использования изделий из полимеров. Полимеры сыграли решающую роль при развитии многих отраслей промышленности и их однозначно можно считать одним из основных двигателей технического прогресса.

В настоящее время достаточно распространены исследования по созданию новых полимерных материалов, состоящих из смеси высокомолекулярных соединений с разными химическими свойствами, так называемые сополимеры. Разработка таких многокомпонентных систем дает возможность получить принципиально новый продукт, совмещающий в себе характеристики используемых компонентов. Очевидно, что рассматриваемые соединения состоят из наиболее известных и востребованных полимеров. Имеется множество работ [1-4] по исследованию гомополимеров на основе сложных эфиров метакриловой кислоты (полиметилметакрилат, полибутилметакрилат и т.д.). Благодаря своим уникальным свойствам данные полимерные соединения востребованы не только в промышленности и в быту, но даже в медицине (для санитарных предметов, для изготовления зубных протезов, а также в качестве покрытий лекарственных препаратов). Также имеются работы [6], подтверждающие возможность совместной полимеризации трех структурных мономеров: бутилметакрилат, метилметакрилат и метакриловая кислота.

Гомо- и сополимеры обладают рядом свойств, которые очень важны для материалов, используемых в электронике. Они легко обрабатываемы, обладают высокой коррозионной и химической стойкостью, а также имеют малый удельный вес. Электропроводящие полимеры (сополимеры) являются достаточно перспективным материалом для создания принципиально новых

изделий, используемых в электронике. Причем процесс синтеза различных высокомолекулярных соединений дает возможность получения проводящих материалов с заданными (необходимыми) физико-химическими свойствами.

Достаточно распространенным методом получения проводящих (полупроводящих) полимерных материалов является *метод наполнения полимеров*.

Наполненные полупроводниковые и электропроводящие полимеры (сополимеры) - это достаточно внушительная группа материалов, обладающая электрической проводимостью, полученной введением в структуру гомо- либо сополимера проводящих компонентов. Таким образом, полученные гетерогенные системы состоят из связующих компонентов и проводящих наполнителей. Причем исходный полимер играет роль связующего материала, который и будет определять основные физико-химические свойства полученной системы. В качестве проводящих компонентов обычно используются частицы различных металлов.

На сегодняшний день наиболее перспективным методом создания полупроводящих и электропроводящих полимерных материалов является использование нанонаполнителей, что приводит к получению полимерных нанокомпозитов.

Наиболее распространенными наноматериалами, обладающими уникальными свойствами, являются углеродные нанотрубки (УНТ), или тубулены. Исключительные механические и электрические свойства углеродных нанотрубок [5-8] дают возможность использовать их в качестве нанонаполнителей с целью получения новых материалов с заранее прогнозируемыми свойствами и характеристиками.

Углеродные нанотрубки – это длинные цилиндрические структуры, представляющие собой графитовые поверхности, свернутые в трубку (одну или несколько). Диаметр УНТ составляет от одного до нескольких десятков нанометров, длина - до нескольких микрон. Благодаря своей структуре УНТ

обладают уникальными механическими, сорбционными, электрическими и другими свойствами. Установлено, что примерно треть УНТ имеют металлический тип проводимости, остальные же являются полупроводниками. Также благодаря своей высокой поверхностной активности УНТ нашли широкое применение в качестве наполнителей. Модифицирование УНТ в полимерную матрицу может привести к значительному улучшению механических характеристик исходных полимеров (сополимеров), а также к повышению их проводимости. Это приведет к значительному расширению сферы использования полимерных материалов, в таких областях как электроника, медицина, энергетика и т.д. На сегодняшний день создание композиционных материалов на основе углеродных нанотрубок является одним из самых **актуальных вопросов**, и изучение физико-химических характеристик полимерных нанокомпозитов остается **актуальным, имеет научную и практическую значимость**, так как создание такого рода материалов открывает большие возможности их использования в различных областях промышленности и техники.

В диссертационной работе в качестве основных исследуемых объектов выбраны тройной сополимер метилметакрилата, бутилметакрилата и метакриловой кислоты и углеродные нанотрубки двух видов - хиральные и ахиральные - с различными диаметрами, которые используются для модификации полимерной матрицы сополимера. Выбор данных высокомолекулярных соединений связан с их большой востребованностью в медицине, стоматологии, электронике и т.д. Для доказательства возможности взаимодействия УНТ с полимерной матрицей, приводящего к созданию полимерного нанокомпозита с улучшенными физико-механическими характеристиками, были выполнены DFT расчеты процесса взаимодействия мономеров ММА, БМА и МКА с однослойными нанотрубками различных диаметров и хиральности.

Целью диссертационной работы является установление основных закономерностей электронно-энергетического строения и физико-

механических характеристик композитного материала на основе сополимера метилметакрилат, бутилметакрилат и метакриловой кислоты, модифицированного УНТ различных типов и хиральности, с использованием результатов теоретических исследований, выполненных с применением неэмпирического квантово-механического расчетного метода DFT, и экспериментальных электрофизических и механических измерений, а также предсказание на основе выполненных теоретических и экспериментальных исследований новых свойств и практических приложений изучаемого объекта - полимерного нанокомпозита, наполненного (допированного) УНТ - для создания новых полупроводящих материалов и совершенствования полупроводящих электронных приборов.

Задачи, решаемые в рамках поставленной цели:

- 1) исследовать возможность образования тройного сополимера на основе метилметакрилата, бутилметакрилата и метакриловой кислоты, определить тип полимеризации;
- 2) исследовать активность исследуемого тройного сополимера метилметакрилата, бутилметакрилата и метакриловой кислоты (ММА+БММА+МКА) по отношению к углеродным нанотрубкам, используемым для модифицирования тройного сополимера и создания нового композитного полимерного материала.
- 3) выполнить анализ особенностей электронно-энергетического строения полимерного нанокомпозита на основе тройного сополимера, допированного углеродными нанотрубками;
- 4) разработать модель установки, позволяющей обеспечить максимально равномерное диспергирование УНТ в полимерную матрицу, и создать с ее помощью образцы нанокомпозита с различным процентным содержанием УНТ.

5) выполнить экспериментальные исследования твердости, предельно допустимой нагрузки и электропроводности приготовленных образцов нанокompозита с различным процентным содержанием УНТ.

Научная новизна. В работе в рамках модели молекулярного кластера (МК) на основе метода DFT изучено электронно-энергетическое строение полимерных нанокompозитов на основе тройного сополимера MMA+БМА+МКА, наполненных УНТ, и экспериментально исследованы некоторые физико-механические характеристики созданных нанокompозитов.

Впервые получены следующие результаты:

1) Получен механизм создания композитного полимерного материала на основе тройного сополимера метилметакрилата, бутилметакрилата и метакриловой кислоты, допированного углеродными нанотрубками, при адсорбционном взаимодействии структурных единиц сополимера с УНТ, приводящем к созданию стабильных полимерных комплексов.

2) Сделан прогноз возможности применения нанокompозитов на основе полиметилметакрилата (ПММА), допированного углеродными нанотрубками, в качестве полимерного материала, обладающего полупроводниковыми свойствами.

3) Разработана технология получения новых композитных полимерных материалов, допированных углеродными нанотрубками.

4) Выполнены экспериментальные измерения некоторых физико-механических характеристик нанокompозита на основе тройного сополимера метилметакрилат, бутилметакрилат и метакриловой кислоты, допированного углеродными нанотрубками.

5) Представлено теоретическое обоснование обнаруженной нелинейной зависимости проводимости полимерного нанокompозита от приложенного напряжения для различных частот.

Достоверность основных положений и выводов диссертации обеспечивается использованием корректной математической модели МК и неэмпирического квантово–механического метода DFT, а также хорошим согласием отдельных теоретических результатов с экспериментальными данными, полученными с использованием оборудования, соответствующего мировому уровню.

Научно-практическое значение работы. Разработанная технология получения новых композитных полимерных материалов, допированных УНТ, может использоваться в качестве эффективного способа модифицирования полимеров, обеспечивающего равномерное диспергирование нанонаполнителя в полимерной матрице при ультразвуковом воздействии. Установленные закономерности изменения характеристик (в том числе, проводящих) полимерных композитных систем на основе сополимера метилметакрилат, бутилметакрилат и метакриловой кислоты, допированных углеродными нанотрубками, лягут в основу установления физических принципов создания новых полупроводящих материалов для нужд электронной промышленности, стоматологии и медицины.

На защиту выносятся следующие **основные положения**:

1) Основным механизмом создания композитного полимерного материала на основе сополимера метилметакрилата, бутилметакрилата и метакриловой кислоты, допированного УНТ, является адсорбционное взаимодействие мономеров сополимера с поверхностью УНТ, приводящее к созданию стабильных полимерных комплексов.

2) Введение полупроводящих нанотрубок в полимерную матрицу полиметилметакрилата, являющуюся по типу проводимости диэлектриком, приводит к появлению полупроводящих свойств у полученного полимерного нанокомпозита.

3) Равномерное диспергирование углеродных нанотрубок в полимерной матрице сополимера метилметакрилата, бутилметакрилата и метакриловой кислоты, обеспеченное применением разработанной установки ультразвукового воздействия на систему, приводит к существенному улучшению физико-механических характеристик (твердость, предельная допустимая нагрузка и механическая прочность) полимерного нанокомпозита.

4) Обнаруженная нелинейная зависимость проводимости полимерного нанокомпозита на основе тройного сополимера метилметакрилата, бутилметакрилата и метакриловой кислоты, наполненного УНТ, от приложенного напряжения для различных частот объясняется появлением дополнительных сопротивлений, в качестве которых выступают УНТ, что позволяет с помощью переменного электрического поля управлять амплитудой первой гармоники тока.

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы из 111 наименования, содержит 116 страниц основного текста, 29 рисунков и 14 таблиц.

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

Первая глава содержит обзор публикаций, посвященных исследованию многокомпонентных сополимеров. Рассмотрены основные структурные звенья исследуемого в диссертационной работе сополимера (сложный эфир метакриловой кислоты, сложный эфир бутакриловой кислоты, метакриловая кислота), а также возможный тип сополимеризации рассмотренных мономеров. Описана структура, виды и особенности углеродных нанотрубок, их сорбционные и проводящие свойства. Рассматриваются вопросы использования углеродных нанотрубок в качестве наполнителей

полимерных материалов. Обсуждаются механические и электрические свойства нанокompозитов, а также перспективы их применения.

Во второй главе рассмотрены основные модели и расчетные методы, использованные в работе для описания модифицированных углеродными нанотрубками полимерных композитных систем, изучения их структуры и свойств. Представлено описание метода теории функционала плотности DFT [105], в котором все электронные свойства системы, включая энергию, могут быть получены из электронной плотности (без знания волновых функций). Обсуждаются наиболее часто применяемые приближения в данном методе расчета, и возможность применения данного метода для исследования явлений, строения и электронно-энергетической структуры полимерных композитных материалов, полученных путём допирования углеродными нанотрубками исследуемого в работе сополимера.

В третьей главе представлены результаты исследования адсорбционной активности исследуемого тройного сополимера по отношению к углеродным нанотрубкам разного диаметра и хиральности. Расчеты выполнены в рамках модели молекулярного кластера с помощью метода DFT. Исследован механизм присоединения мономеров тройного сополимера - метилметакрилата, бутилметакрилата и метакриловой кислоты - к углеродным нанотрубкам (5,5), (6,0), (6,6), (7,1), (8,4), (9,0), (10,5) и (12,0). Доказана возможность создания стабильных полимерных комплексов при адсорбционном взаимодействии структурных единиц тройного сополимера с поверхностью однослойных УНТ выбранных типов. Далее выполнены DFT-расчеты процессов взаимодействия однослойных углеродных нанотрубок, обладающих максимальной сорбционной активностью по отношению к мономеру метилметакрилата с фрагментом полиметилметакрилата, присутствующего в наибольшем процентном количестве в составе рассматриваемого сополимера. Фрагмент состоял из трех структурных единиц метилметакрилата ($n=3$). Выполнен анализ электронно-энергетического строения комплексов, образованных углеродными

нанотрубками различных типов и фрагментом полиметилметакрилата. На основании полученных результатов сделан прогноз о возможности применения нанокомпозитов на основе ПММА, допированных углеродными нанотрубками, в качестве материалов, обладающих полупроводящими свойствами.

Четвертая глава посвящена описанию разработанного нами способа получения нового композиционного материала на основе тройного сополимера метилметакрилата, бутилметакрилата и метакриловой кислоты путем допирования его углеродными нанотрубками при использовании ультразвукового воздействия, позволяющего добиться равномерного диспергирования УНТ в объеме полимерной матрицы. Приводятся результаты экспериментального исследования прочностных характеристик выбранного тройного сополимера до введения и после введения углеродных нанотрубок, которые установили существенное улучшение эксплуатационных характеристик рассматриваемого полимерного нанокомпозитного материала. Далее выполнены электрофизические исследования по измерению проводимости полученных образцов при воздействии переменного тока различной частоты и по измерению проводимости при различных напряжениях. Представлено теоретическое обоснование обнаруженной нелинейной зависимости проводимости полимерного нанокомпозита от приложенного напряжения для различных частот.

В заключении сформулированы основные результаты и выводы диссертационной работы.

Личный вклад автора. Автор принимал непосредственное участие в построении геометрических моделей нанотруб и высокомолекулярных соединений, проведении теоретических расчетов, выполнении экспериментальных исследований, написании статей. Основные положения диссертации опубликованы в соавторстве с научным руководителем профессором, доктором физико-математических наук Запороцковой И.В.

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

Соискатель являлся победителем Всероссийского конкурса У.М.Н.И.К. 2013-2014 гг. По результатам научной деятельности соискатель стал победителем конкурса для студентов, магистрантов и аспирантов 2013-2014 учебного года фонда целевого капитала «Образование и наука ЮФО», получил пакет социальной поддержки молодых ученых ВолГУ

(2016). Материалы работы использовались при выполнении Государственного задания № 252 (базовая часть) по теме: "Исследование строения и физикохимических свойств композитных наноструктурных материалов, в том числе полимерных наносистем" (2014-2016 гг.).

По рассматриваемым в диссертации вопросам опубликовано 23 научных работ, в том числе 2 статьи в журналах, рекомендованных ВАК и 2 статьи в зарубежных журналах, включенных в базы SCOPUS.

ГЛАВА 1.СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО ПРОБЛЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ.

1.1. Многокомпонентные сополимеры. Поликонденсационный синтез.

Известно, что для получения полимера требуется наличие только одного мономера. Однако можно проводить полимеризацию смеси двух или более мономеров для получения полимерных продуктов, содержащих различные структуры в полимерной цепи. Такой тип полимеризации, когда одновременно полимеризуются несколько структурных единиц мономера, называется сополимеризацией, а образующийся в результате данного процесса продукт называется сополимером. Если проводится одновременная сополимеризация смеси трех и более различных мономеров, то такие процессы полимеризации обычно называют многокомпонентной сополимеризацией [5, 41]. Необходимо подчеркнуть, что сополимер, состоящий из нескольких звеньев, не является сплавом или смесью гомополимеров. Каждый мономер входит в состав одной макромолекулы, причем содержание их в сополимере зависит от относительной концентрации и их реакционной способности. В отличие от полимеров сополимеры могут приобретать более высокие прочностные свойства. Применение веществ с различными функциональными группами, дает возможность получать сложные полиэфиры, полиамиды или полимеры других классов. Кроме того, внутри полимеров одного класса имеется богатый выбор химических структур, которые можно использовать в синтезе полимеров.

Благодаря своим уникальным свойствам, практическое применение сополимеров в настоящее время вызывают большой интерес повсеместно: в машиностроительном, авиастроительном, текстильном производстве, в приборостроении, медицине и в быту. На основе сополимеров получают материалы, имеющие полупроводниковые и магнитные свойства.

Традиционно изделия из сополимеров отличаются надежностью и высоким качеством. Достаточно большое количество экспериментальных и теоретических работ посвящено изучению данных высокомолекулярных соединений.

1.2. Основные структурные звенья исследуемого сополимера: сложный эфир метакриловой кислоты, сложный эфир бутакриловой кислоты, метакриловая кислота.

Строение исходных мономеров и их реакционная способность играют важную роль в процессе поликонденсации. Для образования полимерной (сополимерной) цепи необходимо, чтобы каждое структурное звено (мономер) прореагировала в двух местах, имело два реакционных центра. Реакционным центром является активная часть молекулы, которая непосредственно участвует в образовании полимерной межзвенной связи [42].

В качестве исследуемых мономеров были выбраны достаточно известные и широко используемые в промышленности и в быту мономеры: сложный эфир метакриловой кислоты - метилметакрилат, сложный эфир бутакриловой кислоты - бутилметакрилат, метакриловая кислота. Объединяясь, это мономеры образуют тройной сополимер, преобладающим компонентом которого является метилметакрилат, который входит как в состав основного порошка, так и в сам отвердитель в виде жидкой суспензии. Подобный сополимер под названием "Карбодент" используется в настоящее время в стоматологии (в практике ортодонтии) для создания шин, кап и т.п.[3, 59-60].

Метилметакрилат

Метилметакрилат или сложный метиловый эфир метакриловой кислоты с химической формулой $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COCH}_3$ является одним из

самых известных и широко используемых полимерных материалов, а также компонентов сополимерных материалов [3]. Более 50 % производимого метилметакрилата (ММА) используется для получения акриловых сополимеров. Благодаря своим уникальным характеристикам системы на основе ММА нашли применение почти во всех промышленных отраслях, включая авиастроение, приборостроение и автомобилестроение. В сферу их использования входят также тяжелая, легкая, пищевая и фармацевтическая отрасли промышленности и строительства. Метилметакрилат используется в качестве мономера для смол, сольвентных покрытий, клеев и присадок к маслам, а также входит в состав эмульсий для аппретирования тканей, кожи и бумаги, применяется в производстве контактных линз.

Основные поли(метакрилаты) представляют собой полимеры эфиров метакриловой кислоты. Наиболее часто используемым среди них является поли(метилметакрилат) (ПММА) [4].

Материалы на основе ПММА отличаются экономичностью и универсальностью. Благодаря своим свойствам ПММА находит широкое применение в авиации, машино- и приборостроении, электронной, атомной и космической технике, изготовлении изделий медицинского назначения, в быту и во многих других областях. Использование в этих областях предъявляет к ПММА жесткие требования к физико-механическим характеристикам, термостойкости, обусловленные условиями его переработки и эксплуатации. Сейчас активно исследуются возможности их использования в электронике.

Бутилметакрилат

Еще одним мономером, который широко используется в качестве сополимера является бутилметакрилат либо бутиловые эфиры метакриловой кислоты, хим. формула, которого $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_4\text{H}_9$ [5]. Хорошо растворяется во многих органических растворителях (ацетон, бензол и др), плохо растворим в воде. Химические свойства бутилметакрилата в многом

обусловлены присутствием в молекуле двойной связи, а также сложноэфирной группы. Он достаточно легко омыляется в присутствии щелочей и может быть переэтерифицирован в кислых условиях, а также в присутствии спиртов. Еще одно свойство, определившее выбор данного мономера то, что он легко полимеризуется как в условиях свободно-радикальной, так и ионной полимеризации как самостоятельно, так и в присутствии других мономеров, образуя, соответственно либо гомополимер, либо сополимеры. При хранении на свету и на воздухе способен самопроизвольно полимеризоваться. Поэтому коммерческое использование н-бутилметакрилата достаточно распространено [62].

Полимеры на основе мономеров бутилметакрилат используются в химической промышленности. Благодаря высокой адгезией к различным подложкам; повышенной био-, свето-, погодостойкости данные материалы нашли широкое применение в технических целях. Кроме того ПБМА сохраняет полную растворимость после старения, т.е. является обратимым материалом.

Метакриловая кислота

Следующий мономер, легко подствергающийся как полимеризации, так и сополимеризации является метакриловая кислота с химической формулой $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ [42,62]. Метакриловая кислота применяется для синтеза полиметакриловой кислоты, применяемой в пищевой промышленности, и для синтеза сложных эфиров (метакрилатов) — метилметакрилата, этилметакрилата, бутилметакрилата и др., полимеры которых являются широко используемым конструкционным материалом (плексиглас, оргстекло).

Известно, что все рассмотренные нами мономеры могут образовывать полимеры путем свободно-радикальной полимеризации. Многие исследования показали, что процесс сополимеризации мономеров с метакриловой группой происходит по типу блок-сополимер [6].

На рисунке 1.1.1 представлена общая формула сополимера, состоящего из трех структурных мономеров: бутилметакрилат, метилметакрилат и метакриловая кислота.

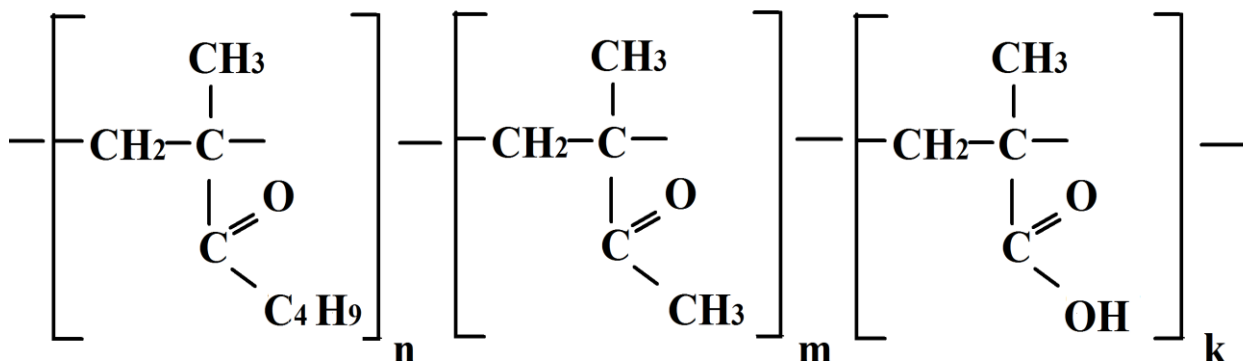


Рис.1.1.1. Сополимер метилметакрилата, бутилметакрилата и метакриловой кислоты.

Таким образом, ведутся различные исследования по получению новых полимерных материалов с улучшенными свойствами. Первоначально для изготовления новых материалов, обладающих требуемыми характеристиками, применяли метод смешивания полимеров различных классов. Тем не менее, это приводит лишь к незначительному улучшению физических характеристик, что недостаточно для многих технических применений. Также для улучшения прочности и жесткости полимерных материалов были использованы различные виды органических и неорганических наполнителей. Это дало возможность применять полимерные материалы в более широких областях, таких как, например, на воздушных судах, для спортивных оборудования и т.д. Однако, обработка этих материалов очень трудна.

Наиболее перспективным методом решения данной проблемы является использование нанонаполнителей, получение полимерных нанокомпозитов.

1.3. Углеродные нанотрубки: структура, виды и особенности. Классификация нанотубулярных структур.

В конце 80-х годов ученые открыли новые формы существования углерода - это так называемые фуллерены и нанотрубки. В них в большой степени проявилась склонность углерода к образованию поверхностных структур [7-9]. Нанотрубки представляют собой вытянутые длинные (до нескольких микрометров) трубки диаметром в несколько нанометров, поверхность которых выполнена правильными гексагонами. Структура углеродных нанотрубок (УНТ) описывается в виде цилиндрических поверхностей, на которых расположены атомы углерода, объединенные в sp^2 -сетку. В зависимости от типа симметрии различают два вида нанотрубок: хиральный и ахиральный. Хиральные УНТ имеют винтовую симметрию, ахиральные – цилиндрическую симметрию. Ахиральные в свою очередь делятся на: «zig-zag»-трубки (два ребра каждого гексагона параллельны оси цилиндра) и «arm-chair»-трубки (два ребра каждого гексагона перпендикулярны оси цилиндра). Для описания углеродных нанотрубок вводится такое понятие, как хиральный вектор C_h , который задается с помощью формулы

$$C_h = na_1 + ma_2, \quad (1.3.1)$$

где пара символов (n, m) указывают способ скручивания графеновой поверхности в трубку.

Также для описания УНТ используются такие понятия как: Θ - хиральный угол, d_t – диаметр УНТ и T - основной вектор трансляции (рис. 1.3.1) [15]. На рис. 1.3.1 показан хиральный угол Θ нанотрубки, который также зависит от типа УНТ. Так, например, для УНТ типа «zig-zag» $\Theta = 0^\circ$, а для УНТ типа «arm-chair» $\Theta = 30^\circ$. Также на рис 1.3.1 представлены векторы a_1 и a_2 , которые называются единичными векторами гексагональной решетки.

Свойства углеродных нанотрубок во многом определяет тип скручивания, т.е. зависят от диаметра тубулена d_t , а также от величины

хирального угла Θ . Задание величин (n, m) , которые представлены в формуле 1.3.1 дает возможность точно вычислить значение хирального вектора C_h и, соответственно, определить тип УНТ. Так, например, если заданы значения (n, m) , где $n \neq m$, то УНТ обладает хиральной симметрией, если же символы имеют вид $(n, 0)$, то УНТ по типу относится к «zig-zag» тубуленам, и соответственно, если (n, m) , причем $n=m$, то УНТ по типу относится к «arm-chair», причем диаметр УНТ зависит от значения n (чем больше величина n , тем больше диаметр трубки).

Диаметр УНТ может быть рассчитан по формуле:

$$d_t = C_h / \pi = \sqrt{3} a_{c-c} (m^2 + mn + n^2)^{1/2} / \pi, \quad (1.3.2)$$

где a_{c-c} - расстояние между ближайшими атомами углерода (его значение в графите 1.421 \AA), C_h - значение хирального вектора. Хиральный угол Θ можно вычислить по формуле:

$$\Theta = \tan^{-1} [\sqrt{3} m / (m + 2n)]. \quad (1.3.3)$$

Так как решетки УНТ обладают точечной симметрией, то несколько различных символов (n, m) могут определять эквивалентные нанотрубки [16]. Для изучения свойств углеродных нанотрубок как одномерных систем, необходимо определить вектор решетки T , направленный вдоль оси тубулена нормально хиральному вектору C_h (см. рис. 1.3.1). Вектор T для УНТ хирального типа, в зависимости от n и m , может быть рассчитан по формуле:

$$T = [(2m+n)a_1 - (2n+m)a_2] / d_k, \quad (1.3.4)$$

$|T| = \sqrt{3} C_h / d_k$, C_h можно вычислить уравнением (1.3.2), а для значения диаметра тубулена d_k справедливо:

$$d_k = \begin{cases} d, & \text{если } n - m \text{ не кратно } 3d \\ 3d, & \text{если } n = m \text{ кратно } 3d \end{cases}, \quad (1.3.5)$$

где d - наибольший общий делитель (n, m). Так, например, для УНТ типа «arm-chair» с величинами (5, 5) $d_k = 3d = 15$, а для УНТ типа «zig-zag» с величинами (9, 0) $d_k = d = 9$. Следовательно, вектор \mathbf{T} для тубулена (5, 5) и (9,0) равен $|\mathbf{T}| = \sqrt{3} a_{c-c}$ и $|\mathbf{T}|=3a_{c-c}$, соответственно[7].

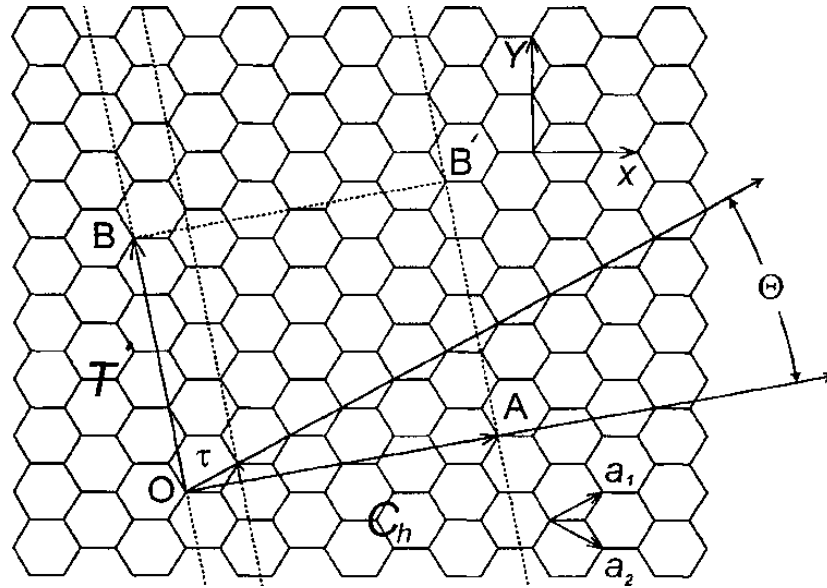


Рис. 1.3.1 Основные параметры решетки нанотрубок: a_1 и a_2 - единичные вектора; $\overrightarrow{OA} = C_n$ - хиральный вектор; Θ - хиральный угол; $OB = T$ - вектор решетки одномерной элементарной ячейки; Ψ - угол вращения; τ - вектор трансляции.

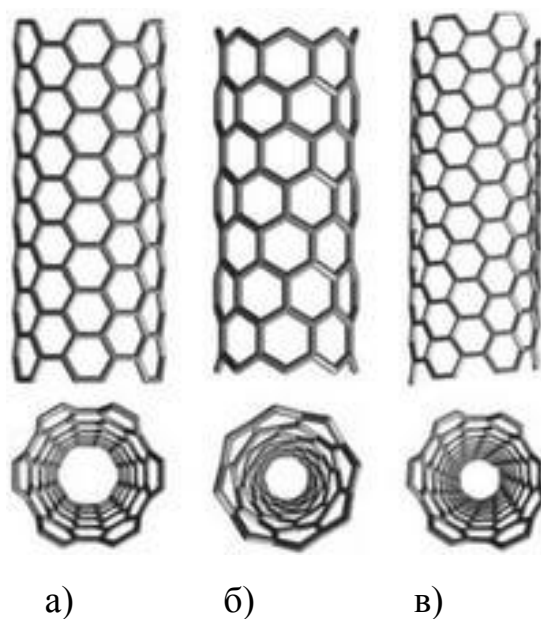


Рис. 1.3.2 Схематичное изображение структуры нанотрубок: а) arm-chair; б) zig-zag; в) хиральные.

Сорбционные свойства углеродных нанотрубок

Уникальные свойства углеродных нанотрубок во многом определяются их высокими сорбционными характеристиками. Так как нанотрубка является поверхностной структурой, то вся ее масса заключена в поверхности слоев. Это задает достаточно высокую удельную поверхность УНТ, и соответственно определяет особенности их электрохимических и сорбционных характеристик [11-12].

Можно выделить три наиболее значимых обстоятельства, которые объясняют возросший интерес к сорбционным свойствам углеродных нанотрубок. Во-первых, углеродная нанотрубка получается сворачиванием графитовой поверхности. Высокие сорбционные характеристики графенов изучены достаточно давно. Во-вторых, благодаря своей уникальной структуре (вся масса сосредоточена в поверхности слоя), данные материалы обладают аномально высокой удельной поверхностью. И в-третьих, наличие в нанотрубке внутренней полости, поперечный размер которой обычно

превышает размер молекулы. Это наиболее важная особенность, которая отличает углеродные нанотрубки от других известных материалов. Таким образом, высокая сорбционная активность углеродных наноструктур, а также возможность использовать их в качестве уникальной емкости для хранения веществ в различных агрегатных состояниях дают возможность как влиять на физико-химические свойства данных объектов, так и создавать новые устройства для хранения материалов в газообразных, жидких или твердых состояниях. [10]. Такие материалы по своим свойствам отличаются как от полых нанотрубок, так и от заполняющих их веществ. Это дает возможность создавать новый вид наноматериалов, обладающих уникальными физико-химическими характеристиками. Так, например, нанотрубка, заполненная проводящим, полупроводящим или сверхпроводящим материалом, может быть использована в качестве наиболее миниатюрных соединительных элементов микроэлектроники, которые известны в настоящее время. Заполнение же нанотрубок газообразными веществами открывает перед нами возможность создания уникальных устройств для хранения газов [12-13]. Так были опубликованы ряд экспериментальных исследований [14-18, 57-58], сообщающих о высокой степени заполнения углеродных наноструктур молекулярным водородом.

Высокие сорбционные свойства углеродных наноструктур также дают возможность использовать их в качестве эффективных сорбентов. Чувствительность электронных характеристик УНТ к наличию сорбированных на их поверхности атомов или молекул дает возможность создания высокочувствительных сенсоров на основе нанотрубок [19-25]. Эти сенсоры позволяют идентифицировать присутствие веществ даже в самых малых количествах. Так, например, имеются работы [26] по созданию уникальных фильтров на основе нанотрубок для очистки спиртосодержащих жидкостей от нежелательных добавок и тяжелых спиртов.

В работе [10] представлены теоретические исследования электронной структуры нанотрубок, заполненных атомами щелочных и

щелочноземельных металлов. Эти результаты экспериментально были подтверждены в работах [27-28].

Проводящие свойства углеродных нанотрубок

Следует отметить, что проводимость нанотрубок является одним из основных свойств, определяющих функциональное использование этих объектов, и, бесспорно, занимает лидирующую позицию по числу теоретических и экспериментальных работ [29-32], посвященных исследованиям этого явления.

Различные исследования [33] электрических свойств углеродных нанотрубок позволили установить ряд особенностей, которые указывают на квантовую природу переноса заряда в этих молекулярных проводниках, что позволяет использовать их в различных электронных устройствах.

Экспериментально был установлен баллистический перенос электронов в нанотрубках, т.е. перенос без рассеяния электронов и потерь энергии. Баллистическая проводимость в однослойных трубках обсуждалась теоретически в работах, а недавние экспериментальные исследования показали, что это явление наблюдается и в многослойных трубах [90].

Известно, что электропроводность конкретного образца зависит от типа его структуры. Так, электрические характеристики нанотрубок зависят от их хиральности. Детальные исследования позволили установить, что однослойные нанотрубки типа «arm-chair» обладают металлической проводимостью, остальные нанотрубки являются полупроводниками, причем ширина запрещенной зоны данной системы обратно пропорциональна его диаметру. Также электропроводность УНТ зависит от наличия в структуре трубки различных дефектов, что приводит к уменьшению длины свободного пробега электрона и, соответственно, снижению электропроводности. При отсутствии дефектов наблюдается баллистический механизм проводимости, которому соответствует значение

проводимости σ_0 . В случае, если длина нанотрубки L превышает длину свободного пробега ld электрона относительно рассеяния на дефектах, проводимость нанотрубки падает с длиной согласно соотношению

$$\sigma = \sigma_0 ld / (L + ld). \quad (1.3.6)$$

При этом, как следует из измерений, характерное значение длины свободного пробега электрона относительно рассеяния на дефектах составляет порядка микрона [33].

Первая попытка измерить сопротивление содержащих нанотрубы образцов была сделана Эббесеном и Аджияном. Они обнаружили, что необработанная катодная сажа имела сопротивление примерно 100 мкОм. Эта величина относительно велика по сравнению с сопротивлением обычного чистого углерода. Очевидно, исследуемые неочищенные образцы содержали наночастицы и неупорядоченный материал, что привело к увеличению сопротивления.

Исследователи из Бельгии были первыми, кто выполнил электрические измерения на многослойных нанотрубках. Чуть позднее Либер с коллегами из Гарвардского Университета описали измерения сопротивления отдельных тубуленов. Измерения были выполнены на шести нанотрубках: двух прямых и четырех изогнутых. Сравнивая полученные значения, можно сказать, что удельное сопротивление уменьшается с увеличением диаметра нанотрубки, хотя необходимо выполнить довольно много измерений, чтобы подтвердить это. Либер и его коллеги измерили также удельные сопротивления скрученных нанотрубок и обнаружили, что эти значения выше значений удельных сопротивлений прямых труб.

Наиболее развернутое исследование электрических свойств отдельных многослойных нанотрубок было опубликовано Эббесеном в середине 1996 г.. Результаты показали, что электронные свойства углеродных нанотрубок могут изменяться в широких пределах в зависимости от особенностей структуры.

1.4. Способы модифицирования полимерных материалов.

При изготовлении композиционных полимерных материалов главной задачей является получение полимерного материала с улучшенными физико-механическими характеристиками [62]. Достичь данного результата можно введением различных волокнистых либо тонкодисперсных наполнителей, рубленого стекловолокна и др. При создании композиционных полимерных материалов требуемыми характеристиками наполнители, как правило, вводятся для того, чтобы придать материалу желаемые электрофизические, термические, сенсорные и др. свойства [63]. При этом частицы наполнителя тем или иным способом распределяются в полимерной матрице.

Проблема получения модифицированных полимерных материалов с требуемым комплексом физико-механических характеристик может решаться только одновременно с выбором подходящих компонентов и соответствующей технологии получения требуемых композитов [64].

Имеется ряд работ [65], посвященных исследованию и разработке новых методов, позволяющих увеличить требуемые электрические и механические характеристики полимерных материалов. Использование различных бинарных наполнителей позволило значительно снизить удельное сопротивление. Бинарные наполнители – это некие комбинации высокодисперсных проводящих наполнителей с грубодисперсными (непроводящим или проводящим) наполнителями [66]. Для получения проводящих композитных материалов на основе термопластов применяют вместо однокомпонентного полимерного материала смеси несовместимых полимеров.

Метод полимеризационного наполнения является одним из наиболее перспективных методов получения полимерных композитов. Суть метода полимеризационного наполнения заключается в том, что полимер синтезируется из мономера в присутствии выбранных частиц наполнителя.

Причем на поверхность предварительно наносится катализатор. Композитный материал, полученный таким способом, отличается более равномерным распределением наполнителя в матрице, чем при смешении в расплаве или растворе полимера.

Еще одним наиболее перспективным методом является наполнение полимеров металлами [67]. В этом случае частицы наполнителя формируются в присутствии полимера. В качестве матрицы берется либо водонабухающий полимер, либо пористый полимер, пористая структура которого сформирована. Структура и количество микропор зависит от режима деформирования, температуры и т.д. Таким образом, метод наполнения полимеров металлами дает возможность регулировать такие важные характеристики как: характер распределения частиц наполнителя, их размеры, а также непосредственно количество наполнителя в полимерной матрице.

Необходимо отметить, что конечные свойства полученных композитных материалов очень сильно зависят не только от типа наполнителя, но и от применяемого метода получения композитного материала. Характер распределения наполнителя в полимерной матрице в значительной мере определяется взаимодействием на границе между индивидуальной частицей наполнителя и полимерной средой. Все рассматриваемые методы получения полимерных композитов основаны на расчете наиболее энергетически выгодных состояний системы полимер – наполнитель. Установлено, что на процесс образования цепочечных структур в наибольшей степени влияют такие свойства, как вязкость расплава полимера и диаметр частиц наполнителя. На основании этого можно сказать, что уменьшение размера частиц наполнителя увеличивает вероятность образования цепочечных структур, и соответственно, увеличение вязкости – повышает время образования данных структур.

Получение композитного материала сопровождается образованием смеси частиц наполнителя в расплаве полимера или в мономере. Причем при изготовлении образца частицы перераспределяются, т.е. происходит сдвиговая деформация. Соответственно, образование кластеров и проводящих цепочек представляет собой динамический процесс. Это, например, подтверждается тем, что порог протекания используемого наполнителя зависит от поверхностного натяжения полимера, т.е. возрастает с его увеличением, так как уменьшение поверхностного натяжения полимера приводит к образованию кластеров. С другой стороны, изменение вязкости расплава полимера способствует коагуляции малых частиц и, наоборот, затрудняет коагуляцию больших. Это подтверждается также и при образовании бесконечного кластера в реальных системах, необходимо учитывать несферическую форму частиц и многочастичные взаимодействия [34].

1.5. Модифицирование полимерных материалов углеродными нанотрубками.

Исключительные и уникальные свойства УНТ дают большое преимущество для производства улучшенных композитов.

Допирование УНТ в полимерную матрицу может привести к значительному изменению механических, электрических и тепловых свойств полимерных материалов. Имеется множество публикаций, посвященных исследованию таких материалов [35-40]. Факторами, влияющими на изменения свойств полимеров при добавлении в них (допировании) углеродных нанотрубок, являются: методы обработки, тип УНТ, процентное содержание УНТ в полимерном материале. Необходимо отметить, что, как правило, конкретный метод обработки, который улучшает одно свойство, может не быть полезным для улучшения другого свойства. Одним из примеров этого является модификации поверхности нанотрубками, которые

обычно повышают механические свойства, но ухудшают электрические свойства. Поэтому очень важно оптимизировать различные условия для получения нанокомпозитов с заданными свойствами. Ряд исследований были направлены на оценку механических, электрических и тепловых свойств полимерных нанокомпозитов в различных условиях и при различных наполнителях.

Полимерные нанокомпозиты все чаще используются в качестве покрытий, упаковки, фильтрации и конструкционных материалов в широком диапазоне аэрокосмической, автомобильной, электрической инженерной промышленности. Это связано с нашей возросшей способностью анализировать, синтезировать и управлять широким спектром нанонаполнителей и значительными инвестициями в лабораториях и исследовательских центрах в промышленности, правительственных и научных кругах. Кроме того, полимеры обладают общими преимуществами: низкой стоимостью, легкостью, гибкостью конструкции, легко обрабатываемостью, и коррозионной стойкостью. Полимерные нанокомпозиты являются одним из видов композиционных материалов, состоящих из наноразмерных частиц, которые равномерно распределены по объему полимерной матрицы. Таким образом, наночастицы действуют как добавки для повышения производительности и, следовательно, также называются нанонаполнителями или нановключениями.

1.6. Свойства полимерных нанокомпозитов, модифицированных УНТ.

1.6.1. Механические свойства полимерных нанокомпозитов.

Отличные механические свойства УНТ предполагают, что очень небольшое количество включений нанотрубок в полимерной матрице [41-43] может привести к созданию конструкционных материалов с достаточно высоким модулем упругости и прочностью. Значительный прогресс достигнут

в улучшении механических свойств полимерной матрицы путем смешивания полимера с небольшим количеством УНТ. Различные исследования доказали, что добавление нанотрубок в полимерные материалы улучшает модуль упругости на растяжение и прочность на растяжение, твердость (по методу Роквелла) нанокомпозита. Хотя добавление УНТ приводит к повышению механических свойств полимерной матрицы, эти улучшения все еще значительно ниже ожидаемого значения. На данном этапе уникальные свойства углеродных нанотрубок до сих пор не в полной мере используются в полимерных композиционных материалах. Многие научно-исследовательские работы показали, что плохая адгезия между матрицей и нанотрубкой является ограничивающим фактором в распространении отличных механических свойств нанотрубок в композитах.

Как передача нагрузки от матрицы к УНТ играет ключевую роль в механических свойствах нанокомпозитов, так и очень важна хорошая поверхностная связь между полимерной матрицей и нанотрубками. Перераспределение нагрузки между матрицей и наполнителем зависит от межфазного напряжения сдвига между ними. Высокое поверхностное напряжение сдвига будет передавать нагрузку с наполнителя на короткие расстояния, а низкое поверхностное напряжение сдвига потребует большого расстояния.

Основные механизмы передачи нагрузки, действующие между матрицей и наполнителем:

- химическая связь между наполнителем и матрицей. Химическая ионная или ковалентная связь значительно улучшает межфазное взаимодействие между матрицей и наполнителем, что обеспечивает легкую передачу.

- слабая вандерваальсова связь между наполнителем и матрицей. Вандерваальсово взаимодействие возникает вследствие молекулярной близости и является единственным способом взаимодействия между УНТ и матрицей при отсутствии химической связи.

Таким образом, образование химических связей между УНТ и полимером может значительно улучшить механические свойства нанокомпозитов.

Наблюдения показывают, что эффективность улучшения свойств зависит от типа УНТ, метода обработки и совместимости между УНТ и полимерной матрицей. Несмотря на это, химическая связь между нанотрубками и полимером, которая улучшает механические свойства, может оказать отрицательное влияние на другие свойства нанокомпозитов, таких как электро- и теплопроводность. Тем не менее, быстрый рост исследований в этой области предполагает решение этих проблем, и в ближайшие несколько лет будут реализованы попытки получения сверхпрочных полимерных материалов.

1.6.2. Электрические свойства полимерных нанокомпозитов.

Электропроводящие полимерные нанокомпозиты становятся все более востребованными благодаря уникальному сочетанию их металлической электропроводности и полимерных свойств [44-45]. Существуют несколько методов, которые можно использовать, чтобы сообщить полимерам проводящие свойства. Это легирование полимеров, включение электропроводящих добавок в изоляционные полимерные матрицы и покрытие полимерных волокон металлами или электропроводящими химическими веществами.

В настоящее время особые ожидания связывают с использованием углеродных нанотрубок в качестве наполнителей полимеров [10]. Вместе с исключительными механическими свойствами, УНТ также обладают очень высокой электрической проводимостью. Электропроводность УНТ составляет от 10^7 до 10^8 См/м, что сопоставимо с проводимостью металлов. Очень высокая электропроводность нанотрубок в изоляционном материале дает возможность изготовления полимерных нанокомпозитов с высокой

проводимостью. Повышение электрической проводимости изоляционного полимера на несколько порядков была достигнута введением очень небольшого количества (0,021 мас%) нанотрубок в полимерные матрицы, которые способствовали сохранению и других характеристик полимеров, таких, как оптическая прозрачность, механические свойства, низкая вязкость расплава и т.д. Электропроводности полимеров, допированных нанотрубками и превращенных в полимерные нанокомпозиты, зависят от многих факторов, включая тип УНТ, поверхностную функционализацию УНТ и их количество. Электропроводность нанокомпозитов возрастает с увеличением содержания УНТ. Формирование проводящей решетки зависит и от собственной проводимости и пропорции "наполнитель (нанотрубки) / полимерные нанокомпозиты" [46]. В данном случае следует говорить о таком понятии, как явление перколяции, или явление протекания [107]. В качестве примера может выступать процесс прохождения жидкости через пористые материалы, либо электричества через смесь проводящих и непроводящих элементов и др. При этом совокупность этих элементов образуют перколяционный кластер. Различные исследования [89-90] показывают, что концентрация порога перколяции (минимальная концентрация, при которой возможно протекание) и проводимости нанокомпозитов также зависит от типа полимера, метода синтеза, типа УНТ, равномерного пространственного распределения УНТ. Другим фактором, который существенно влияет на электропроводность нанокомпозитов, является химическая функционализация УНТ.

Значительное улучшение электропроводности полимерных композитов на основе УНТ приводит к широкому применению проводящих нанокомпозитов в электронике, автомобильной и аэрокосмической промышленности, проводящих покрытиях и т.д..

В работе [47] представлен ряд экспериментальных данных, относящихся к исследованию положения перколяционного порога и

максимальному значению проводимости для композитов на основе углеродных нанотрубок различного типа и геометрии. Рассмотрены возможные факторы, которые могут влиять на электрические свойства полученных композитов. Результаты исследований подтверждают, что небольшое количество УНТ (на уровне 0,01 – 0,1%) достаточно для увеличения проводимости материала более чем на 10 порядков и перевода его из класса диэлектриков в класс проводников.

Таким образом, в последнее время электропроводящие полимерные нанокомпозиты получили большое распространение благодаря своим преимуществам, таким как небольшой вес, стойкость при коррозии, гибкость и легкая обрабатываемость. Использование УНТ значительно сократили количество наполнителя, необходимого для достижения желаемых электрических свойств, что позволило снизить стоимость и вес материала. Эти наблюдения позволяют предположить, что заполнение полимерных материалов углеродными нанотрубками зависит от многих факторов, в том числе, метода изготовления, чистоты УНТ, дисперсии т.д. В последнее время значительные усилия были предприняты для разработки нанокомпозитов с минимально возможным использованием наполнителей и, соответственно, с более низкой стоимостью [46].

1.7. Применение модифицированных полимерных материалов.

Быстрое развитие электротехнической промышленности требует изготовления материалов, обладающих небольшим весом, безопасных для человека и окружающей среды, сохраняющих при этом все необходимые электрические и механические свойства. В последнее время значительные усилия предприняты в области создания полимерных материалов с минимально возможным использованием наполнителей.

Значительное улучшение электропроводности полимеров при армировании их углеродными нанотрубками дает возможность использовать

полученные нанокompозиты в области электроники, автомобильной, аэрокосмической промышленности и т.д.

Установлено, что модифицированные полимерные нанокompозиты по сравнению с материалами на металлической основе обладают рядом преимуществ, таких как: небольшой вес, стойкость при коррозии, гибкость и легко обрабатываемость. Использование углеродных нанотрубок значительно сократили количество наполнителя, необходимого для достижения желаемых электрических и механических характеристик. Это позволило снизить стоимость и вес материала.

Ряд исследований [48-53] позволяют предположить, что модифицирование полимерных материалов углеродными нанотрубками зависит от многих факторов, в том числе от метода изготовления, типа углеродных нанотрубок, адсорбционной активности т.д.

Включение углеродных нанотрубок в полимерные матрицы позволяет получить материалы, которые могут быть использованы для многих инженерных производств. В настоящее время наиболее широкое применение нанокompозитов на основе УНТ получило в электронике. Тонкие слои нанотрубок на пластике также могут быть использованы в качестве проводящих композитов. Нанокompозиты также могут быть использованы, например, для защиты от электромагнитных помех. Так, электромагнитные излучения, особенно с высокими частотами, как правило, нарушают работу устройств электроники, поэтому во всем мире все большее внимание уделяется изучению способов устранения этих помех. На данный момент используются высоко электропроводящие материалы, такие как металлы. Тем не менее, металлы имеют свои недостатки, такие как большой вес, склонность к коррозии, износ и физическая жесткость. Были проведены различные исследования с использованием полимерных материалов путем нанесения на их поверхности электропроводящего вещества. Среди различных электропроводящих наполнителей, которые были использованы, УНТ является одним из наиболее перспективных не только из-за их хорошей

электрической проводимости, но и благодаря способности улучшать механические свойства используемых материалов [46]. Также исследовано СВЧ-поглощающие способности нанотруб, которые могут быть использованы для обогрева временных сооружений, жилья. Высокая механическая прочность таких нанокompозитов может быть использована для создания, например, некоторых спортивных товаров высокого класса, таких как теннисные ракетки, бейсбольной биты и т.д., таким образом обеспечивая превосходную производительность.

Итак, самый большой рынок модифицированных полимерных материалов, несомненно, будет рынок дорогостоящих товаров, которые могут использоваться, например, в электронике, особенно аэрокосмической (где требуются легкие материалы, обладающие высокой прочностью) и энергии (например, армирование нанотрубок в резиновые уплотнители для больших платформ добычи нефти). Таким образом, товары, заполненные нанотрубками, могут стать реальностью в ближайшее время.

ГЛАВА 2. МОДЕЛИ И МЕТОДЫ РАСЧЕТОВ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КЛАСТЕРОВ.

Компьютерное моделирование структуры и свойств исследуемых веществ дает возможность теоретически подтвердить экспериментальные исследования, а в некоторых случаях и получить информацию, которую невозможно выявить на основе имеющихся экспериментальных методов. В данной главе рассмотрены основные модели и расчетные методы, использованные в настоящей работе для описания модифицированных углеродными нанотрубками полимерных композитных систем.

2.1. Модель молекулярного кластера.

Для расчета структуры и свойств твердых тел используются различные квазимолекулярные модели. Для описания наносистем наиболее часто применяют модель молекулярного кластера и модель квазимолекулярной расширенной элементарной ячейки. Модель периодического кластера является частным случаем данной модели. Во всех случаях в кристалле выделяют фрагмент, причем расчет электронной структуры осуществляется на основе методов, разработанных в теории молекул. Главная задача данной модели - это получение небольшого фрагмента, или как принято называть «молекулярного кластера», в котором будут сохраняться основные характеристики электронно-энергетической структуры и распределение электронной плотности в кристалле, исходя из его ограниченного фрагмента (молекулярного кластера). В данном случае фрагмент рассматривается как изолированная молекула. Однако возможны случаи, когда важно учесть влияние ближайших соседей граничных атомов кластера. Для этого на местах порванных связей помещают так называемые псевдоатомы, т.е. фиктивные атомы [92].

Модель молекулярного кластера дает возможность, во-первых, свести необходимые расчеты протяженного твердого тела к квазимолекулярной задаче; во-вторых, ими можно моделировать дефекты поверхности твердых тел, а также в самих твердых телах; и наконец, в-третьих, учитывать электростатическое взаимодействие кластера с остатком твердого тела. Поэтому использование молекулярных моделей реальных систем в первую очередь должно быть обусловлено физической сущностью рассматриваемой задачи. Квазимолекулярные модели применимы прежде всего при исследовании явлений, не поддающихся описанию в рамках зонной теории. К ним относятся такие явления как: адсорбция и катализ; процессы на поверхности кристаллов; явления, существенные для практических применений эффектов в твердых телах; явления, которые возникают из-за наличия примесей или дефектов структуры и др. [93-96].

В рамках квазимолекулярных моделей удастся описать многие локальные свойства твердых тел. К таким свойствам относятся: перераспределение электронной плотности вокруг отдельного атома, характер взаимодействия атома с ближайшими соседями. Данные свойства дают возможность описать кристаллы с физически выделенным отдельным атомом или фрагментом атомов (локальный центр, адсорбируемая молекула или атом и др.).

При выборе квазимолекулы, которая должна моделировать целый кристалл, очень важно правильно учесть симметрию рассматриваемых систем [92,97]. Обычно предполагается, что выбранный молекулярный кластер, обладает точечной симметрией всей имеющейся системы. В соответствии с этим используется приближение «сфер взаимодействия», суть которого заключается в выделении в кристалле центрального атома и нескольких окружающих его координационных сфер.

Для достаточно больших кластеров одноэлектронные уровни образуют группы, которые можно отнести к валентной зоне кристалла и зоне

проводимости. Получающаяся энергетическая щель между этими группами уровней сопоставляется с шириной запрещенной зоны.

Один из наиболее упрощенных кластерных подходов – модель простого молекулярного кластера, который представляет собой кластер без граничных условий. Причем необходимо отметить, что данная модель является наиболее подходящим для ионных кристаллов [21]. Это связано с тем, что из-за малой составляющей ковалентной связи в подобных кластерах необходимо подавить только граничные эффекты, которые вызваны различиями электростатического потенциала внутри и на границе кластера. Этого можно достигнуть, если правильно выбрать формы и размеры рассматриваемого кластера. Причем возникшие на границе эффекты будут сведены к минимуму, если рассматриваемый кластер представлен незаряженным.

Для выбора способа задания граничных условий, как правило, важно учитывать особенности рассчитываемой системы, а также поставленные задачи. Часто применяется методика насыщения оборванных внешних валентных связей выбранного молекулярного кластера, граничными атомами [98]. 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.

Однако важно отметить и некоторые недостатки данной модели. Рассматриваемый фрагмент твердого тела содержит разорванные связи. Это приводит к неэквивалентности одинаковых атомов внутри кластера и на его границе. Для устранения этого недостатка в модели молекулярного кластера применяется методика так называемых граничных атомов (псевдоатомов)[99]. Это математический подход компенсации оборванных связей краевых атомов молекулярного кластера (выделенного фрагмента) и в действительности такие атомы не существуют. Именно поэтому они получили название псевдоатомы. В качестве таких граничных атомов используют, как правило, одновалентные атомы, чаще всего атомы водорода. Однако, необходимо отметить, что данный способ можно применять только к краевым атомам, которые имеют только одну оборванную связь. Если же краевые атомы имеют более одной разорванной связи, то использование граничных атомов уже становится несколько проблематичным. Также важно отметить, что насыщение оборванных связей приводит к тому, что на границе кластер оказывается заряженным. В описании распределения электронной плотности возникают ошибки. Также выделение небольшого фрагмента молекулярного кластера приводит к появлению в его энергетическом спектре неких поверхностных состояний, которые не существуют в реальном твердом теле и не имеют физического смысла. И наконец, достаточно сложно добиться точной симметрии фрагмента и всей исследуемой системы.

2.2. Неэмпирический метод расчета. Теория функционала плотности.

При решении уравнения Шредингера для систем, состоящих из большого числа частиц, вычисление волновой функции с высокой точностью, а также запись волновой функции в цифровом виде в память компьютера, оказывается невозможным. Это и есть так называемая катастрофа Ван Флека. Данная проблема была рассмотрена в работах

Вальтера Кона, который совместно со своими сотрудниками установили, что электронная плотность основного состояния системы неточно может определить все свойства, которые получаются решением уравнений Шредингера. Таким образом, получено, что из электронной плотности основного состояния можно получить необходимую информацию о многоэлектронной системе.

Теория функционала плотности (ТФП, или англ. DFT - Density Functional Theory) квантовомеханической точки зрения является одним из наиболее удобных методов расчета нанотубулярных систем и соответственно наиболее часто используемым в физике твердого тела [105]. Суть данного метода состоит в использовании при описании атомно-молекулярных систем распределения электронной плотности. Электронная плотность - это функция, заданная в пространстве трех измерений, это плотность вероятности присутствия электронов. Таким образом, согласно ТФП, все электронные свойства системы, включая энергию, могут быть получены из электронной плотности, причем без знания волновых функций. Соответственно, если электронная плотность известна, то метод теории функционала плотности является наиболее простым.

Истоком DFT считается теория Томаса-Ферми, которые установили следующее: между потенциалом, в котором движутся электроны и распределением их электронной плотности, существует некоторое соответствие. Это и привело к предположению, что плотность электронов основного состояния однозначно определяет саму электронную систему. Таким образом, основной переменной в данной теории является электронная плотность. И наконец, в 1964 г. Хоэнбергом и Коном в 1964 г. были доказаны две основные теоремы, которые и стали основой метода теории функционала плотности. Согласно первой теории, любое свойство основного состояния связанной системы взаимодействующих электронов описывается только электронной плотностью $\rho(\mathbf{r})$ (и, таким образом, не требует знания волновой функции). Однако необходимо подчеркнуть, что метод ТФП не может

считаться точной для возбужденных состояний. Данный метод доказан только для основного состояния молекулы. Вторая теорема - это вариационный принцип в ТФП. Согласно данной теореме, если E_0 – точная энергия основного состояния, то для любой другой электронной плотности ρ , выполняется следующее соотношение:

$$E[\rho] \geq E_0.$$

В силу того, что любое свойство основного состояния связанной системы взаимодействующих электронов можно описывать только электронной плотностью $\rho(\mathbf{r})$, то электронная энергия в методе ТФП может быть рассчитана как:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{\text{en}}[\rho] + V_{\text{ee}}[\rho] \quad (2.2.1)$$

где $T[\rho]$ - кинетическая энергия, $V_{\text{en}}[\rho]$ - потенциальная энергия электронно-ядерных взаимодействий, $V_{\text{ee}}[\rho]$ - энергия межэлектронных взаимодействий.

Энергия межэлектронных взаимодействий может быть представлена в виде:

$$V_{\text{ee}}[\rho] = V_{\text{Coul}}[\rho] + V_{\text{xc}}[\rho] \quad (2.2.2)$$

где $V_{\text{Coul}}[\rho]$ - энергия кулоновского взаимодействия электронов, а $V_{\text{xc}}[\rho]$ – обменно-корреляционная энергия..

Наиболее простым способом, используемым для вычисления точного значения функционалов $T[\rho]$, $V_{\text{en}}[\rho]$ и $V_{\text{Coul}}[\rho]$ является *метод Кона-Шэма*, [102-104]. В этом методе ρ - это сумма вкладов отдельных электронов, которые описывают вспомогательными самосогласованными орбиталями (орбиталями Кона-Шэма):

$$\rho[r] = \sum_{i=1}^{N_{\text{orb}}} |\psi_i(r_i)|^2 \quad (2.2.3)$$

Соответственно, компоненты электронной энергии метода DFT могут быть вычислены по следующим формулам:

$$T[\rho] = 2 \sum_{i=1}^{N_{\text{orb}}} \left(\int \psi_i \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_i \right) dr \right) \quad (2.2.4)$$

$$V_{\text{en}}[\rho] = \sum_{i=1}^{N_{\text{orb}}} \left(\int \psi_i \left(-\sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} \psi_i \right) dr \right) \quad (2.2.5)$$

$$V_{\text{Coul}}[\rho] = \sum_{i=1}^{N_{\text{orb}}} \sum_{j>1}^{N_{\text{orb}}} \iint \psi_i(r_1) \psi_j(r_2) \frac{Z_A}{r_{iA}} \psi_i(r_1) \psi_j(r_2) dr_1 dr_2 \quad (2.2.6)$$

Однако необходимо отметить, что для обменно-корреляционного потенциала $V_{xc}[\rho]$ точное представление не известно и необходимо введение дополнительных приближений, которые обладали бы необходимой точностью. Наиболее простым является приближение локальной плотности (*Local density approximation, LDA*), согласно которому $V_{xc}[\rho]$ - это энергия, которая зависит от локальных свойств однородного электронного газа (т.е. величина зависит от ρ только в данной точке). В приближении локальной плотности:

$$V_{xc}[\rho] = \int dr \rho(r) E_{xc}[\rho(r)] \quad (2.2.7)$$

Благодаря многочисленным работам в области атомной физики установлено достаточно хорошее приближение обменно-корреляционной энергии однородного электронного газа $E_{xc}[\rho(r)]$. В большинстве случаев используются ее численные приближения в виде таблиц или приближенные формулы. С учетом этого, обменно-корреляционный член может быть рассчитан для любой пробной или точной плотности ρ , что делает возможным проведение

процедуры минимизации (самосогласования) энергии и нахождения орбиталей Кона-Шэма.

Существует также обобщение метода LDA для систем с неспаренными спинами - приближение локальной спиновой плотности (*Local spin density approximation, LSDA*). В этом случае вводится отдельная плотность для каждой компоненты спина и соответствующие спин-орбитали Кона-Шэма

В случае, если рассматривается система с закрытыми оболочками, приближения *LDA* и *LSDA* совпадают.

Точность метода Кона-Шэма может быть улучшена использованием обобщенного градиентного приближения (*Generalized gradient approximation, GGA*) [102-104]. В данном приближении функционал также остается локальным, но уже учитывается и изменение плотности в пространстве (т.е. зависит и от градиента этой плотности). Соответственно потенциал $V_{xc}[\rho]$ будет рассчитываться по формуле:

$$V_{xc}[\rho] = \int dr \rho(r) E_{xc} \left[\rho(r), \frac{d\rho(r)}{dr} \right] \quad (2.2.8)$$

Таким образом, точность обобщенного градиентного приближения намного выше, чем LDA. Именно поэтому современные варианты ТФП основаны на приближении GGA.

Еще одним методом приближения является гибридный подход, в котором обменная энергия рассчитывается с привлечением точного результата, полученного методом Хартри-Фока. Из гибридных методов необходимо отметить метод B3LYP – трехпараметрический функционал (точный Хартри-Фоковский обменный оператор, функционал Бекке и функционал Слейтера), а корреляционная часть представляет собой комбинацию функционалов Ли-Янга-Парра (LYP) и Воско-Вилка-Нусара (VWN).

Данный метод приближения уникален тем, что три обменные компоненты берутся с весовыми коэффициентами. Причем данные

коэффициенты подобраны на основе экспериментальных данных. В результате метод B3LYP приобретает черты полуэмпирического метода. Таким образом, его точность в большинстве случаев значительно выше, чем в случае методологически «чистых» функционалов. По-видимому, это является следствием того, что обменная энергия по своей природе нелокальна и любые попытки свести ее к локальным функционалам приводят к погрешностям. Включение же Хартри-Фоковского обмена позволяет учесть эту нелокальность. Однако главное достоинство данного метода, а именно высокая точность, приводит к значительному увеличению времени расчета (который требует расчета обменных интегралов). В результате по времени расчета функционал B3LYP уступает большинству других функционалов.

В настоящее время появилось большое число новых функционалов, точность которых приближается к точности B3LYP, а в ряде случаев и превосходит его.

После того, как задается обменно-корреляционный потенциал, решение методом ТФП проводится путем решения так называемого уравнения Кона-Шэма:

$$\hat{E}_{KS} \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (2.2.9)$$

где оператор Кона-Шэма определяется следующим образом:

$$\hat{E}_{KS} = -\frac{\nabla^2}{2} - \sum_m \frac{Z_m}{|r - r_m|} + \int dr' \frac{\rho(r')}{|r - r'|} + \frac{\delta V_{xc}}{\delta \rho} \quad (2.2.10)$$

Оценить точность метода ТФП достаточно сложно. Необходимо рассчитать свойства простых систем, затем сравнить их с экспериментальными данными и на основании этого оценивать точность расчета свойств рассматриваемой системы [106].

Таким образом, метод DFT и модель молекулярного кластера применены в работе для исследования явлений, строения и электронно-

энергетической структуры полимерных композитных материалов, полученных путём допирования углеродными нанотрубками тройного сополимера метилметакрилата, бутилметакрилата и метакриловой к-ты.

ГЛАВА 3. МЕХАНИЗМЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СТРУКТУРНЫХ СОСТАВЛЯЮЩИХ ТРОЙНОГО СОПОЛИМЕРА БУТИЛМЕТАКРИЛАТ-МЕТИЛМЕТАКРИЛАТ-МЕТАКРИЛОВАЯ КИСЛОТА С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ.

Принципиально важное значение имеет проблема адсорбционной активности исследуемого тройного сополимера метилметакрилата, бутилметакрилата и метакриловой кислоты (ММА+БМА+МКА) по отношению к углеродным нанотрубкам, используемым для модифицирования тройного сополимера и создания нового композитного полимерного материала. Для определения возможности реализации адсорбционного взаимодействия полимера с поверхностью углеродных нанотрубок были выполнены DFT расчеты процесса взаимодействия структурных составляющих тройного сополимера, а именно, мономеров метилметакрилата, бутилметакрилата и метакриловой кислоты, с поверхностью однослойных углеродных нанотрубок различных диаметров и хиральности.

3.1. Теоретические исследования механизма взаимодействия структурных единиц тройного сополимера с однослойными УНТ.

При проведении исследования механизма адсорбционного взаимодействия структурных единиц тройного сополимера метилметакрилат, бутилметакрилат и метакриловая кислота (ММА+БМА+МКА) были выполнены расчеты с применением модели молекулярного кластера (МК) [77-85]. МК нанотрубки содержал атомы углерода, а оборванные связи на границе замыкались псевдоатомами водорода. Число атомов углерода в кластере зависело от типа рассматриваемых нанотрубок, их диаметра и числа колец углеродных гексагонов вдоль продольной оси трубки.

В структуре рассматриваемых единиц сополимера были выбраны наиболее активные центры, которые способны обеспечить стабильную связь этих мономеров с поверхностью УНТ: центр 1 – атом кислорода, центр 2 — атом углерода с возможным замещением атома водорода. На рис. 3.1.1 представлены модели исследуемых мономеров после оптимизации с указанием выбранных активных центров.

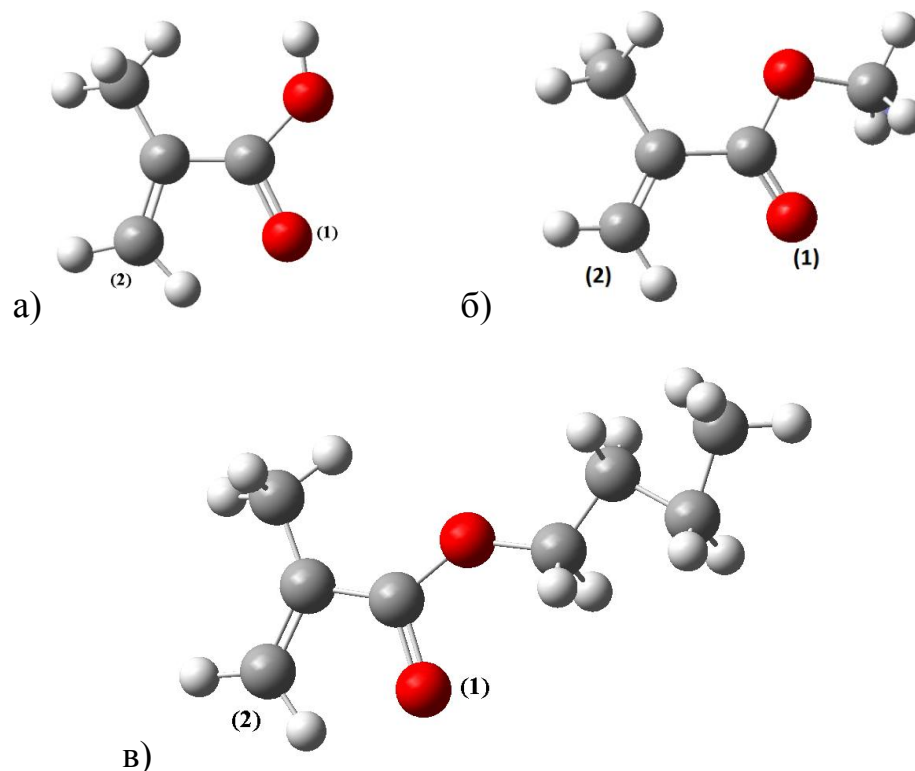
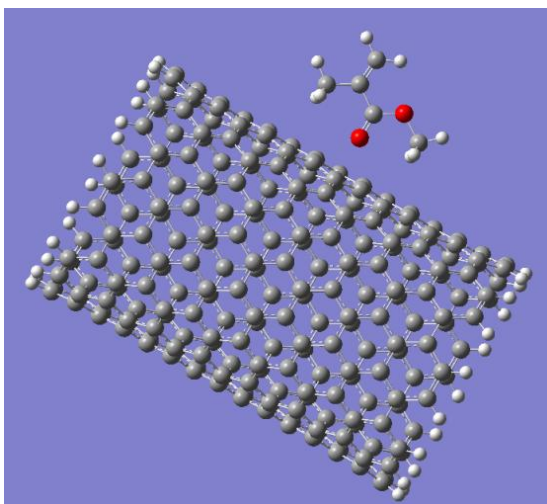
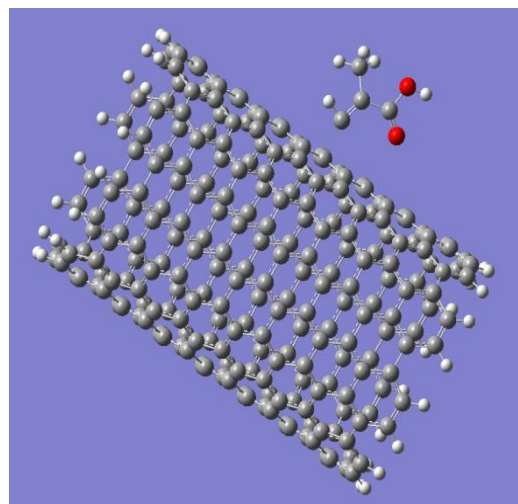


Рис. 3.1.1. Мономеры метакриловой кислоты (а), метилметакрилата (б) и бутилметакрилата (в) с указанием возможных активных центров: центр 1 – атом кислорода, центр 2 — атом углерода с возможным замещением атома водорода.

На рис. 3.1.2 в качестве примера представлены модели взаимодействующей системы «УНТ (8,8) + метилметакрилат» при использовании центров 1 или 2 мономера. Графическое изображение исследуемых систем было получено с помощью программы «Gaussview».



а)



б)

Рис. 3.1.2. Модель взаимодействующих нанотрубки (8,8) и метилметакрилата при использовании активного центра мономера: а) атом кислорода; б) атом углерода с замещением радикального атома водорода.

Процесс адсорбционного взаимодействия моделировался пошаговым приближением (с шагом $0,1 \text{ \AA}$) выбранных мономеров к внешней поверхности углеродной нанотрубки вдоль нормали, проведенной к атому углерода поверхности, находящемуся в центре кластера. Геометрия системы оптимизировалась на каждом шаге. Выбор места адсорбции в центре молекулярного кластера позволяет избежать краевых эффектов влияния на процесс псевдоатомов, замыкающих границы кластера. В результате выполненных расчетов были получены значения энергии систем на каждом шаге, позволившие построить кривые зависимости энергии взаимодействия от расстояния между выбранным мономером (метакриловой кислоты или метилметакрилата) и УНТ. Установлено, что каждая кривая имеет минимум, соответствующий установившемуся взаимодействию на определённых расстояниях. Энергия адсорбции вычислялась как разность полных энергий невзаимодействующих углеродной нанотрубки плюс соответствующей структурной единицы и их адсорбционного комплекса:

$$E_{\text{ад}} = E_{\text{ад.к.}} - (E_{\text{УНТ}} + E_{\text{БМА, ММА, МК-та, ПММА}}) \quad (3.1.1)$$

Диаметры выбранных нанотрубок рассчитывались по формуле

$$D = \frac{\sqrt{3}}{\pi} d_0 \sqrt{m^2 + mn + n^2}, \quad (3.1.2)$$

где $d_0 = 0,142$ нм – расстояние между соседними атомами углерода в графитовой плоскости, (m, n) – индексы хиральности однослойных нанотрубок.

Взаимодействие структурных составляющих тройного сополимера ММА+БММА+МКА с углеродными нанотрубками типа «arm-chair»

В качестве УНТ ахирального вида (тип «arm-chair») были выбраны однослойные нанотрубки (5,5), (6,6) и (8,8). Рассмотрены кластерные модели трубок, содержащие семь слоев углеродных гексагонов вдоль продольной оси тубулена.

В результате выполненных теоретических расчетов построены энергетические кривые, характеризующие процесс адсорбционного взаимодействия мономеров метакриловой кислоты с рассмотренными типами УНТ, представленные на рис. 3.1.3. Как видно из рисунков, полученные кривые качественно подобны, а именно, все они имеют минимумы. Процесс адсорбционного взаимодействия метакриловой кислоты и УНТ типа (5,5) при использовании центра 2 невозможен: на кривой, соответствующей этому процессу, отсутствует энергетический минимум (на рис. 3.1.3а - кривая голубого цвета). При взаимодействии с УНТ типов (5,5) и (6,6) при использовании активного центра 1 мономера энергетические минимумы присутствуют (на рис. 3.1.3а - кривые фиолетового и оранжевого цвета), однако энергии адсорбции довольно малы ($-0,06$ эВ для взаимодействия с нанотрубкой (5, 5), $-0,02$ эВ для взаимодействия с нанотрубкой (6, 6)). Для нанотрубки (6, 6) при взаимодействии с мономерами метакриловой кислоты при использовании центра 2 энергия адсорбции тоже мала и составляет $-0,06$ эВ. Энергетически наиболее выгодным среди всех

рассмотренных типов нанотрубок является взаимодействие УНТ типа (8, 8) с мономером метакриловой кислоты, при этом эффективнее происходит адсорбция при использовании активного центра 1 - атома кислорода мономера. Основные характеристики процесса взаимодействия мономера метакриловой кислоты и углеродных нанотрубок различных типов приведены в таблице 2.

Таблица 2. Основные характеристики взаимодействия мономера метакриловой кислоты с УНТ типов (5,5), (6,6) и (8,8) для двух вариантов ориентации молекулы относительно поверхности нанотрубки с использованием двух активных центров 1 и 2 молекулы: r – расстояние адсорбции, $E_{ад}$ – энергия адсорбции.

| Тип УНТ | Диаметр, Å | Активный центр мономера | r , Å | $E_{ад}$, эВ |
|---------|------------|-------------------------|---------|---------------|
| (5,5) | 6,78 | 1 | 2,9 | -0,06 |
| (5,5) | 6,78 | 2 | - | - |
| (6,6) | 8,14 | 1 | 3,0 | -0,02 |
| (6,6) | 8,14 | 2 | 2,9 | -0,05 |
| (8,8) | 10,85 | 1 | 2,9 | -0,22 |
| (8,8) | 10,85 | 2 | 2,7 | -0,19 |

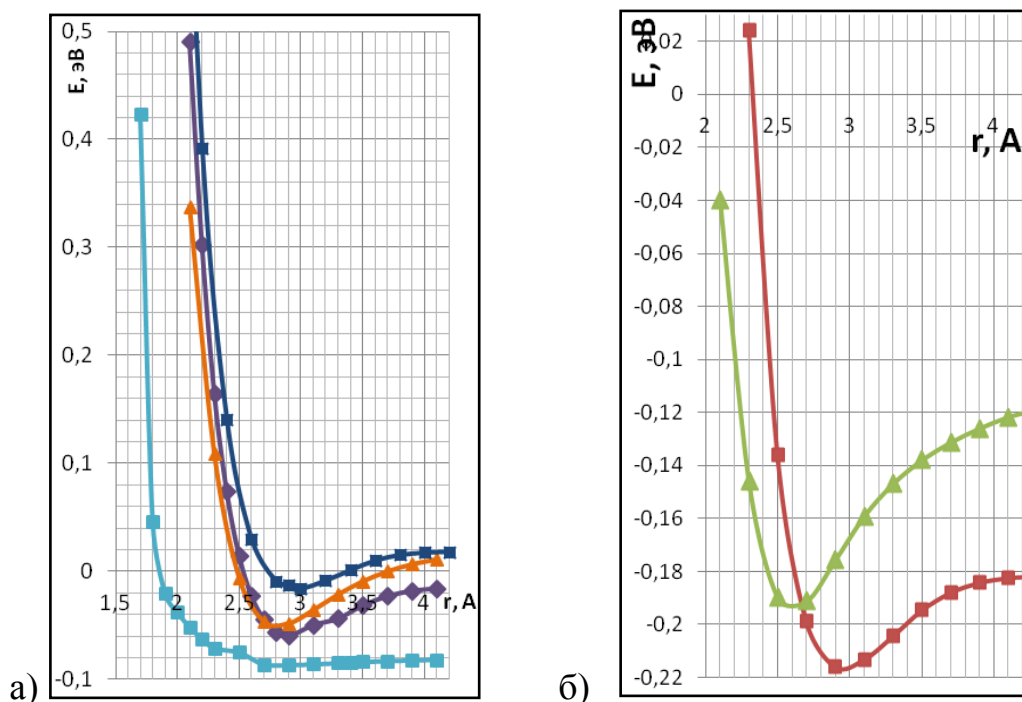


Рис. 3.1.3. Энергетические кривые, характеризующие процесс адсорбционного взаимодействия мономера метакриловой кислоты: а) с УНТ типа (5,5), используя центр 1 – кривая фиолетового цвета; с УНТ типа (5,5) используя центр 2 – кривая голубого цвета; с УНТ типа (6,6), используя центр 1 – кривая синего цвета; с УНТ типа (6,6), используя центр 2 – кривая оранжевого цвета; б) с УНТ типа (8,8), используя центр 1 – кривая красного цвета; с УНТ типа (8,8), используя центр 2 – кривая зеленого цвета.

Далее рассмотрено взаимодействие УНТ типов (5,5), (6,6) и (8,8) с мономером метилметакрилата (ММА). В результате выполненных расчетов также были построены энергетические кривые взаимодействия, анализ которых показал, что процесс адсорбционного взаимодействия ММА и УНТ типа (5,5) энергетически менее выгоден среди всех рассмотренных, так как энергия адсорбции оказалась довольно малой (-0,08 эВ для взаимодействия при использовании активного центра 1 и -0,05 эВ для взаимодействия при использовании активного центра 2). Также мало выгодно взаимодействие ММА с УНТ типа (6,6) при использовании центра 2 (атома углерода

мономера метилметакрилата с замещением радикального атома водорода), энергия адсорбции составила $-0,05$ эВ. На рис. 3.1.4 представлены энергетические кривые адсорбционного взаимодействия нанотрубок типов (6,6) и (8,8) с мономером метилметакрилата. Основные характеристики взаимодействия представлены в таблице 3.

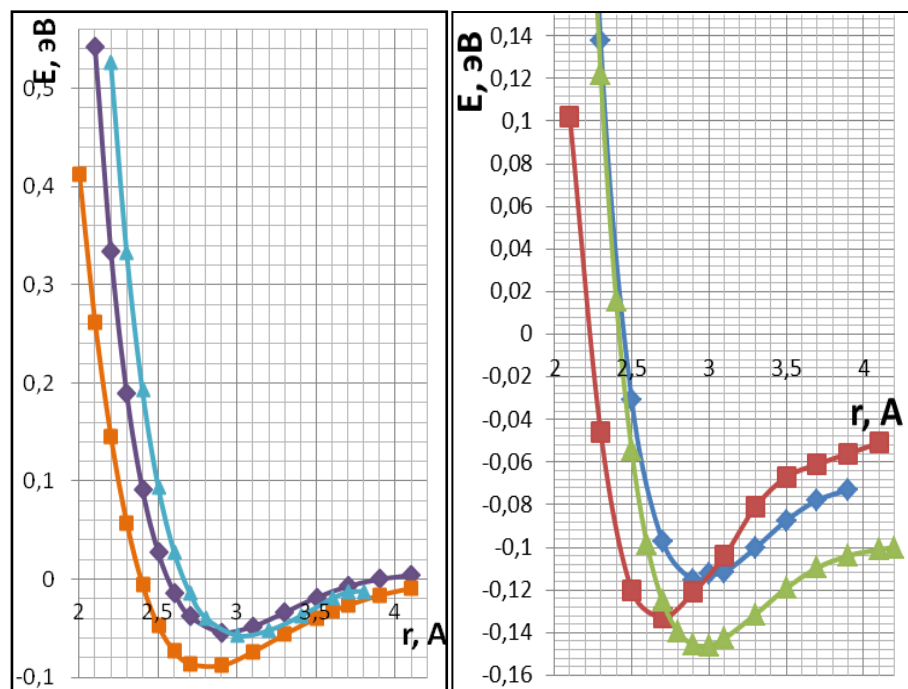


Рис. 3.1.4. Энергетические кривые, характеризующие процесс адсорбционного взаимодействия мономера метилметакрилата: 1) с УНТ типа (6,6), используя активный центр 1 – атом кислорода (вариант 1) (кривая синего цвета); 2) с УНТ типа (8,8), используя активный центр 1 – атом кислорода (вариант 1) (кривая красного цвета); 3) с УНТ типа (8,8), используя центр 2 – атом углерода мономера метилметакрилата с замещением радикального атома водорода (вариант 2) (кривая зеленого цвета).

Таблица 3. Основные характеристики взаимодействия мономера метилметакрилата с УНТ типов (5,5), (6,6) и (8,8) для двух вариантов ориентации мономера относительно поверхности нанотрубки при использовании различных активных центров 1 и 2 молекулы: r – расстояние адсорбции, $E_{ад}$ – энергия адсорбции.

| Тип УНТ | Диаметр, Å | Активный центр мономера | r , Å | $E_{ад}$, эВ |
|---------|------------|-------------------------|---------|---------------|
| (5,5) | 6,78 | 1 | 2,9 | -0,08 |
| (5,5) | 6,78 | 2 | 2,9 | -0,05 |
| (6,6) | 8,14 | 1 | 2,9 | -0,12 |
| (6,6) | 8,14 | 2 | 3,0 | -0,05 |
| (8,8) | 10,85 | 1 | 3,0 | -0,15 |
| (8,8) | 10,85 | 2 | 2,7 | -0,13 |

Далее рассмотрено взаимодействие УНТ типов (5,5), (6,6) и (8,8) с мономером бутилметакрилат (БМА). Как и в предыдущих случаях, на основании выполненных расчетов были построены энергетические кривые взаимодействия, анализ которых показал, что при взаимодействии мономера БМА и УНТ типа (5,5) не происходит. Также не обнаружено адсорбционного взаимодействия БМА с УНТ типа (6,6) при использовании центра 2 (атома углерода мономера метилметакрилата с замещением радикального атома водорода). На рис. 3.1.5 представлены энергетические кривые взаимодействия нанотрубок типов (6,6) и (8,8) с мономером бутилметакрилата. Основные характеристики взаимодействия представлены в таблице 4.

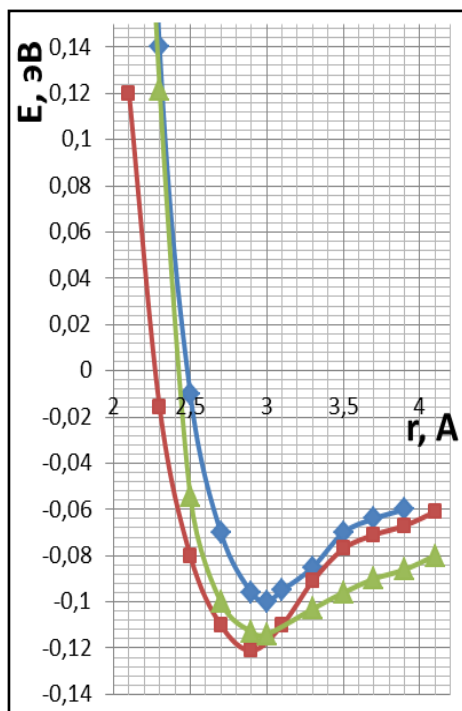


Рис. 3.1.5. Энергетические кривые, характеризующие процесс адсорбционного взаимодействия мономера бутилметакрилата: 1) с УНТ типа (6,6), используя активный центр 1 – атом кислорода (вариант 1) (кривая синего цвета); 2) с УНТ типа (8,8), используя активный центр 1 – атом кислорода (вариант 1) (кривая красного цвета); 3) с УНТ типа (8,8), используя центр 2 – атом углерода мономера бутилметакрилата с замещением радикального атома водорода (вариант 2) (кривая зеленого цвета).

Анализ полученных значений энергии адсорбции показал, что для трех исследуемых мономеров (метакриловой кислоты, метилметакрилата и бутилметакрилата) наиболее предпочтительным является взаимодействие с углеродной нанотрубкой типа (8,8) – значения энергий максимальны из всех полученных при расчетах. Также сравнение энергий адсорбции для различных вариантов взаимодействия мономеров метакриловой кислоты, метилметакрилата и бутилметакрилата позволило установить наиболее

эффективный активный адсорбционный центр этих молекул. Им оказался центр 1 – атом кислорода мономера.

Таблица 4. Основные характеристики взаимодействия мономера бутилметакрилата с УНТ типов (6,6) и (8,8) для двух вариантов ориентации мономера относительно поверхности нанотрубки при использовании различных активных центров 1 и 2 молекулы: r – расстояние адсорбции, $E_{ад}$ – энергия адсорбции.

| Тип УНТ | Диаметр, Å | Вариант присоединения мономера | r , Å | $E_{ад}$, эВ |
|---------|------------|--------------------------------|---------|---------------|
| (5,5) | 6,78 | 1 | - | - |
| (5,5) | 6,78 | 2 | - | - |
| (6,6) | 8,14 | 1 | 2,9 | -0,10 |
| (6,6) | 8,14 | 2 | - | - |
| (8,8) | 10,85 | 1 | 2,9 | -0,12 |
| (8,8) | 10,85 | 2 | 2,9 | -0,11 |

Итак, можно сделать вывод, что энергетически наиболее выгодным для мономеров метакриловой кислоты, ММА и БМА является взаимодействие с внешней поверхностью углеродной нанотрубки типа (8, 8) на расстояниях 2,9 Å, 2,9 Å и 3,0Å, соответственно, с использованием активного центра – атома кислорода мономера. Такой тип взаимодействия соответствует случаю физической адсорбции. Энергии адсорбции составляют: для мономера метакриловой кислоты $E_{ад} = 0,22$ эВ, для мономера метилметакрилата $E_{ад} = 0,15$ эВ и для мономера бутилметакрилат $E_{ад} = 0,12$ эВ.

Взаимодействие структурных составляющих тройного сополимера БММА-ММА-МКА с углеродными нанотрубками типа «zig-zag»

Далее нами рассмотрены кластерные модели однослойных углеродных нанотрубок типа «zig-zag», содержащие семь слоев углеродных гексагонов вдоль оси трубки. Для исследования особенностей взаимодействия мономеров метакриловой кислоты, метилметакрилата и бутилметакрилата с поверхностью УНТ выбраны нанотрубки типов (6, 0), (9, 0) и (12, 0). Процесс взаимодействия моделировался аналогично способу, описанному выше. В результате выполненных расчетов при пошаговом приближении выбранных мономеров к внешней поверхности УНТ с использованием активных центров 1 и 2 были построены энергетические кривые взаимодействий.

На рис. 3.1.6, 3.1.7 и 3.1.8 представлены энергетические кривые процесса адсорбционного взаимодействия метакриловой кислоты, ММА и БМА с однослойными нанотрубками (6, 0), (9, 0) и (12, 0). Основные параметры адсорбционного взаимодействия приведены в таблицах 5, 6 и 7.

Анализ полученных результатов показал, что адсорбционное взаимодействие метакриловой кислоты с УНТ типа (6, 0) с использованием центра 1 мономера малоэффективно, энергия адсорбции составляет -0,03 эВ. Взаимодействия УНТ (6, 0) с метакриловой кислотой при использовании центра 2 не происходит вовсе (см. таблицу 5). Также малоэффективно взаимодействие с нанотрубкой (12, 0), энергии адсорбции равны -0,03 эВ при взаимодействии с использованием центра 1 мономера и -0,08 эВ при использовании активного центра 2 (табл. 5). Наиболее вероятен процесс адсорбции мономера метакриловой кислоты на поверхности нанотрубки (9, 0), причем и первый, и второй рассмотренные центры мономера достаточно активны (энергии адсорбции составляют -3,50 эВ и -2,76 эВ, соответственно).

Для взаимодействия углеродных нанотрубок с мономером метилметакрилата анализ результатов показал (таблица 6), что мономер достаточно активно адсорбируется на поверхности всех рассмотренных типов УНТ с использованием обоих активных центров. Исключение составляет нанотрубка (6, 0) при взаимодействии с мономером через центр 2, когда адсорбции не происходит. Среди остальных рассмотренных УНТ наиболее активна по отношению к метилметакрилату нанотрубка (9, 0), особенно при взаимодействии с использованием центра 1 мономера (соответствующие энергии адсорбции составляют -1,93 эВ и -1,58 эВ). Значения расстояний адсорбции свидетельствуют о реализации слабого вандерваальсового взаимодействия во всех случаях.

Для взаимодействия углеродных нанотрубок с мономером бутилметакрилата анализ результатов показал (таблица 7), что процесс адсорбционного взаимодействия реализуется практически со всеми типами УНТ. Исключение составляет нанотрубка (6, 0) при взаимодействии с мономером через центр 2, когда адсорбции не происходит. Для остальных рассмотренных УНТ наиболее активна по отношению к бутилметакрилату нанотрубка (9, 0) при взаимодействии с использованием центра 1 молекулы (-0,5эВ). В случае УНТ типа (12,0) энергия адсорбции оказалась довольно малой, то есть данное взаимодействие является мало выгодным. Значения расстояний адсорбции свидетельствуют о реализации слабого вандерваальсового взаимодействия во всех случаях.

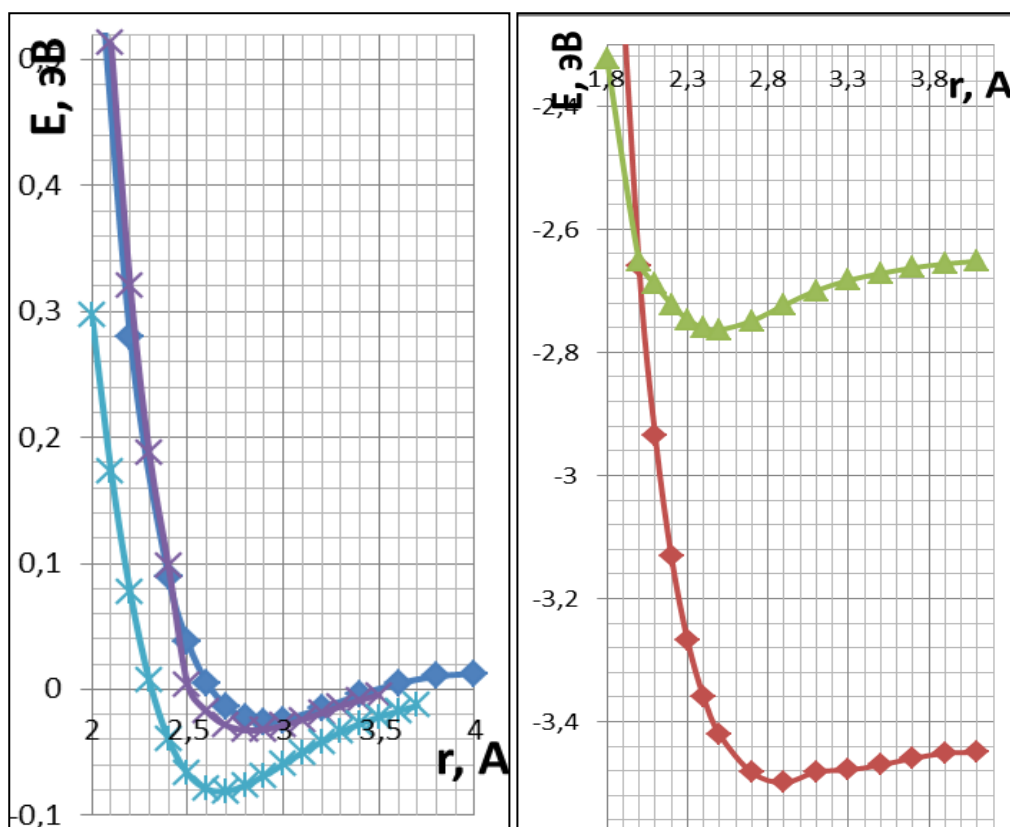


Рис. 3.1.6. Энергетические кривые, характеризующие процесс адсорбционного взаимодействия мономера метакриловой кислоты: с УНТ типа (6,0), используя центр 1 – кривая синего цвета; с УНТ типа (9,0), используя центр 1 – кривая красного цвета; с УНТ типа (9,0), используя центр 2 – кривая зеленого цвета; с УНТ типа (12,0), используя центр 1 – кривая фиолетового цвета; д) с УНТ типа (12,0), используя центр 2 – кривая голубого цвета.

Таблица 5. Основные характеристики взаимодействия мономера метакриловой кислоты с УНТ типов (6,0), (9,0) и (12,0) для двух вариантов ориентации мономера относительно поверхности нанотрубки с использованием активных центров 1 и 2: r – расстояние адсорбции, $E_{ад}$ – энергия адсорбции.

| Тип УНТ | Диаметр, Å | Активный центр мономера | r , Å | $E_{ад}$, эВ |
|---------|------------|-------------------------|---------|---------------|
| (6,0) | 4,70 | 1 | 2,9 | -0,03 |
| (6,0) | 4,70 | 2 | - | - |
| (9,0) | 7,05 | 1 | 2,9 | -3,50 |
| (9,0) | 7,05 | 2 | 2,5 | -2,76 |
| (12,0) | 9,40 | 1 | 2,8 | -0,03 |
| (12,0) | 9,40 | 2 | 2,7 | -0,08 |

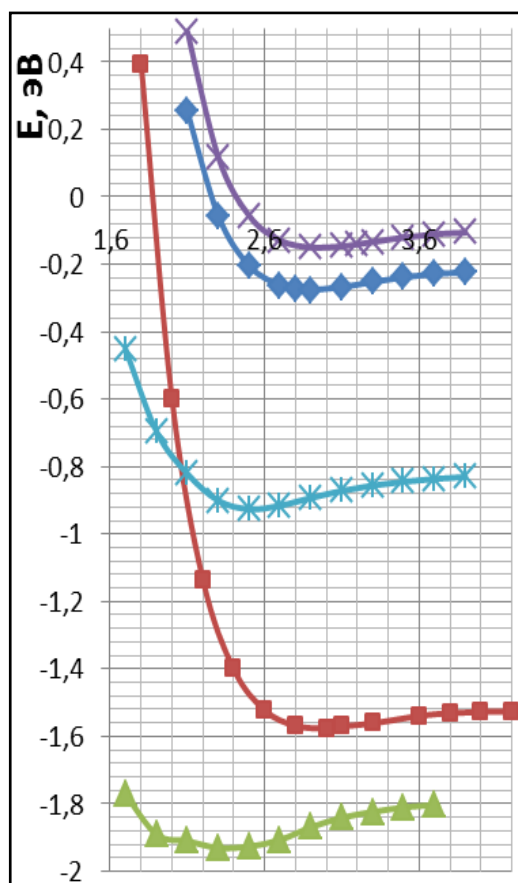


Рис. 3.1.7. Энергетические кривые, характеризующие процесс адсорбционного взаимодействия мономера метилметакрилата: с УНТ типа (6,0), используя центр 1 – кривая синего цвета; с УНТ типа (9,0), используя центр 1 – кривая зеленого цвета; с УНТ типа (9,0), используя центр 2 – кривая красного цвета; с УНТ типа (12,0), используя центр 1 – кривая голубого цвета; д) с УНТ типа (12,0), используя центр 2 – кривая фиолетового цвета.

Таблица 6. Основные характеристики взаимодействия мономера метилметакрилат с УНТ типа (6,0), (9,0) и (12,0) для двух вариантов 1 и 2 ориентации молекулы относительно поверхности нанотрубки: r – расстояние адсорбции, $E_{ад}$ – энергия адсорбции.

| Тип УНТ | Диаметр, Å | Вариант присоединения молекулы | r , Å | $E_{ад}$, Эв |
|---------|------------|--------------------------------------|---------|---------------|
| (6,0) | 4,70 | 1 | 2,9 | -0,09 |
| (6,0) | 4,70 | 2 | - | - |
| (9,0) | 7,05 | 1 | 2,9 | -0,15 |
| (9,0) | 7,05 | 2 | 3,0 | -0,09 |
| (12,0) | 9,40 | 1 | 2,9 | -0,03 |
| (12,0) | 9,40 | 2 | 2,5 | -0,02 |

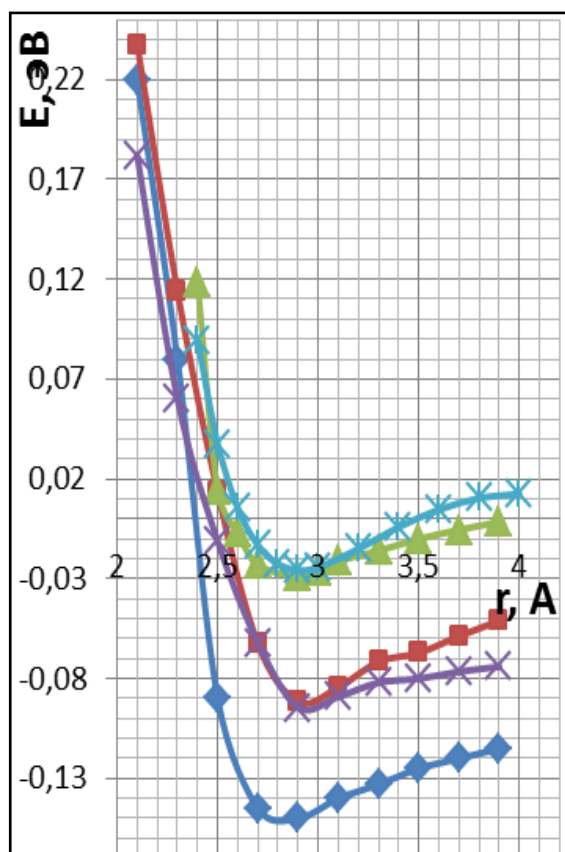


Рис. 3.1.8. Энергетические кривые, характеризующие процесс адсорбционного взаимодействия мономера метилметакрилат: с УНТ типа (6,0), используя центр 1 – кривая синего цвета; с УНТ типа (9,0), используя центр 1 – кривая зеленого цвета; с УНТ типа (9,0), используя центр 2 – кривая красного цвета; с УНТ типа (12,0), используя центр 1 – кривая голубого цвета; д) с УНТ типа (12,0), используя вариант 2 – кривая фиолетового цвета.

Таблица 7. Основные характеристики взаимодействия мономера метилметакрилата с УНТ типов (6,0), (9,0) и (12,0) для двух вариантов ориентации молекулы относительно поверхности нанотрубки с использованием активных центров 1 и 2: r – расстояние адсорбции, $E_{ад}$ – энергия адсорбции.

| Тип УНТ | Диаметр, Å | Активный центр мономера | r , Å | $E_{ад}$, эВ |
|---------|------------|-------------------------|---------|---------------|
| (6,0) | 4,70 | 1 | 2,9 | -0,09 |
| (6,0) | 4,70 | 2 | - | - |
| (9,0) | 7,05 | 1 | 2,9 | -0,15 |
| (9,0) | 7,05 | 2 | 3,0 | -0,09 |
| (12,0) | 9,40 | 1 | 2,9 | -0,03 |
| (12,0) | 9,40 | 2 | 2,9 | -0,02 |

Таким образом, установлено, что наиболее активно взаимодействие рассмотренных структурных составляющих - мономеров метакриловой кислоты, метилметакрилата и бутилметакрилата - происходит с однослойной углеродной нанотрубкой (9, 0), при этом предпочтительной является вариант ориентации мономера относительно поверхности УНТ с использованием активного центра 1 - атом кислорода. Взаимодействие в этом случае реализуется на расстоянии 2,9 Å для бутилметакрилата 2,3 Å для метилметакрилата, 2,9 Å для метакриловой кислоты. Соответствующие энергии адсорбции равны 0,15 эВ, 1,93 эВ и 3,50 эВ. Сравнение этих энергий доказывает, что наиболее активно с УНТ взаимодействует мономер метакриловой кислоты.

Взаимодействие структурных составляющих тройного сополимера БМА-ММА-МКА с хиральными углеродными нанотрубками типов

Далее рассмотрено взаимодействие структурных составляющих тройного сополимера БМА-ММА-МКА с хиральными однослойными углеродными нанотрубками типов (7, 1), (8, 4), (10, 5). Процесс взаимодействия, как и ранее, моделировался пошаговым приближением структурных единиц - мономеров метакриловой кислоты, метилметакрилата и бутилметакрилата - к атому углерода на поверхности УНТ с использованием одного из активных центров мономеров (атома кислорода или атома углерода).

На рис. 3.1.9, 3.1.10 и 3.1.11 представлены полученные в результате выполненных расчетов энергетические кривые процесса адсорбционного взаимодействия мономеров метакриловой кислоты, ММА и БММА с выбранными хиральными нанотубулярными системами. Анализ этих кривых показал, что во всех случаях на них присутствует минимум. Практически все варианты взаимодействия дали положительный результат, то есть оказались возможными. Только случай взаимодействия метакриловой кислоты с нанотрубкой (7,1) оказался энергетически мало выгодным ($E_{ад} = 0,03$ эВ). Основные характеристики взаимодействия структурных единиц тройного сополимера с углеродными нанотрубками представлены в таблицах 8, 9 и 10.

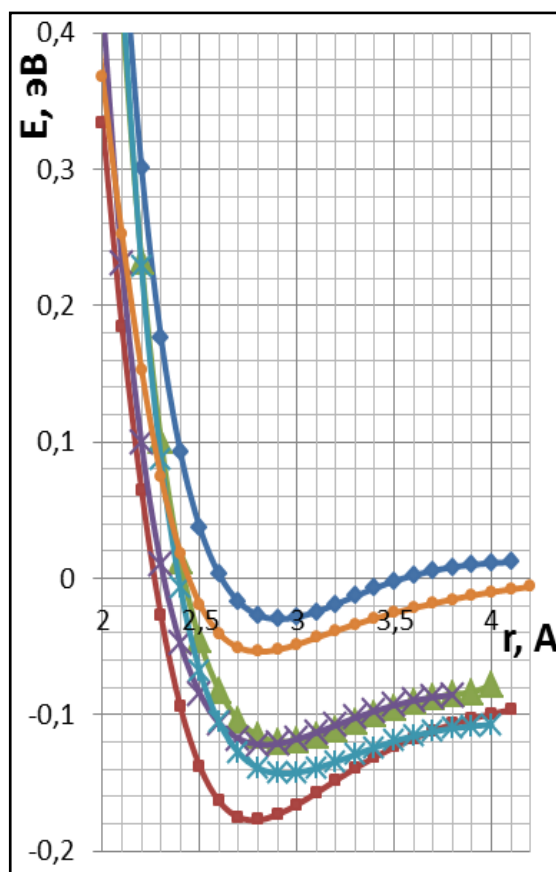


Рис. 3.1.9. Энергетические кривые, характеризующие процесс адсорбционного взаимодействия мономера метакриловой кислоты: с УНТ типа (7,1), используя центр 1 – кривая синего цвета; с УНТ типа (7,1), используя центр 2 – кривая красного цвета; с УНТ типа (8,4), используя центр 1 – кривая зеленого цвета; с УНТ типа (8,4), используя центр 2 – кривая фиолетового цвета; с УНТ типа (10,5), используя центр 1 – кривая голубого цвета; с УНТ типа (10,5), используя вариант 2 – кривая оранжевого цвета.

Таблица 8. Основные характеристики процесса взаимодействия мономера метакриловой кислоты с УНТ типов (7,1), (8,4) и (10,5) для двух вариантов ориентации мономера относительно поверхности нанотрубки с использованием активных центров 1 и 2: r – расстояние адсорбции, $E_{ад}$ – энергия адсорбции.

| Тип УНТ | Диаметр, Å | Активный центр мономера | r , Å | $E_{ад}$, эВ |
|---------|------------|-------------------------|---------|---------------|
| (7,1) | 5,91 | 1 | 2,9 | -0,03 |
| (7,1) | 5,91 | 2 | 2,8 | -0,18 |
| (8,4) | 7,05 | 1 | 2,9 | -0,12 |
| (8,4) | 7,05 | 2 | 3,0 | -0,19 |
| (10,5) | 10,36 | 1 | 2,9 | -3,03 |
| (10,5) | 10,36 | 2 | 2,8 | -2,72 |

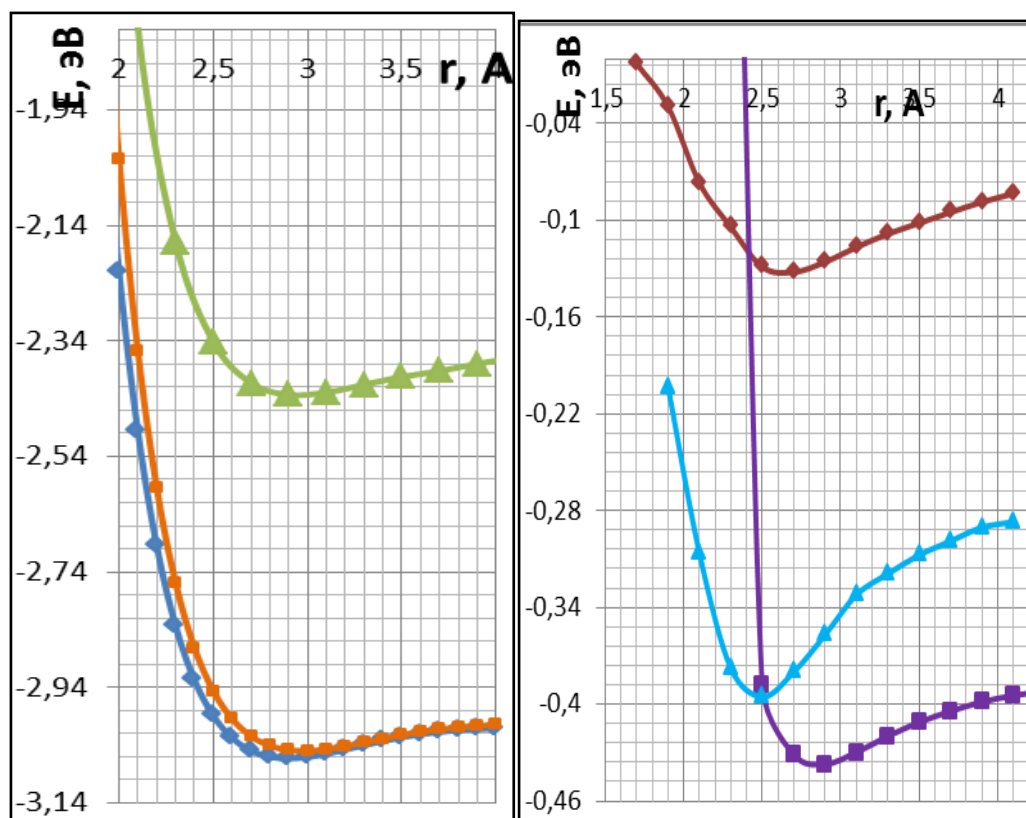


Рис. 3.1.10. Энергетические кривые, характеризующие процесс адсорбционного взаимодействия мономера метилметакрилата: с УНТ типа (7,1), используя центр 1 – кривая синего цвета; с УНТ типа (7,1), используя центр 2 – кривая красного цвета; с УНТ типа (8,4), используя центр 1 – кривая зеленого цвета; с УНТ 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.

Таблица 9. Основные характеристики взаимодействия мономера метилметакрилата с УНТ типа (7,1), (8,4) и (10,5) для двух вариантов ориентации мономера относительно поверхности нанотрубки с использованием активных центров 1 и 2: r – расстояние адсорбции, $E_{ад}$ – энергия адсорбции.

| Тип УНТ | Диаметр, Å | Вариант присоединения молекулы | r , Å | $E_{ад}$, эВ |
|---------|------------|--------------------------------|---------|---------------|
| (7,1) | 5,91 | 1 | 2,9 | -3,06 |
| (7,1) | 5,91 | 2 | 2,7 | -0,13 |
| (8,4) | 7,05 | 1 | 2,9 | -2,43 |
| (8,4) | 7,05 | 2 | 2,9 | -0,44 |
| (10,5) | 10,36 | 1 | 3,0 | -3,05 |
| (10,5) | 10,36 | 2 | 2,5 | -0,39 |

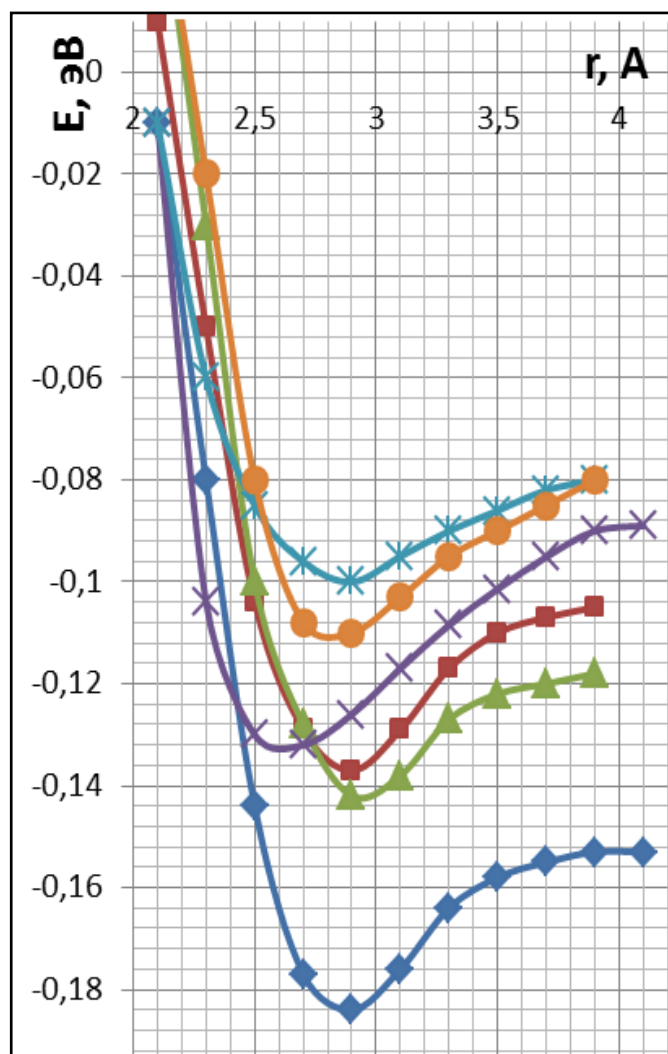


Рис. 3.1.11. Энергетические кривые, характеризующие процесс адсорбционного взаимодействия мономера бутилметакрилат: с УНТ типа (7,1), используя центр 1 – кривая синего цвета; с УНТ типа (7,1), используя центр 2 – кривая фиолетового цвета; с УНТ типа (8,4), используя центр 1 – кривая красного цвета; с УНТ типа (8,4), используя центр 2 – кривая голубого цвета; с УНТ типа (10,5), используя центр 1 – кривая зеленого цвета; с УНТ типа (10,5), используя центр 2 – кривая оранжевого цвета.

Таблица 10. Основные характеристики взаимодействия мономера бутилметакрилат с УНТ типа (7,1), (8,4) и (10,5) для двух вариантов ориентации мономера относительно поверхности нанотрубки с использованием активных центров 1 и 2: r – расстояние адсорбции, $E_{ад}$ – энергия адсорбции.

| Тип УНТ | Диаметр, Å | Вариант присоединения молекулы | r , Å | $E_{ад}$, эВ |
|---------|------------|--------------------------------|---------|---------------|
| (7,1) | 5,91 | 1 | 2,9 | -0,18 |
| (7,1) | 5,91 | 2 | 2,8 | -0,13 |
| (8,4) | 7,05 | 1 | 2,9 | -0,14 |
| (8,4) | 7,05 | 2 | 3,0 | -0,10 |
| (10,5) | 10,36 | 1 | 2,9 | -0,14 |
| (10,5) | 10,36 | 2 | 2,8 | -0,10 |

Анализ полученных энергий адсорбции показал, что для структурной составляющей тройного сополимера – метакриловой кислоты - наиболее предпочтительным является взаимодействие с углеродной нанотрубкой типа (10,5): значения энергий адсорбции максимальны из всех полученных при расчетах. При этом более предпочтительным оказался вариант взаимодействия с использованием активного центра 1 - атома кислорода. Расстояние взаимодействия (расстояние адсорбции) в этом случае составило 2,9 Å. В случае метилметакрилата выгодных с энергетической точки зрения взаимодействий несколько: это взаимодействия с нанотрубками (7, 1), (8, 4) и (10, 5) при использовании центра 1. При этом более предпочтительными являются взаимодействия с тубуленами (7,1) и (10,5). Для мономера бутилметакрилата также сложно выделить наиболее энергетически выгодное взаимодействие, так как все выбранные типы УНТ показали практически

одинаковые результаты (энергии взаимодействия варьируются от -0,1эВ до -0,18 эВ). Все случаи взаимодействия соответствуют физической адсорбции.

В таблице 11 представлены обобщенные результаты расчетов характеристик взаимодействия структурных составляющих тройного сополимера БМА-ММА-МКА с углеродными нанотрубками различных типов, хиральности и диаметра.

Таблица 11. Обобщенные характеристики взаимодействия мономеров метакриловой кислоты, метилметакрилата и бутилметакрилата с углеродными нанотрубками различных типов, хиральности и диаметра для двух вариантов ориентации мономеров относительно поверхности нанотрубки с использованием активных центров 1 и 2: r – расстояние адсорбции, $E_{ад}$ – энергия адсорбции.

| Тип нанотрубки | | | D, Å | Взаимодействующие молекулы | | | | | | | |
|----------------|---------|--------|-------|----------------------------|---------------|------------------|---------------|------------------|---------------|------------------|---------------|
| | | | | Метакриловая кислота | | | | Метилметакрилат | | | |
| | | | | Активный центр 1 | | Активный центр 2 | | Активный центр 1 | | Активный центр 2 | |
| | | | | r , Å | $E_{ад}$, эВ | r , Å | $E_{ад}$, эВ | r , Å | $E_{ад}$, эВ | r , Å | $E_{ад}$, эВ |
| Ахиральные | Arm | (5,5) | 6,78 | 2,9 | -0,06 | - | - | 2,9 | 0,08 | 2,9 | -0,05 |
| | | (6,6) | 8,14 | 3,0 | -0,02 | 2,9 | -0,05 | 2,9 | -0,12 | 3,0 | -0,05 |
| | | (8,8) | 10,85 | 2,9 | -0,22 | 2,7 | -0,19 | 3,0 | -0,15 | 2,7 | -0,13 |
| | Zig-zag | (6,0) | 4,70 | 2,9 | -0,03 | - | - | 2,9 | -0,28 | - | - |
| | | (9,0) | 7,05 | 2,9 | -3,50 | 2,5 | -2,76 | 2,3 | -1,93 | 3,0 | -1,58 |
| | | (12,0) | 9,40 | 2,8 | -0,03 | 2,7 | -1,68 | 2,9 | -0,15 | 2,5 | -0,93 |
| Хиральные | | (7,1) | 5,91 | 2,9 | -0,03 | 2,8 | -0,18 | 2,9 | -3,06 | 2,7 | -0,13 |
| | | (8,4) | 7,05 | 2,9 | -0,12 | 3,0 | -0,19 | 2,9 | -2,43 | 2,9 | -0,43 |
| | | (10,5) | 10,36 | 2,9 | -3,03 | 2,8 | -2,72 | 3,0 | -3,05 | 2,5 | -0,39 |

Итак, установленный факт взаимодействия структурных единиц тройного сополимера метилметакрилата, бутилметакрилата и метакриловой кислоты с поверхностью хиральных и ахиральных однослойных углеродных нанотрубок объясняет механизм создания композитного полимерного материала на основе тройного сополимера полиметилметакрилата, полибутилметакрилата и полиметакриловой кислоты, армированного нанотрубками, при адсорбционном взаимодействии мономеров сополимера с УНТ, приводящем к созданию стабильных полимерных комплексов.

3.2. Теоретические исследования механизма взаимодействия полиметилметакрилата с однослойными УНТ.

Одним из основных составляющих рассмотренного тройного сополимера, присутствующего в большем процентном количестве (за счет присутствия как в основном сополимере, так и в веществе - катализаторе процесса полимеризации) является полиметилметакрилат. Поэтому было интересно узнать, как происходит процесс взаимодействия углеродных нанотрубок с фрагментом ПММА, содержащем несколько структурных единиц - мономеров метилметакрилата. С этой целью, основываясь на результатах выполненных теоретических исследований, представленных выше, нами были выполнены DFT-расчеты процессов взаимодействия однослойных углеродных нанотрубок (8,8), (7,1), (9,0), (8,4) и (10,5), обладающих максимальной адсорбционной активностью при взаимодействии со структурными составляющими (мономерами) полиметилметакрилата, с фрагментом полиметилметакрилата $[-CH_2C(CH_3)(COOCH_3)-]_n$, состоящего из трех структурных единиц ($n = 3$). На рисунке 3.2.1 представлен данный фрагмент ПММА до оптимизации структуры и после оптимизации, выполненные в программном пакете GaussView.

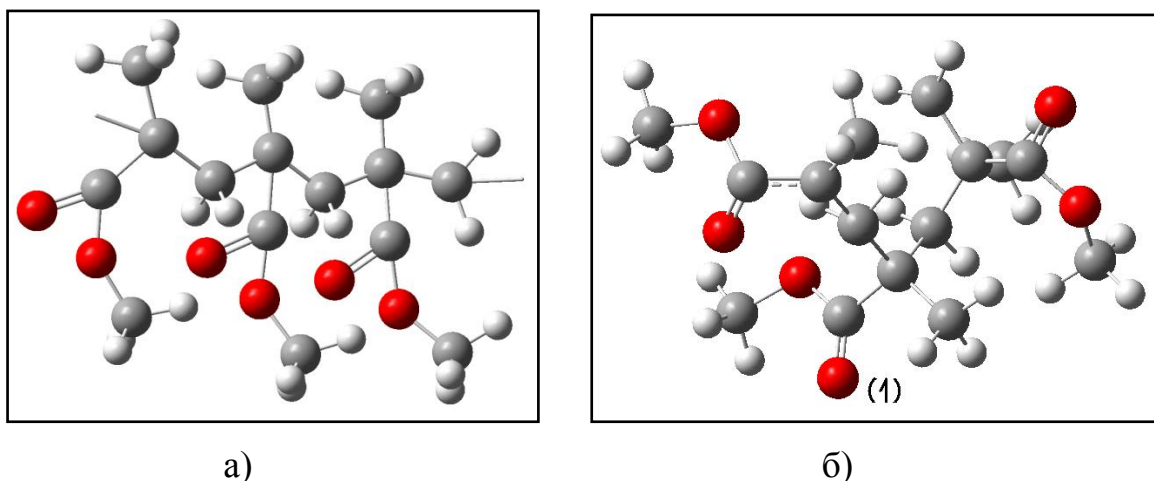


Рис. 3.2.1. Фрагмент полиметилметакрилата, состоящий из трех структурных единиц (мономеров) метилметакрилата: до оптимизации (а) и после оптимизации (б).

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 полиметилметакрилата на поверхности углеродных нанотрубок. Процесс взаимодействия моделировался пошаговым приближением фрагмента полиметилметакрилата к атому углерода поверхности нанотрубок выбранных типов с шагом $0,1 \text{ \AA}$. Для моделирования нанотрубок была использована модель молекулярного кластера. Атом углерода находился примерно в центре кластера, что позволило избежать краевых эффектов. На рис. 3.2.2 представлена модель взаимодействующей нанотрубки (10, 5) и фрагмента полиметилметакрилата. В результате выполненных расчетов были построены энергетические кривые процесса взаимодействия (рис. 3.2.3). Основные параметры адсорбционного взаимодействия представлены в таблице 12.

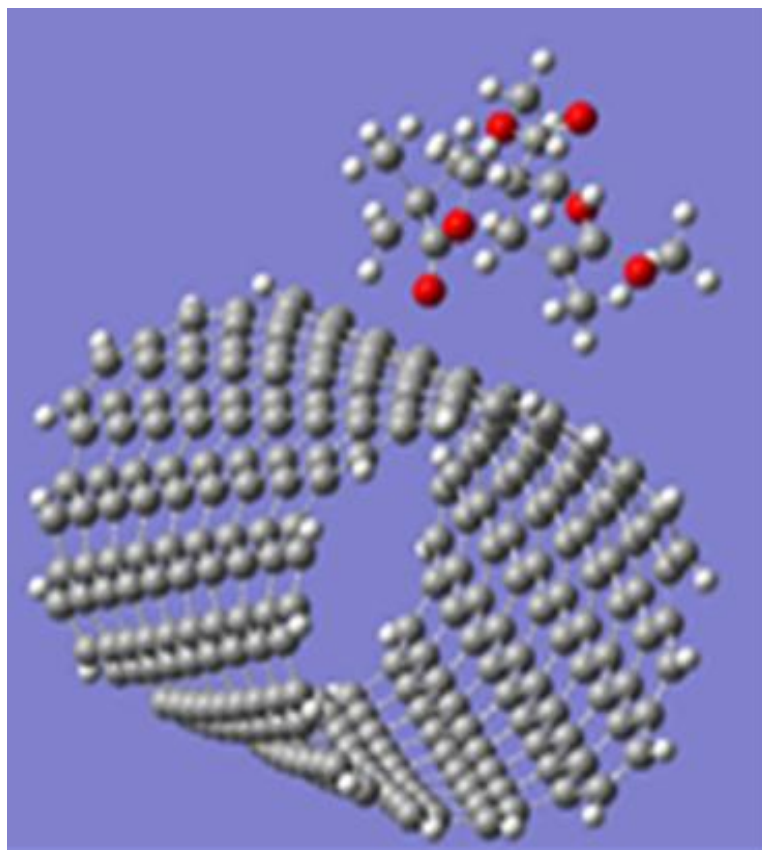


Рис. 3.2.2. Модель взаимодействующей углеродной нанотрубки (10, 5)) и фрагмента полиметилметакрилата.

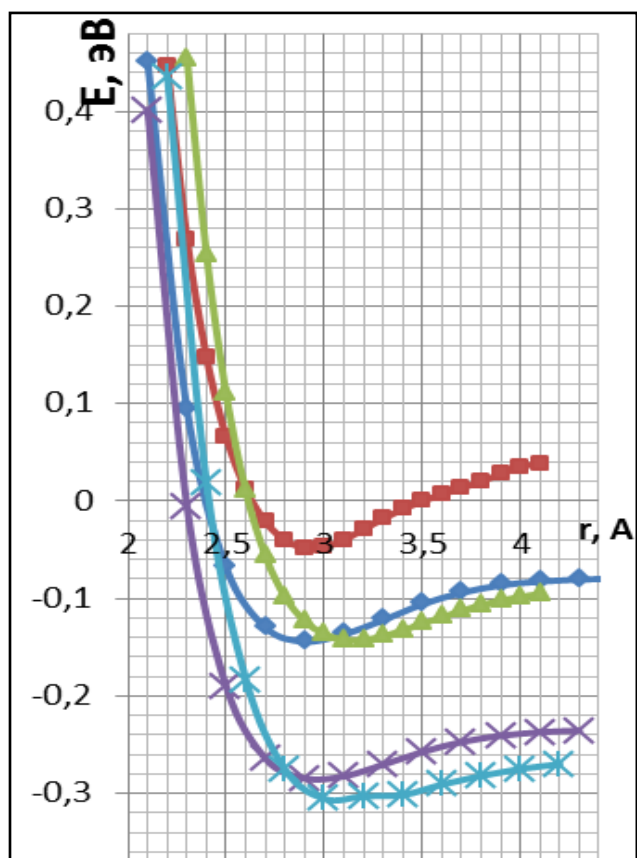


Рис. 3.1.3. Энергетические кривые, характеризующие процесс адсорбционного взаимодействия фрагмента полиметилметакрилата: с УНТ типа (7,1) – кривая синего цвета; с УНТ типа (8,8) – кривая красного цвета; с УНТ типа (9,0) – кривая зеленого цвета; с УНТ типа (10,5) – кривая фиолетового цвета; с УНТ типа (8,4) – кривая голубого цвета.

Таблица 12. Основные характеристики взаимодействия фрагмента полиметилметакрилата с углеродными нанотрубками типов (8,8), (9,0) (7,1) и (10,5): r – расстояние адсорбции, $E_{ад}$ – энергия адсорбции.

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

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

3.3. Особенности электронно-энергетического строения полученных полимерных нанокомпозитов на основе полиметилметакрилата и УНТ.

Выполнен анализ электронно-энергетического строения комплексов, образованных углеродными нанотрубками различных типов и фрагментом полиметилметакрилата $[-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)-]_n$, содержащего три структурные единицы. Для исследования были выбраны нанотрубулены, показавшие максимальную адсорбционную активность в отношении мономеров метилметакрилата и фрагмента ПММА. Анализ ширины запрещенной зоны ΔE_g адсорбционных комплексов, определяемой как

разность энергий верхней заполненной $E_{ВЗМО}$ и нижней вакантной $E_{НВМО}$ орбиталей, обнаружил, что система по типу проводимости представляет собой полупроводник (величина ΔE_g варьируется от 0,10 эВ до 2,8 эВ для разных комплексов). Таким образом, введение полупроводящих нанотрубок в полимерную матрицу полиметилметакрилата, являющуюся по типу проводимости диэлектриком [5,108], приводит к появлению полупроводящих свойств у полученного полимерного нанокомпозита. Значения энергий орбиталей были рассчитаны с помощью программы «Gaussview», которая представляет собой набор подпрограмм, применяемых в сочетании с основной программой «Gaussian». Результаты исследования ΔE_g представлены в таблице 13.

Итак, полученные результаты позволяют прогнозировать возможность применения нанокомпозитов на основе полиметилметакрилата, допированного углеродными нанотрубками, в качестве материала приборов нанoeлектроники, обладающего полупроводниковыми свойствами.

Таблица 13. Значения ширины запрещенной зоны полимерных комплексов, полученных при присоединении фрагмента ПММА к углеродным нанотрубкам различных типов.

| Тип нано- трубки | Молекула | Вариант присоединени я | Ширина запрещенной зоны ΔE_g , эВ |
|------------------------|---|-------------------------------------|---|
| (9,0) | [-CH ₂ C(CH ₃)(COOCH ₃)-] _n | активный центр атом кислорода | 0,26 |
| (10,5) | | | 0,45 |
| (7,1) | | | 0,10 |
| (8,4) | | | 1,30 |

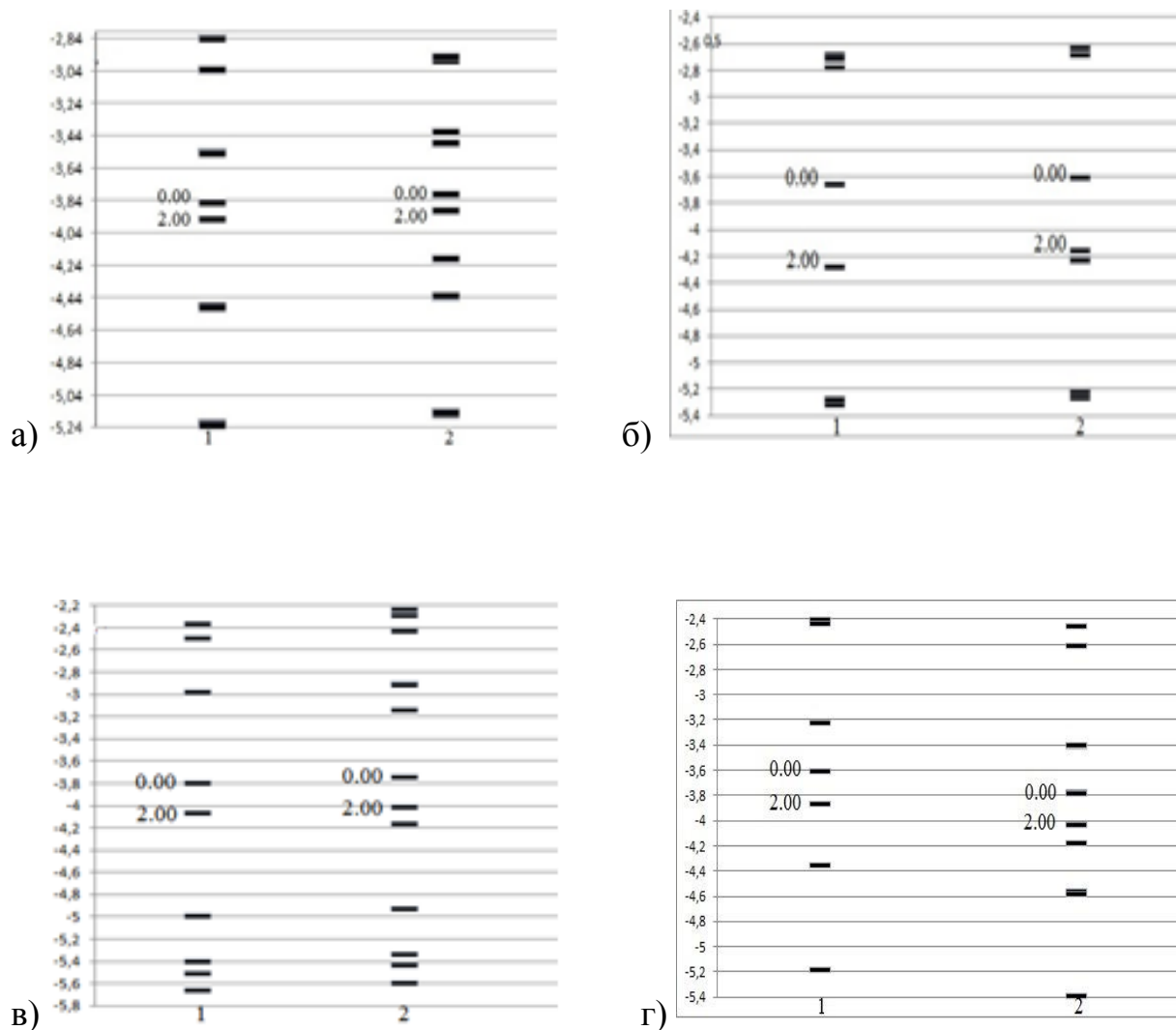


Рис. 3.3.1. Спектры одноэлектронных состояний: а) 1 – УНТ типа (7,1), 2 – системы «полиметилметакрилат + УНТ (7,1)»; б) 1 – УНТ типа (10,5), 2 – системы «полиметилметакрилат+УНТ (10,5)»; в) 1 – УНТ типа (8,4), 2 – системы «полиметилметакрилат+УНТ (8,4)»; г) 1 – УНТ типа (9,0), 2 – системы «полиметилметакрилат+УНТ (9,0)».

ГЛАВА 4. СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА НОВОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ТРОЙНОГО СОПОЛИМЕРА МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, БУТИЛМЕТАКРИЛАТА И МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ, ДОПИРОВАННОГО УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ.

В данной главе представлено описание разработанного нами способа получения нового композиционного материала на основе тройного сополимера метилметакрилата, бутилметакрилата и метакриловой кислоты путем допирования его углеродными нанотрубками, предполагающего использование ультразвукового воздействия для обеспечения равномерного распределения УНТ в объеме полимера. Приводятся результаты экспериментального исследования прочностных характеристик полимеров до введения и после введения углеродных нанотрубок. Также выполнены электрофизические исследования по измерению проводимости полученных образцов при воздействии переменного тока различной частоты и по измерению проводимости при различных напряжениях.

4.1. Технология получения новых композитных полимерных материалов, допированных углеродными нанотрубками.

Как было указано в главе 1, углеродные нанотрубки обладают уникальными механическими характеристиками и рассматриваются как эффективное средство для получения композитных полимерных материалов, обладающих высокими прочностными свойствами. Однако для реализации этой возможности необходимо обеспечить максимально равномерное диспергирование углеродных нанотрубок в полимерную матрицу. Это обеспечит эффективную передачу нагрузки от полимерного материала нанотрубке и, соответственно, к повышению прочностных характеристик

полимера. В противном случае УНТ могут ухудшить прочностные свойства материала.

Нами разработана модель оборудования, позволяющего наилучшим образом добиться необходимого результата. Заявленное устройство для допирования углеродных нанотрубок в полимерную матрицу отличается достаточной простотой изготовления, универсальностью и экономичностью.

Сущность данной модели поясняется чертежом, представленным на рис. 4.1.1, на котором изображено ультразвуковое устройство для допирования углеродных нанотрубок в полимерную матрицу. Устройство содержит емкость с нанотрубками (1), ультразвуковую ванну «Сапфир» (2), емкость с полимерным материалом (3), емкость со смесью полимера и углеродных нанотрубок (4), химическую посуду для высушивания полимерного нанокompозита (5).

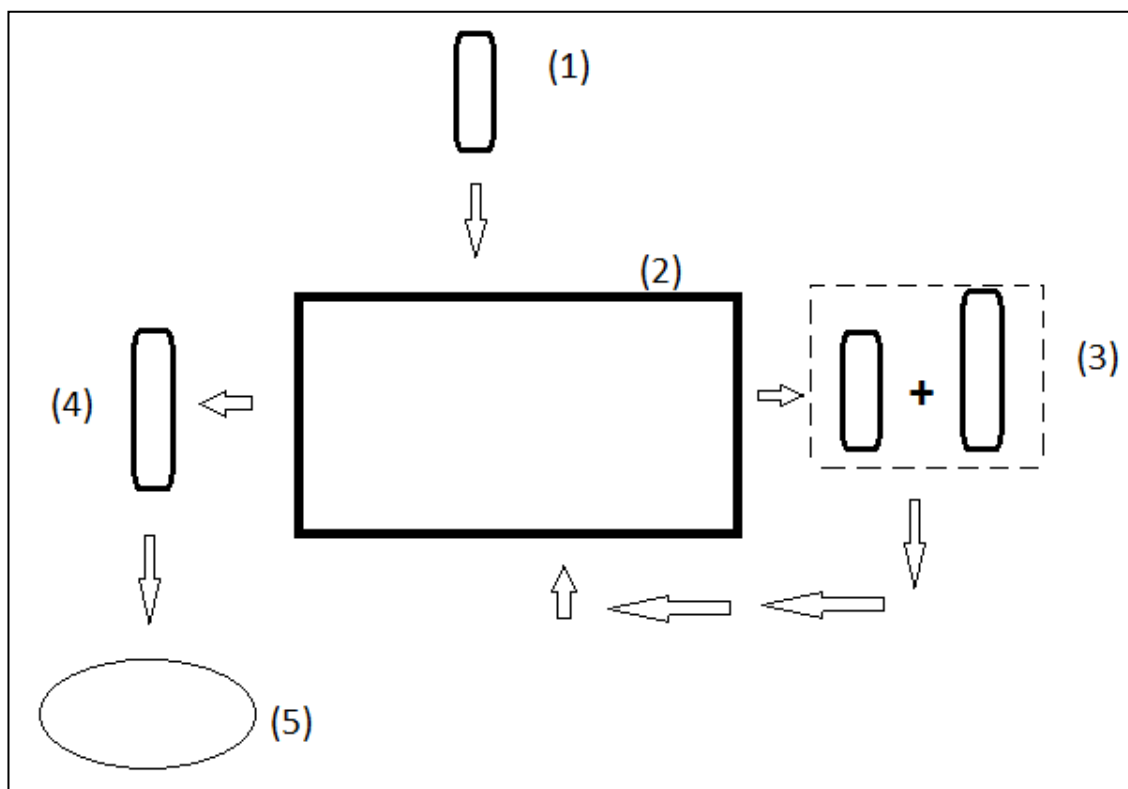


Рис. 4.1.1. Схема ультразвукового устройства для получения композита допированием углеродных нанотрубок в полимерную матрицу.

Ультразвуковое устройство для допирования углеродных нанотрубок в полимерную матрицу работает следующим образом:

1. Диспергирование нанотрубок в растворителе (например, этаноле). Процесс диспергирования осуществляется в ультразвуковой ванночке с водой в течение 20 - 30 мин. Причем необходимо следить за температурой воды, находящейся в ванне (температура не должна превышать 24 - 25 °C). Затем растворитель отгоняется таким образом, чтобы не происходила коагуляция нанотрубок (для этого при испарении в жидкости не должны появляться пузыри).
2. К полимерному материалу добавляется необходимое количество уже диспергированных нанотрубок. Процесс диспергирования в ультразвуковой ванночке повторяется для системы «полимерный порошок + УНТ» в течение 7 - 10 минут, сохраняя комнатную температуру в ванне.
3. Процесс высушивания полимерного нанокомпозита при комнатной температуре.

Нами создан опытный образец ультразвукового устройства для допирования углеродных нанотрубок в матрицу тройного сополимера, который был апробирован в лабораторных условиях. Опираясь на результаты предварительных теоретических исследований [77-86], доказавших возможность взаимодействия углеродных нанотрубок с мономерами тройного сополимера, выбранного нами в качестве основного объекта исследования, и используя методы приготовления полимерных композитов, армированных УНТ (внесение нанотрубок в порошок Карбодента, являющегося тройным сополимером метилметакрилата, бутилметакрилата и метакриловой кислоты), нами были изготовлены новые полимерные композитные материалы на основе выбранного сополимера (быстротвердеющей пластмассы) с различным содержанием углеродных нанотрубок.

На рисунке 4.1.2 представлен полимерный порошок в начальном состоянии (а) и после введения УНТ, выполненного с применением представленного ультразвукового устройства (б) до процесса полимеризации. На рисунке 4.1.3 приведены фотографии образца, выполненного из тройного сополимера, прошедшего процедуру полимеризации: а) образец полимера без углеродных нанотрубок, б) образец из композитного полимерного материала с добавленными нанотрубками 0,05 мас. %.



Рис. 4.1.2. Полимерный материал на основе тройного сополимера метилметакрилата, бутилметакрилата и метакриловой кислоты до процесса полимеризации: а) без УНТ; б) с содержанием УНТ 0,05 мас. %.



а)



б)

Рис. 4.1.3. Полимерный материал на основе тройного сополимера метилметакрилата, бутилметакрилата и метакриловой кислоты после процесса полимеризации: а) без УНТ; б) с содержанием УНТ 0,05 мас.%..

4.2. Экспериментальные измерения некоторых физико-механических характеристик нанокompозита на основе тройного сополимера метилметакрилата, бутилметакрилата и метакриловой кислоты, армированных углеродными нанотрубками.

В качестве объекта исследования нами был выбран полимерный материал, который представляет собой наполненную акриловую композицию типа "порошок — жидкость", отвердевающую при комнатной температуре. Для получения отвержденного полимера необходимо малое количество отвердителя (0,5 - 1,0 % от массы полимерного порошка). Отверждение проходит по механизму радикальной поликонденсации без выделения низкомолекулярного побочного вещества.

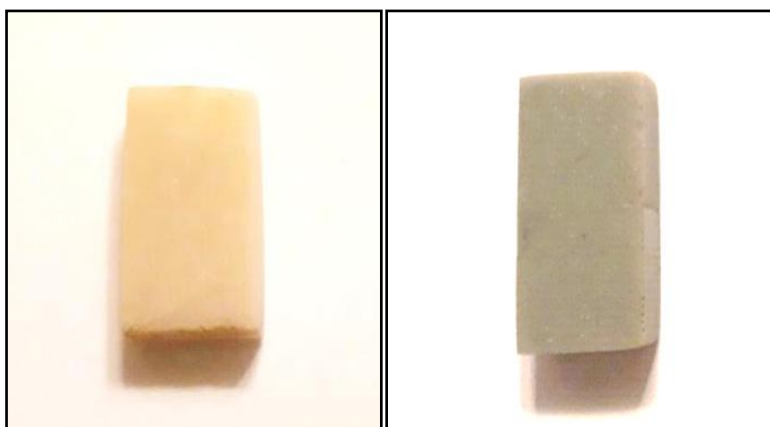
В качестве полимерного порошка применяется суспензионный тройной сополимер метилметакрилата, бутилметакрилата и метакриловой кислоты. Помимо этого полимерный порошок содержит около 40 % аппретированного

силаном минерального наполнителя — кварца, а также окись цинка, перекись бензоила.

Жидкость представленного полимера — метилметакрилат, содержащий аддукт эпоксидной смолы и метакриловой кислоты, диметилпаратолуидин, стабилизатор.

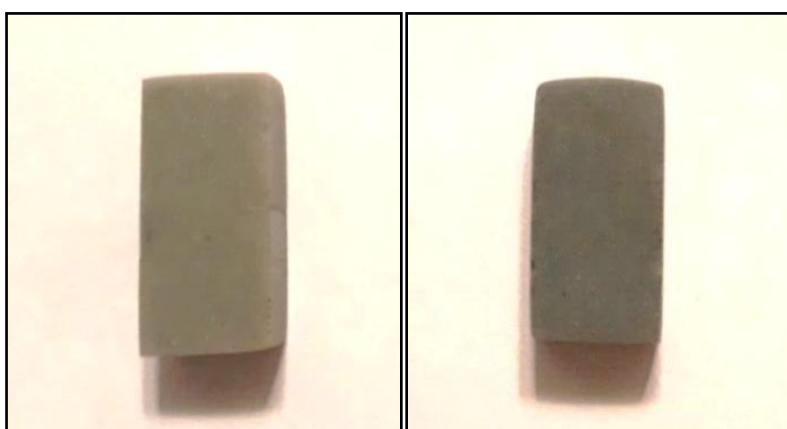
Выбор данного полимерного материала обусловлено тем, что процесс полимеризации происходит без дополнительных условий (при комнатной температуре), а также выбранный полимер легко обрабатывается и полируется. В процессе отверждения можно выделить две стадии: 1) начальная стадия — пастообразное состояние, когда отвердитель полностью растворяется в полимерном порошке (образование однородной массы), но возникновение трехмерной сетки не наступает; 2) конечная стадия — предельная стадия отверждения, образование трехмерной сетки.

В качестве модифицирующей добавки для создания композитного полимерного материала, обладающего улучшенными эксплуатационными характеристиками, были использованы УНТ, которые вводились в полимерную матрицу. Была подготовлена серия образцов (размерами 15x10x5 мм) с различным процентным содержанием УНТ (от 0,01 до 0,05 мас.%) от общей массы полимерного порошка и образец сравнения без УНТ (0 мас. %) - так называемый базовый образец. Данные образцы представлены на рисунке 4.2.1.



а)

б)



в)

г)

Рис. 4.2.1. Образы полимерных материалов: а) без УНТ (образец сравнения); б) с УНТ 0,01 мас.%; в) с УНТ 0,03 мас.%; г) с УНТ 0,05 мас.%.

Приготовленные образцы с различным процентным содержанием УНТ 0,01 мас.%, 0,03 мас.% и 0,05 мас.% были подвергнуты испытаниям для определения некоторых наиболее значимых физико-механических характеристик полимерного композита, а именно, определены материалы. Также данные характеристики исследовались и у образцов полимера, не содержащих УНТ.

Во-первых, приготовленные образцы были подвергнуты испытанию на твердость по методу Роквелла с помощью твердомера ТКСМ-14 [68-69, 71]. На рисунке 4.2.2 представлено схематическое изображение используемого твердомера. Преимуществом данного способа определения твердости является то, что метод является неразрушающим.

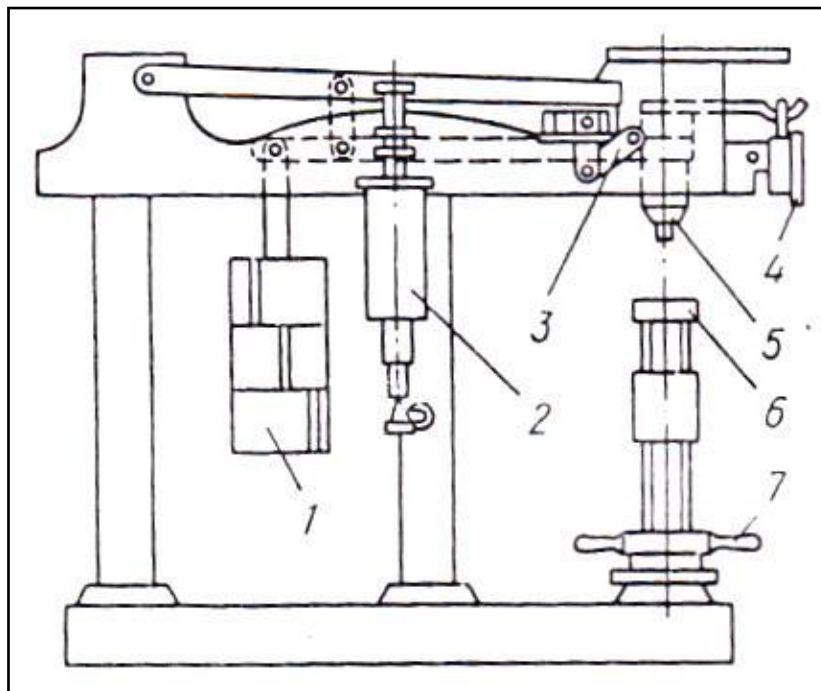


Рис. 4.2.2. Схема прибора для измерения твердости вдавливанием алмазного конуса или стального шарика (измерение по Роквеллу): 1- прикладываемая нагрузка, 2 – регулятор, 3 – рукоятка, 4 – циферблат с двумя стрелками (большая – указатель твердости, маленькая – для контроля величины предварительного нагружения), 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 алмазным индентором

с четырехгранной пирамидой с углом 136° между противоположными гранями, что соответствует ГОСТ 2999-45. Измерения твердости проводятся вдавливанием алмазного индентора при условной нагрузке $HRC45 \text{ кгс/мм}^2$ в нескольких полях, не менее 7-10 уколов на каждом образце по всей поверхности. Полученные результаты усреднялись. Для получения правильного отпечатка были соблюдены следующие условия: образец должен иметь толщину не менее 2-5 мм, центр отпечатка должен быть удален от края образца не менее, чем на расстояние, равное диаметру алмазного индентора, и от центра соседнего отпечатка на расстояние, равное двум диаметрам алмазного индентора. Полученные значения твердости, а также их погрешности представлены в таблице 4.1.1.

Таблица 4.1.1. Значения твердости композитных образцов на основе тройного сополимера с различным процентным содержанием углеродных нанотрубок, σ – среднеквадратичное отклонение.

| Содержание УНТ в полимерном материале, % | 0 | 0,01 | 0,03 | 0,05 |
|---|------------|------------|------------|------------|
| Твердость $\pm \sigma$, $HRC 45 \text{ кгс/мм}^2$ | 39 ± 4 | 44 ± 2 | 52 ± 4 | 68 ± 2 |

На рисунке 4.2.3. представлена графическая зависимость твердости полученных образцов от процентного содержания УНТ в них. Также указаны планки погрешности (по вертикальной оси) при измерении твердости в 7-10 различных местах для каждого образца.

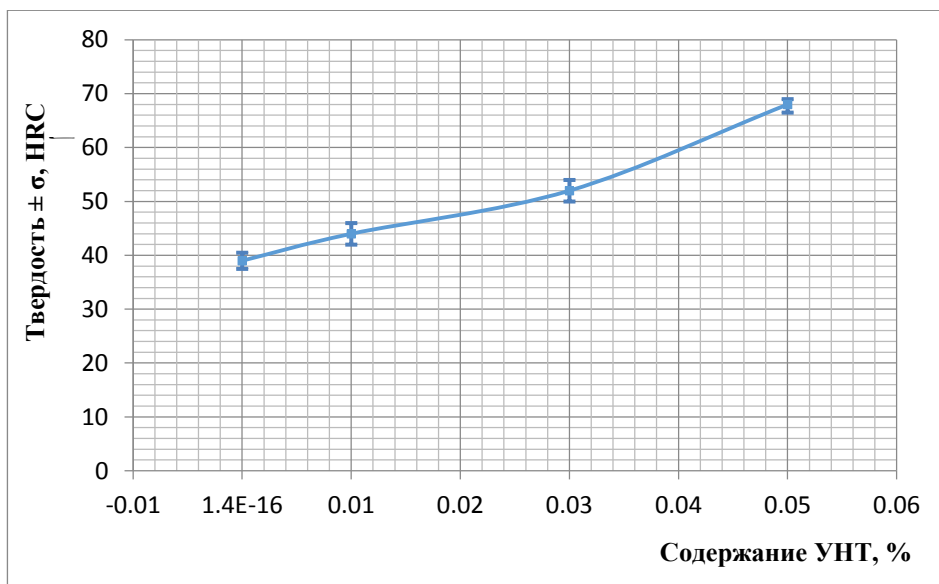


Рис. 4.2.3. Зависимость твердости образцов от процентного содержания УНТ в них.

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 4.2.2 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 - 0,1мм/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 50кН. Принцип действия машины основан на преобразовании кинетической

энергии, вырабатываемой сервоприводом, в усилие нагрузки, прикладываемой к испытываемому образцу.

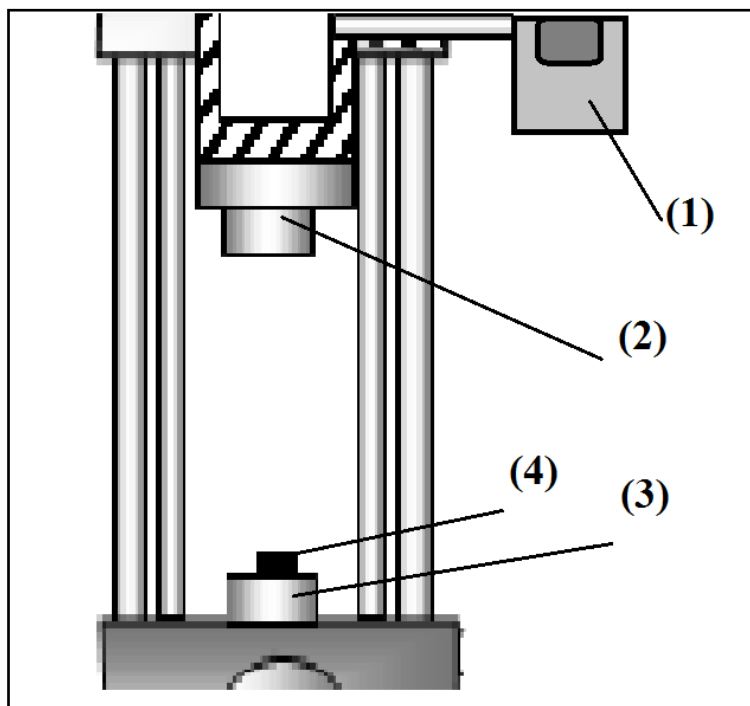


Рис. 4.2.3. Схема нижней части универсальной испытательной машины РЭМ-50-1 при исследовании на сжатие: 1 - монитор ПК, 2 – верхняя подвижная траверса, 3 – нижняя неподвижная траверса, 4 – исследуемый образец.

Полученные значения максимально допустимой нагрузки и разрушающего напряжения композитных образцов с разным процентным содержанием УНТ приведены в таблице 4.1.2.

Таблица 4.1.2. Значения максимально допустимой нагрузки и разрушающего напряжения композитных образцов на основе тройного сополимера 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 рисунке 4.2.5 и 4.2.6 представлены следующие графические зависимости: максимально допустимая нагрузка от процентного содержания УНТ и разрушающее напряжение от процентного содержания УНТ.

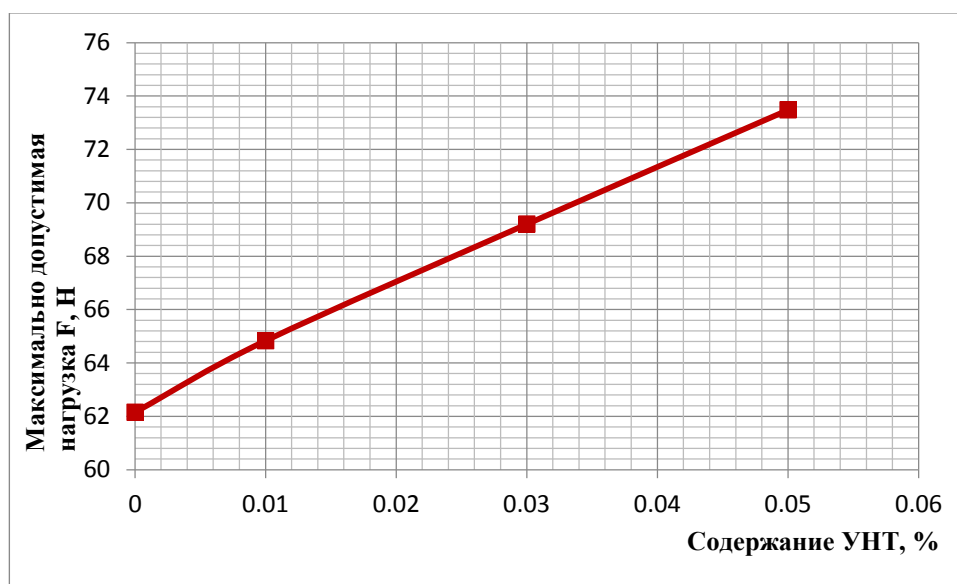


Рис. 4.2.5. Зависимость максимально допустимой нагрузки образцов композиционного материала, армированного углеродными нанотрубками, взятыми в различном процентном содержании.

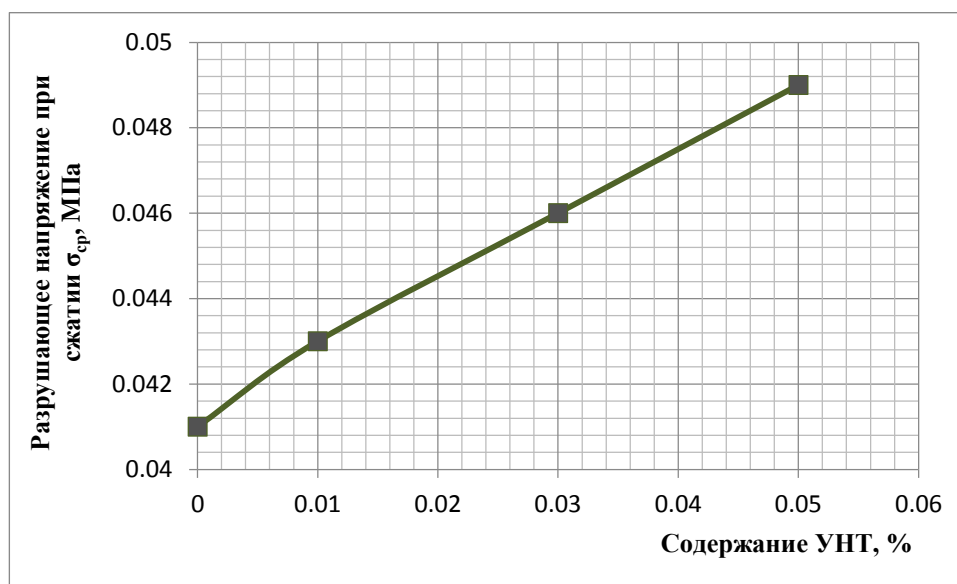


Рис. 4.2.6. Зависимость разрушающего напряжения образцов композиционного материала, армированного углеродными нанотрубками, взятыми в различном процентном содержании.

Анализ результатов позволил сделать вывод о том, что введение УНТ в общий объем полимерной матрицы в количестве 0,05 % по массе обеспечивает существенное улучшение эксплуатационных характеристик полимерного материала без критического ухудшения его цветовой характеристики.

4.3. Экспериментальные измерения электропроводности полимерных нанокомпозитов на основе тройного сополимера.

Для проведения измерения электропроводности были изготовлены образцы диаметром 20 мм и толщиной от 0,5 до 1,5 мм. Образцы для стабилизации их свойств выдерживались при температуре $t = 100^{\circ}\text{C}$ в течение нескольких часов.

В качестве электрофизической характеристики исследовалась проводимость нанокомпозитного материала на основе сополимеров метилового и этилового эфиров метакриловой кислоты с добавлением различного количества углеродных нанотрубок [86-87]. Испытания проводились с использованием прецизионного цифрового измерителя LCR параметров. Прибор позволяет измерять сопротивление при разных частотах и разности потенциалов при параллельной и последовательной схеме замещения. Для измерения проводимости к полученным образцам прикладывалась разность потенциалов в диапазоне от -1 В до 20 В с частотами 200 кГц, 300 кГц и 400 кГц. Разность потенциалов создавалась с помощью двух металлических электродов, между которыми зажимался исследуемый образец. В ходе исследования обнаружена нелинейная зависимость проводимости от приложенного напряжения для различных частот. Результаты экспериментальных исследований представлены на рис. 4.3.1.

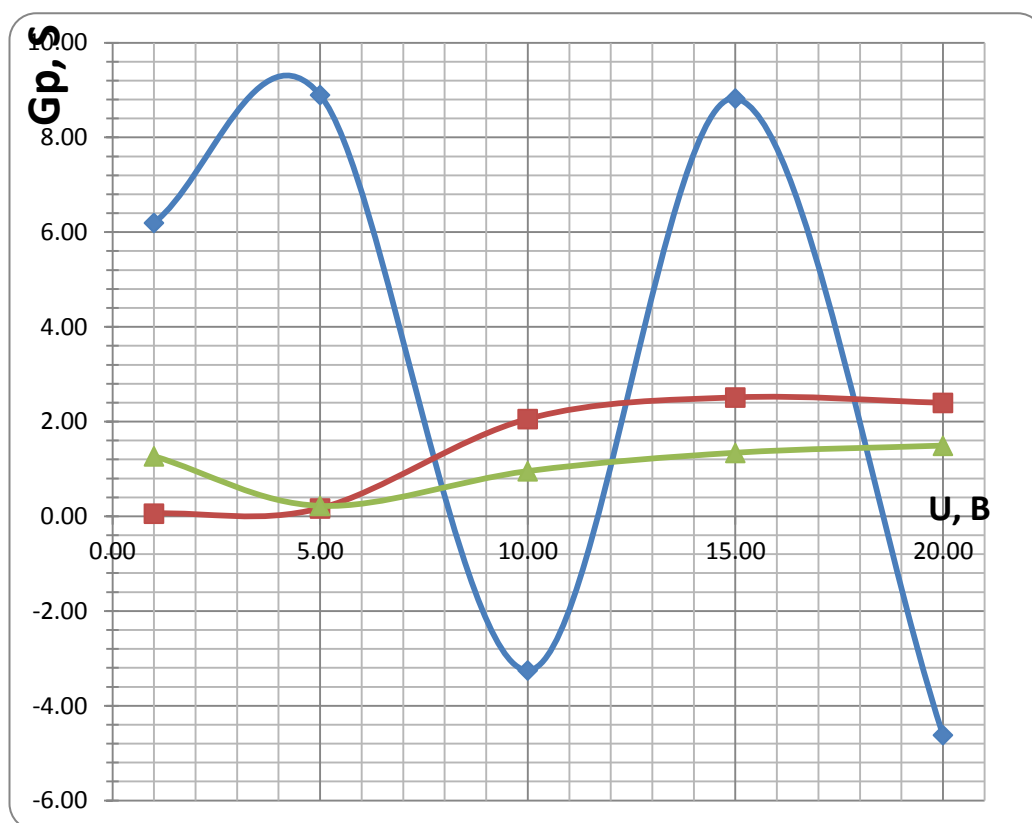


Рис. 4.3.1. Проводимость материала при различных значениях разности потенциала для частот 200 кГц график синего цвета, 300 кГц - график красного цвета и 400 кГц - график зеленого цвета.

Полученные нами экспериментальные зависимости можно объяснить, если учесть, что концентрация углеродных нанотрубок в полимерном материале достаточно далека от порога перколяции (явление перколяции рассмотрено нами в главе 1). В этом случае внесенные в полимерную матрицу нанотрубки выступают в качестве дополнительных сопротивлений, которые подключены параллельно к уже имеющейся сетке сопротивлений в среде полимера. Тогда значение проводимости можно представить следующим образом:

$$G = G_{pol} + G_{CNT}, \quad (4.3.1)$$

где G_{pol} – проводимость полимерной среды, G_{CNT} – проводимость углеродных нанотрубок. Соответственно, рост проводимости при низких частотах обусловлен падением сопротивления УНТ в низкочастотной области, что давно хорошо известно из теоретических исследований, описанных в работе [109].

Так, согласно этим работам выражение для плотности тока можно представить следующим образом:

$$j(t) = a_0 + \sum_{k=1}^{\infty} (a_k \cos k\omega t + b_k \sin k\omega t) \quad (4.3.2)$$

$$a_0 = \frac{eC}{\pi \hbar L_{l,s}} \sum a_{l,s} B(s, l, T) \sum_{n=-\infty}^{\infty} J_n^2 \left(\frac{aeE_0 l}{\omega} \right) \sin \varphi_n \cos \varphi_n, \quad (4.3.3)$$

$$\begin{aligned} a_k = & \frac{eC}{\pi \hbar L_{l,s}} \sum a_{l,s} B(s, l, T) \times \\ & \times \left\{ J_k \left(\frac{aeE_0 l}{\omega} \right) \left(J_0 \left(\frac{aeE_0 l}{\omega} \right) + J_{2k} \left(\frac{aeE_0 l}{\omega} \right) \right) \left(\sin \varphi_k \cos \varphi_k + (-1)^k \sin \varphi_{-k} \cos \varphi_{-k} \right) + \right. \\ & + \sum_{n=1}^{\infty} J_n \left(\frac{aeE_0 l}{\omega} \right) \left[(-1)^n J_{k-n} \left(\frac{aeE_0 l}{\omega} \right) \left(\sin \varphi_{k-n} \cos \varphi_{k-n} + (-1)^k \sin \varphi_{n-k} \cos \varphi_{n-k} \right) + \right. \\ & \left. \left. + J_{k+n} \left(\frac{aeE_0 l}{\omega} \right) \left(\sin \varphi_{k+n} \cos \varphi_{k+n} + (-1)^k \sin \varphi_{-n-k} \cos \varphi_{-n-k} \right) \right] \right\}, \quad (4.3.4) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
b_k = & \frac{eC}{\pi \hbar L} \sum_{l,s} a_{ls} B(s,l,T) \times \\
& \times \left\{ J_k \left(\frac{aeE_0 l}{\omega} \right) \left(J_{2k} \left(\frac{aeE_0 l}{\omega} \right) - J_0 \left(\frac{aeE_0 l}{\omega} \right) \right) (\sin^2 \varphi_k - (-1)^k \sin^2 \varphi_{-k}) + \right. \\
& + \sum_{n=1}^{\infty} J_n \left(\frac{aeE_0 l}{\omega} \right) \left[J_{n-k} \left(\frac{aeE_0 l}{\omega} \right) (\sin^2 \varphi_{n-k} - (-1)^k \sin^2 \varphi_{k-n}) - \right. \\
& \left. \left. - J_{k+n} \left(\frac{aeE_0 l}{\omega} \right) (\sin^2 \varphi_{k+n} - (-1)^k \sin^2 \varphi_{-n-k}) \right] \right\}.
\end{aligned} \tag{4.3.5}$$

$$B(s,l,T) = \int_{-p_0}^{p_0} \cos(lap_z) \left[1 + \exp(\gamma_0 \sqrt{1 + 4 \cos a p_z \cos(\pi s/m) + 4 \cos^2(\pi s/m) / kT}) \right]^{-1} dp_z, \tag{4.3.6}$$

$$a_{sl} = -\frac{2\gamma_0 a}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{\sin x \cos(\pi s/m) \sin lx}{\sqrt{1 + 4 \cos x \cos(\pi s/m) + 4 \cos^2(\pi s/m)}} dx, \tag{4.3.7}$$

$$\sin \varphi_n = \frac{\nu}{\sqrt{\nu^2 + (laeE_1 + n\omega)^2}}, \quad \cos \varphi_n = \frac{laeE_1 + n\omega}{\sqrt{\nu^2 + (laeE_1 + n\omega)^2}}. \tag{4.3.8}$$

Здесь E_1 - модуль напряженности постоянного электрического поля, E_0 и ω - амплитуда и частота переменного электрического поля (при $\omega < 2a\gamma_0 / 3R$ межзонными переходами можно пренебречь [110], что в данных условиях приблизительно $\omega < 10^{15} \text{ с}^{-1}$), ν - обратное время релаксации, определяемое всеми процессами, k - постоянная Больцмана, T - температура, C - нормировочная константа, находящаяся из условия

$\int f_0(\vec{p}) d^2 \vec{p} = N_e$ (N_e – число электронов в зоне проводимости) с учетом спектра

$$C = \frac{4\pi^2 \hbar R n_e}{\sum_s \int \left(1 + \exp[\gamma_0 \sqrt{1 + 4 \cos \alpha p_z \cos(\pi s / m) + 4 \cos^2(\pi s / m)}] / kT \right)^{-1} dp_z}, \quad (4.3.9)$$

при этом n_e – «поверхностная плотность» электронов.

На основании приведенных расчетов можно сделать вывод, что амплитуда первой гармоники тока с ростом амплитуды переменного поля испытывает сложные убывающие осцилляции. Это позволяет в широком интервале значений с помощью переменного электрического поля управлять амплитудой данной гармоники.

Получены экспериментальные зависимости, которые подтверждают представленные нами расчеты. Установлено, что сложная зависимость на более высокой частоте связана с переходом динамики УНТ в более высокочастотную область и также может быть рассмотрена в рамках подхода, рассмотренного в работе [111]. На рис. 4.3.2 представлен график, наглядно иллюстрирующий данный механизм.

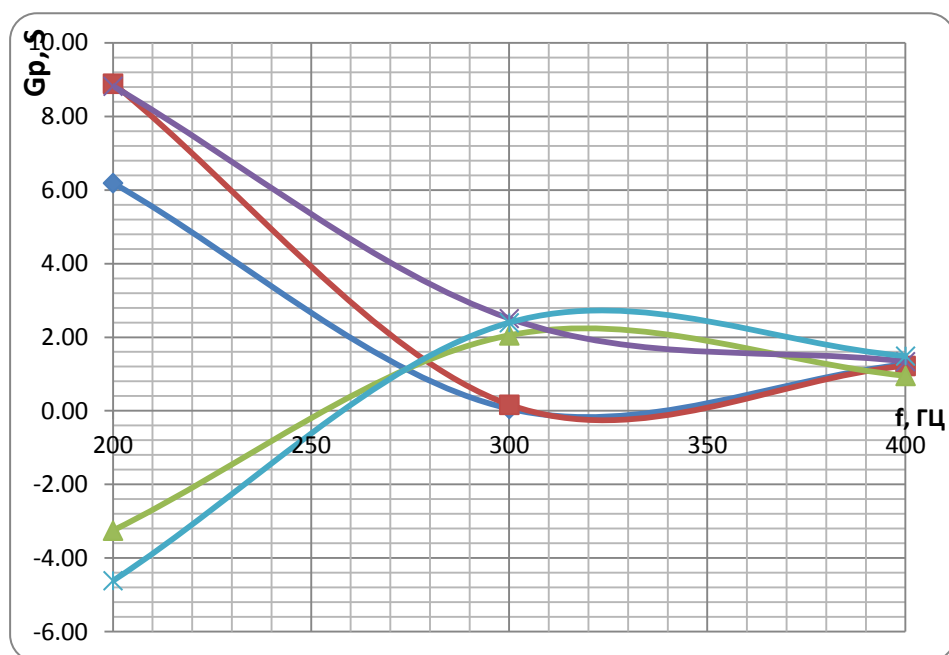


Рис. 4.3.2. Зависимость проводимости материала от частоты, для 1В график синего цвета, 5В - график красного цвета, 10В - график зеленого цвета, 15В - график фиолетового цвета, 20В - график голубого цвета.

Таким образом, полученные нами экспериментальные результаты полностью согласуются с теоретическими расчетами. Это, в свою очередь, позволяет использовать полученные закономерности для контроля качества образцов и установления процентного содержания УНТ в них по данным вольтамперных характеристик, сделанным в различной частотной области.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

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

- 1) Исследована возможность образования тройного сополимера на основе метилметакрилата, бутилметакрилата и метакриловой кислоты. Установлено, что процесс сополимеризации мономеров с метакриловой группой происходит по типу блок-сополимер.
- 2) На основании теоретических расчетов, выполненных с использованием метода DFT, доказана адсорбционная активность структурных единиц тройного сополимера метилметакрилата, бутилметакрилата и метакриловой кислоты в отношении однослойных углеродных нанотрубок, используемых для модифицирования выбранного сополимера. Наиболее активным оказалось взаимодействие мономеров с нанотрубками (8, 8) и (9,0). Установлены наиболее эффективные центры адсорбции выбранных мономеров: во всех случаях ими оказались атомы кислорода мономеров. Полученные результаты доказывают, что основным механизмом, позволяющим получать стабильные полимерные комплексы, допированные углеродными нанотрубками, является адсорбционное взаимодействие структурных составляющих сополимера MMA+БМА+МКА с углеродными нанотрубками.
- 3) Изучены и проанализированы особенности электронно-энергетического строения полимерного нанокомпозита на основе тройного сополимера, допированного углеродными нанотрубками. Установлено, что ширина запрещенной зоны ΔE_g адсорбционных комплексов, определяемая как разность энергий верхней заполненной ЕВЗМО и нижней вакантной ЕНВМО орбиталей, по типу проводимости позволяет отнести созданный нанокомпозит к полупроводникам (величина ΔE_g варьируется от 0,10 эВ до

2,8 эВ для разных комплексов), что отличает его от исходного полимера, обладающего диэлектрической проводимостью. Полученные результаты позволяют прогнозировать создание новых композитных полимерных материалов с варьируемыми проводящими свойствами.

4) Предложена и апробирована модель установки, позволяющая наилучшим образом обеспечить равномерное диспергирование углеродных нанотрубок в полимерную матрицу. С помощью разработанного метода были получены опытные образцы нанокомпозита на основе тройного сополимера ММА+БМА+МКА с различным процентным содержанием УНТ (от 0,01 до 0,05 мас.%).

5) Выполнены экспериментальные исследования наиболее значимых прочностных характеристик (твердости, предельно допустимой нагрузки) тройного сополимера ММА, БМА и МКА до и после введения углеродных нанотрубок с использованием прибора для измерения твердости по методу Роквелла и универсальной испытательной машины РЭМ-50-1. Установлено, что полимеры, модифицированные углеродными нанотрубками в количестве 0,05 мас.%, существенно превосходят остальные полимерные композиты и полимеры без добавления УНТ по исследованным эксплуатационным характеристикам.

6) Выполнены электрофизические исследования по измерению проводимости образцов полимерных нанокомпозитов с содержанием УНТ 0,05 мас.% при разности потенциалов в диапазоне от -1 В до 20 В с частотами тока 200 кГц, 300 кГц и 400 кГц. Обнаружена нелинейная зависимость проводимости от приложенного напряжения для различных частот, которая может быть объяснена появлением дополнительных сопротивлений, в качестве которых выступают введенные в полимерную матрицу углеродные нанотрубки, что позволяет с помощью переменного электрического поля управлять амплитудой первой гармоники тока. Это позволяет использовать

полученные закономерности для контроля качества образцов и установления процентного содержания УНТ в них по данным вольтамперных характеристик, сделанным в различной частотной области.

ЛИТЕРАТУРА

1. Semaan Ch. Influence of wrapping on some properties of MWCNT-PMMA and MWCNT-PE composites / Ch. Semaan, A. Soum // Polymer Bulletin, 70(6) - Heidelberg, Germany – 2013 – p. 1919-1936.
2. Kim J.S. Improved electrical conductivity of very long multi-walled carbon nanotube bundle/poly(methyl methacrylate) composites / J. S. Kim, Sh. J. Cho, K. S. Jeong, Y. Ch. Choi, M. S. Jeong // Carbon, 49(6). – 2011 – p. 2127-2133.
3. Трезубов В.Н. Ортопедическая стоматология. Прикладное материаловедение: Учебник для медицинских вузов / В.Н. Трезубов, М.З. Штейнгарт, Л.М. Мишнев / Под ред. проф. В.Н. Трезубова – С.-Петербург: изд-во Специальная литература — 1999. – 234 с.
4. Лукьяненко В.И. Макаров К.А. Штейнгарт М.З. Алексеева Л.С. Композиционные пломбировочные материалы. Л. Медицина. – 1988. – 160
5. Энциклопедия полимеров / Под ред. В. А. Кабанов — М.: Советская энциклопедия, 1974. - 1032 с.
6. Пат. 2117475 РФ Водная акриловая дисперсия для производства энтеральных лекарственных форм / Селезнев Л.Г., Калашников В.А., Троицкий В.С., Петровская Т.Н. и т.д. – 2003г.
7. Елецкий А.В. Фуллерены и структуры углерода / А.В. Елецкий, Б.М. Смирнов. // Успехи физических наук.- 1995 - Т. 165, № 9 – С. 977-1009
8. Jiao L. Y. Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes / L.Y. Jiao, L. Zhang, X.R. Wang, G. Diankov, H.J. Dai. Nature 458 – 2009 - p. 877–880.
9. Дьячков П.Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения.– Москва, 2005, 196 с.
10. Запороцкова И. В. Углеродные и не углеродные наноматериалы и композитные структуры на их основе: строение и электронные свойства. — Волгоград: Изд-во ВолГУ 2009г., 490 с.
11. Елецкий А. В. Углеродные нанотрубки // Успехи физических наук. – 1997 – № 9 – Т. 167 – С. 945–972.

12. Елецкий А. В. Сорбционные свойства углеродных наноструктур // Успехи физических наук. – 2004. – № 11. – Т. 174– С. 1191–1231.
13. Елецкий А. В. Электрохимический метод заполнения углеродных нанотрубок водородом // ПерсТ. – 2004. – № 13, Т 11.
14. Smith B. W. Encapsulated C60 in carbon nanotubes/ B. W. Smith, M. Monthieux, D. E. Luzzi // Nature. - 1998. – V. 396. – P. 323-324.
15. Dillon A. C. Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes / A. C. Dillon, K. M. Jones, T. A. Bekkedahl, C. H. Kiang // Nature. - 1997. – V. 386. – P. 377-379.
16. Colomer J.-F. Purification of catalytically produced multi-wall nanotubes / J.-F. Colomer, P. Piedigrosso, I. Willems, C. Journet // J. Chem. Soc. Faraday Trans. – 1998. - V. 94. – P. 3753.
17. Cinke M. CO2 adsorption in single-walled carbon nanotubes / Martin Cinke, Jing Li, Charles W. Bauschlicher Jr., A. Ricca // Chem. Phys. Lett. – 2003. - V. 376. – P. 761-766.
18. Adu C. K.W. Carbon nanotubes: A thermoelectric nano-nose / Clement K.W. Adu, Gamini U. Sumanasekera, Bhabendra K. Pradhan, Hugo E. Romero // Chem. Phys. Lett. – 2001. – V. 337. – P. 31-35.
19. Bekyarova E. Chemically functionalized single-walled carbon nanotubes as ammonia sensors / E. Bekyarova, M. Davis, T. Burch // Journal of Physical Chemistry B. - 2004. - Vol. 108, no. 51. - P. 19717–19720.
20. Abraham J. K. A compact wireless gas sensor using a carbon nanotube/PMMA thin film chemiresistor / J. K. Abraham, B. Philip, A. Witchurch, V. K. Varadan, and C. C. Reddy // Smart Materials and Structures. - 2004. - Vol. 13, no. 5. P. 1045–1049.
21. Santhanam K. S. V. A chemical sensor for chloromethanes using a nanocomposite of multiwalled carbon nanotubes with poly(3-methylthiophene) / K. S. V. Santhanam, R. Sangoi, L. Fuller // Sensors and Actuators B. -2005. - Vol. 106, no. 2. - P. 766–771.

22. Ruiz A. Surface activation by Pt-nanoclusters on titania for gas sensing applications / A. Ruiz, J. Arbiol, A. Cirera, A. Cornet, J. R. Morante // *Materials Science and Engineering C*. - 2002. - Vol. 19, no. 1-2. - P. 105–109.
23. Kong J. Functionalized carbon nanotubes for molecular hydrogen sensors / J. Kong, M. G. Chapline, H. J. Dai // *Advanced Materials*. 2001. - Vol. 13, no. 18. P. 1384–1386.
24. Sayago I. Novel selective sensors based on carbon nanotube films for hydrogen detection / I. Sayago, E. Terrado, M. Aleixandre, M.C. Horrillo, M.J. Fernández, J. Lozano, E. Lafuente, W.K. Maser, A.M. Benito, M.T. Martinez, et al. // *Sensors and Actuators B*. - 2007. - Vol. 122, no. 1. - P. 75–80.
25. Mubeen S. Palladium nanoparticles decorated single-walled carbon nanotube hydrogen sensor // S. Mubeen, T. Zhang, B. Yoo, M. A. Deshusses, N. V. Myung // *Journal of Physical Chemistry C*. - 2007. - Vol. 111, no. 17. - P. 6321–6327.
26. Polikarpova N.P. Sensor activity of carbon nanotubes with modification of carboxyl group / N.P. Polikarpova, D.E. Vil'keeva, I.V. Zaporotskova, P.A. Zaporotskov // *International Conference Advanced carbon Nanostructures ACNS'2013. Book of Abstracts. July 01-05, 2013. St. Petersburg, Russia. – 2013.* - P. 122.
27. Carbon nanotubes with metal inside: electron structure of tubelenes [Li@C₂₄]_n and [K@C₃₆]_n / E. G. Gal'pern [et al.] // *Chem. Phys. Lett.* – 1993. – Vol. 214. – P. 345 – 348.
28. Guerret-Piecourt C. Relation between metal electronic structure and morphology of metal compounds inside Carbon Nanotubes / C. Guerret-Piecourt // *Nature*. – Vol. 372. — 1994. — p. 159.
29. Macutkevic J. Dielectric properties of polymer composites with CNTs of different diameters / J. Macutkevic, P. Kuzhir, A. Paddubskaya, J. Banys // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 14(7). – 2014 – p. 5430-5434.
30. Macutkevic J. Influence of carbon-nanotube diameters on composite dielectric properties / J. Macutkevic, P. Kuzhir, A. Paddubskaya, M. Shuba //

Physica Status Solidi A: Applications and Materials Science, 210(11) - 2013. - p.2491-2498.

31. Skakalova V. Electrical and mechanical properties of nanocomposites of single wall CNTs with PMMA / V. Skakalova, U. Dettlaff-Weglikowska, S. Roth // Synthetic Metals, 152(1-3) – 2005 – p.349-352.

32. Zavodchikova M. Y. Fabrication of carbon nanotube-based field-effect transistors for studies of their memory effects / M. Y. Zavodchikova, A. Johansson, M. Rinkio, J. J. Toppari, A. G. Nasibulin, E. I. Kauppinen, P. Torma // Physica Status Solidi B: Basic Solid State Physics, 244(11) – 2007 – p.4188-4192

33. Елецкий А.В. Наноуглеродные материалы. Физико-химические эксплуатационные свойства, методы синтеза, энергетические применения / А. В. Елецкий, В. Ю. Зицерман, Г. А. Кобзев // Теплофизика высоких температур. - № 1, Т. 53 – 2015 г. – с.117-140.

34. Шевченко В.Г. Основы физики полимерных композиционных материалов: Пособие для студентов по специальности «Композиционные наноматериалы» / Шевченко В.Г. – Москва: изд-во МГУ имени М. В. Ломоносова, 2010. - 99 с.

35. Yuan H. Microstructure and electrical conductivity of CNTs/PMMA nanocomposite foams foaming by supercritical carbon dioxide / H. Yuan, Y. Xiong, G. Luo, M. Li, Q. Shen, L. Zhang, // Journal of Wuhan University of Technology, Materials Science Edition, 31(2) – 2016 – p. 481-486

36. Kaur A. Effect of physicochemical properties of analyte on the selectivity of polymethylmethacrylate: Carbon nanotube based composite sensor for detection of volatile organic compounds / A. Kaur, I. Singh, A. Kumar, P. Koteswara Rao, P. Kumar Bhatnagar // Materials Science in Semiconductor Processing, 41 – 2016 – p. 26-31.

37. Kaur A. An environment friendly highly sensitive ethanol vapor sensor based on polymethylethacrylate: functionalized-multiwalled carbon nanotubes composite / A. Kaur, I. Singh, J. Kumar, D. Madhwal, P. K. Bhatnagar, P. C.

- Mathur, C. A. Bernardo, M. C. Paiva // *Advanced Science, Engineering and Medicine*, 5(10). – 2013 – p. 1062-1066.
38. Kim G. Enhancement of conductive pathway of functionalized CNT dispersed poly(methylmethacrylate) nanocomposites / G. Kim, S. Kim, S.-Y. Lee, M. Hussain, Y.-H. Choa, // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 13(6). – 2013 – p. 3936-3943.
39. Jung H. Transparent conductive thin film synthesis based on single-walled carbon nanotubes dispersion containing polymethylmethacrylate binder / H. Jung, S. Y. An, J. S. Lim, D. Kim // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 11(7). – 2011 – p. 6345-6349.
40. Mazov I. N. Electrophysical and Electromagnetic Properties of Pure mwnts and MWNT/PMMA Composite Materials Depending on Their Structure / I. N. Mazov, V. L. Kuznetsov, S. I. Moseenkov, A. V. Ishchenko, A. I. Romanenko, O. B. Anikeeva, T. I. Buryakov, E. Yu. Korovin, V. A. Zhuravlev, V. I. Suslyayev // *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures*, 18(4-6) – 2010 – p. 505-515.
41. Оудиан Дж. Основы химии полимеров / Дж. Оудиан – М. : Мир, 1974. – С. 614.
42. Соколов Л.Б. Основы синтеза полимеров методом поликонденсацию / Л.Б. Соколов – М.: Химия, 1979. – С. 269.
43. , K. S. Jeong, Y. Ch. Choi, M. S. Jeong // *Carbon*, 49(6). – 2011 – p. 2127-2133.
44. Hong W.-T. Investigations on the thermal conductivity of composites reinforced with carbon nanotubes / W.-T. Hong, N.-H. Tai, // *Diamond and Related Materials*, 17(7-10). – 2008 – p. 1577-1581.
45. Luk'yanenko V. I. Composite filling materials. / V. I. Luk'yanenko, K. A. Makarov, M. Z. Steinhart, L. S. Alekseyev, // *L. Medicine* – 1988 – 160p.
46. Винг Май Ю. Полимерные нанокомпозиты / Ю. Винг Май, Ю. Жонг-Жен – Москва: Техносфера. – 2011 – 688 с.
47. Yellampalli S. Carbon Nanotubes - Polymer Nanocomposites / S. Yellampalli – USA: InTech – 2011– p. 410

48. Елецкий А.В. Электрические характеристики полимерных композитов, содержащих углеродные нанотрубки. / А.В. Елецкий, А.А. Книжник, Б.В. Потапкин, Х.М. Кенни // Успехи физических наук. – Т. 185, № 3. – 2015. – с. 225-270.
49. Ваганов Г.В. Углепластики на основе порошковых полиимидных связующих, модифицированных углеродными наноконусами / Г.В. Ваганов, В.Е. Юдин, В.Ю. Елоховский, Л.А. Мягкова, В.М. Светличный, Е.М. Иванькова // Полимерные материалы и технологии. – Т.1, №1. – 2015 – р. 38-44.
50. Гофман И.В. Сравнительный анализ влияния наночастиц–наполнителей различного типа на механические свойства блочных образцов теплостойкого полиимидного материала / И.В. Гофман, Е.М. Иванькова, И.В. Абалов, В.Е. Смирнова, Е.Н. Попова, О. Орелл, В.Е. Юдин // Высокомолекулярные Соединения. Сер. А. Т.58 – М.: изд-во «Наука» – 2016 – с.73-81.
51. Nazarychev V.M. Molecular dynamics simulations of uniaxial deformation of thermoplastic polyimides / V.M. Nazarychev, A.V. Lyulin, S.V. Larin, A.A. Gurtovenko, J.M. Kenny, S.V. Lyulin // Soft Matter. – Т. 12 – 2016 – p. 3972-3981.
52. Schneider V. Light-induced conductance switching in azobenzene based near-percolated single wall carbon nanotube/polymer composites / V. Schneider, T. Strunskus, M. Elbahri, F. Faupel // Carbon, Т. 90 - United Kingdom: Pergamon Press Ltd. – 2015 – p. 94-101.
53. Nazarychev V.M. Correlation between the High-Temperature Local Mobility of Heterocyclic Polyimides and Their Mechanical Properties / V.M. Nazarychev, A.V. Lyulin, S.V. Larin, I.V. Gofman, J.M. Kenny, S.V. Lyulin // Macromolecules – Т.49 – 2016 – p. 6700-6710.
54. Bocharov S.G. Nonlinear resistance of polymer composites with carbon nanotube additives in the percolation state / S.G. Bocharov, A.V. Eletsii, A.A. Knizhnik // Technical Physics – Т.61 – 2016 – p. 1506-1510.

55. Дьячков П. Н. Электронные свойства и применение нанотрубок / П. Н. Дьячков – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний. – 2010. – с. 488.
56. Frank S. Carbon nanotube quantum resistors / S. Frank // Science. – 1998. – Vol. 280. – p. 1744.
57. Tans S. J. Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires / S. J. Tans // Nature. – 1997. – Vol. 386. – P. 474.
58. Запороцкова И.В. Заполнение углеродных нанотрубок водородом: вероятные механизмы / И.В. Запороцкова // Нанотехника. – 2005. - № 4. - С. 34 – 37.
59. Запороцкова И.В. Механизмы заполнения однослойных углеродных нанотрубок атомарным водородом / И.В. Запороцкова, Н.Г. Лебедев// Химическая физика. – 2006. - Т.25, № 5. - С. 91 – 96.
60. Брель А.Л. Полимерные материалы в клинической стоматологии: учебник для студентов стоматологического факультета / А.Л. Брель, С.В. Дмитриенко, О.О. Котляревская – Волгоград – 2006 – 223с.
61. Вацулик П., Химия мономеров: пер. с чеш. / П. Вацулик - М.: Издательство иностранной литературы, 1960 - Т. 1 - 735 с.
62. Серенсон У. Препаративные методы химии полимеров: пер. с англ. / У. Серенсон, Т. Кемпбел - М.: Изд-во иностранной лит-ры, 1963. – 399 с..
63. Сутягин В.М., Ляпков А.А. Физико-химические методы исследования полимеров: учебное пособие / В.М. Сутягин, А.А. Ляпков // Томск: Изд-во Томского политехнического университета — 2008. – 130 с.
64. Справочник по композиционным материалам / Под ред. Дж. ЛЮБИНА. Пер. с англ. А. Б. Геллера, М. М. Гельмонта / Под ред. Б. Э. Геллера. — М.: Машиностроение — 1988. — 448 с
65. Полимерные композиционные материалы: Структура, свойства технология: учебное пособие. – изд. Перераб. / Под ред. Берлина А.А. – С.-Петербург: Изд-во Профессия, 2009. – 560 с.
66. Ершова О.В. Современные композиционные материалы на основе полимерной матрицы. / О.В. Ершова, С.К. Ивановский, Л.В. Чупрова, А.Н.

Бахаева //Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – № 4. – 2015. – С. 14-18

67. Ковалева Л.А., Овсянников Н.Я., Корнев А.Е. Влияние комбинаций технических углеродов на электропроводящие свойства резиновых смесей и резин// Scientific research and their practical application. Modern state and ways of development‘2013

68. Жариков В. В. Безотходная технология производства высоконаполненных металлополимерных композитных материалов / В. В. Жариков, Н. А. Чайников, И. А. Анкудинова // Вестник ТГТУ. - 2003. – Т. 9, № 3. - С. 503-513.

69. Zaporotskova I.V. About adsorption of the polyethylene monomer unit on the single-walled carbon nanotubes surface European Polymer Congress (EPF 2013) / I.V. Zaporotskova, L.S. Elbakyan, A. Krutoyarov // Book of Abstracts Pisa (Italy) 16 – 21 June, 2013. – Pisa, 2013 – p. 3-6.

70. Elbakyan L.S. The polymers filled with carbon nanotubes as new materials in stomatology / L.S. Elbakyan, I.V. Zaporotskova, N.Polikarpova // European Polymer Congress (EPF 2013). Book of Abstracts. - Pisa (Italy), 16 – 21 June, 2013. P3-31

71. Запороцкова И.В. Исследование механизма адсорбции мономерного звена полиэтилена на поверхности углеродной нанотрубки / И.В. Запороцкова, Л.С. Элбакян, А.А. Крутойаров // Материалы XIX Международного симпозиума «Динамические и технологические проблемы механики конструкций и сплошных сред» им. А.Г. Горшкова г.Москва, 18-22 февраля 2013 г. - Том 1. – Москва — 2013г. - С. 101-102

72. Elbakyan L.S. The polymers with carbon nanotubes as new material in stomatology/ L.S. Elbakyan, I.V. Zaporotskova // International Conference Advanced carbon Nanostructures ACNS’2013. Book of Abstracts St. Petersburg July 01-05, 2013. - St. Petersburg , 2013 - p. 109

73. Zaporotskova I.V. About adsorption of the polyethylene monomer unit on the single-walled carbon nanotube surface / I.V. Zaporotskova, L.S. Elbakyan, A.

Krutoyarov // International Conference Advanced carbon Nanostructures ACNS'2013 Book of Abstracts St. Petersburg July 01-05, 2013. - St. Petersburg, 2013- p. 121

74. Элбакян Л.С. Получение новых стоматологических материалов, армированных углеродными нанотрубками / Л.С. Элбакян, И.В. Запороцкова // Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов. Труды XI Международной научной конференции г. Курск 13 – 14 мая 2014 - Ч. 1. – Курск, 2014. - с. 325-326.

75. Elbakyan L.S. Obtaining New Dental Materials Reinforced with Carbon Nanotubes / L.S. Elbakyan, I.V. Zaporotskova // JOURNAL OF NANO- AND ELECTRONIC PHYSICS. - 2014, Vol. 6, № 3, pp. 03008-1 – 03008-3

76. Zaporotskova I.V. The composite polimer material with carbon nanotubes as new material in stomatology / I.V. Zaporotskova, L.S. Elbakyan, K. Yarovaya // International Conference on NANO-structures Self-Assembly (NanoSEA 2014) Book of abstract France 7–11 Jule, 2014. – France, Marseille, 2014 - p.146.

77. Элбакян Л.С. Получение новых стоматологических пластмасс, допированием углеродными нанотрубками / Л.С. Элбакян, И.В. Запороцкова // 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

78. Элбакян Л.С. О возможности создания полимерных нанокомпозитов на основе метакриловой кислоты путем их армирования углеродными нанотрубками / Л.С. Элбакян, И.В. Запороцкова // Евразийский Союз ученых. – Х. – 2014, с. 39 – 42.

79. Zaporotskova I.V. 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] / I.V. Zaporotskova, L.S. Elbakyan // 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 May 20-23, 2015 - Part 1. - Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan, 2015 - p. 192-197

80. Zaporotskova I.V. Electrophysical study of methyl methacrylate reinforced with carbon nanotubes / I.V.Zaporotskova, M.B. Belonenko, L.S. Elbakyan, A.A. Krutoyarov // International Conference Advanced Carbon Nanostructures ACNS'2015. Book of Abstracts. St. Petersburg June 30 - July 03, 2015 - St. Petersburg, Russia, 2015 - p. 189

81. Zaporotskova I.V. The mechanism of amino group boundary functionalization of carbon nanotubes as method of design sensor devise / I.V. Zaporotskova, L.S. Elbakyan, D.E. Vil'keeva, N.P. Polikarpova, S.V. Boroznin, S.S. Sokolova // International Conference Advanced Carbon Nanostructures ACNS'2015. Book of Abstracts St. Petersburg June 30 - July 03, 2015 - St. Petersburg, Russia – 2015 - p. 217

82. Elbakyan L.S. Improvement of strength properties of dental materials by using carbon nanotubes / L.S. Elbakyan, I.V. Zaporotskova // 31st European Conference on Surface Science ECOS-31. Book of Abstracts Barcelona, 31 Aug - 4 Sept 2015. – Barcelona, Spain – 2015 - p. 367

83. Элбакян Л.С. Получение новых полимерных композитов на основе метилметакрилата, допированного углеродными нанотрубками / Л.С. Элбакян, И.В. Запороцкова // Сборник тезисов XXVII Симпозиума Современная химическая физика г. Туапсе 20 сентября - 1 октября 2015 г. – Туапсе, 2015 - с. 211

84. Запороцкова И.В. Новые композитные полимеры для стоматологии: получение и свойства / И.В. Запороцкова, Л.С. Элбакян // Известия Юго-

Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии - № 1 (14). – г. Курск, 2015. - с. 96-107.

85. Запороцкова И.В. Механизм взаимодействия сложных эфиров метакриловой кислоты с углеродными нанотрубками для создания нового полимерного композитного материала / Л.С. Элбакян, И.В. Запороцкова // Труды XIII Международной конф. Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов г.Курск 2016. - Ч. 1.– Курск, изд-во ЮЗГУ, 2016 - с. 243-247

86. Запороцкова И.В. Новые композиционные материалы на основе металметакрилата, допированного углеродными нанотрубками: механические свойства и механизм образования / И.В. Запороцкова, Л.С. Элбакян, А.К. Зюзин // ТРУДЫ международной научно-технической конференции Нанотехнологии функциональных материалов (НФМ'16) г. Санкт-Петербург 21-25 июня 2016 года – Санкт-Петербург — 2016 - с.434-442.

87. Элбакян Л.С. Нанокompозиты на основе полиметилметакрилата, допированного углеродными нанотрубками: некоторые электрофизические исследования / Л.С. Элбакян, И.В. Запороцкова, М.Б. Белonenко // журнал "Перспективные материалы" - № 4 – Москва - 2017 г.

88. Запороцкова И.В. Исследование электрофизических характеристик полимерных материалов на основе полиметилметакрилата, армированного углеродными нанотрубками / И.В. Запороцкова, М.Б. Белonenко, Л.С. Элбакян // XXVIII Симпозиум «Современная химическая физика» г. Туапсе 19-30 сентября 2016г. – Туапсе, 2016 – с.121.

89. Запороцкова И.В. Нанокompозиты на основе эфиров метакриловой кислоты, армированных углеродными нанотрубками / И.В. Запороцкова, Л.С. Элбакян // XXVIII Симпозиум «Современная химическая физика» г. Туапсе 19-30 сентября 2016г. – Туапсе, 2016 – с.109.

90. Scott Kirkpatrick Percolation and Conduction // Reviews of modern physics. Volume 45, number 4 - October 1973, p. 574-588

91. Rubio A. Formation and electronic properties of BC₃ single-wall nanotubes upon boron substitution of carbon nanotubes. / A. Rubio [et al.] // Phys. Rev. B. – 2004. – Vol. 69. – P. 245403.
92. Dewar M.J.S., Thiel W. Ground states of molecules. 38. The MNDO method. Approximations and Parameters // J. Amer. Chem. Soc. – 1977 – V. 99 – P. 4899 – 4906.
93. Эварестов Р. А. Методы теории групп в квантовой химии твердого тела / Р. А. Эварестов, В. А. Смирнов // Л. : ЛГУ. - 1987. – 375 с.
94. Закис, Ю.Р. Модели процессов в широкощелевых твердых телах с дефектами / Ю. Р. Закис и др. // Рига : Зинатне. - 1991. – 382 с.
95. Жидомиров Г. Д. Кластерное приближение в квантовохимических исследованиях хемсорбции и поверхностных структур / Г. Д. Жидомиров, И. Д. Михейкин // Итоги науки и техники ВИНТИ АН СССР. М. : ВИНТИ. - 1984. – С. 161.
96. Литинский А.О. Электронное строение апротонных и основных центров поверхностей ZnO и SiO₂ и особенности их взаимодействия с молекулами H₂O, NH₃ / А.О. Литинский и др. // Сборник трудов X Всесоюзного совещания по квантовой химии г. Казань, 8-11 окт. 1991 г. – Казань — 1991. – с. 47.
97. Литинский А. О. Неэмпирические расчеты электронного строения объемных и поверхностных моделей оксида кремния / А. О. Литинский, И. В. Запороцкова // Вестник ВолГУ. Сер. 1, Математика. Физика. – 1999. – Вып. 4. – С. 79–84.
98. Литинский А. О. Особенности образования водородных связей молекул типа ROH и RSH с протоноакцепторными центрами поверхности γ-оксида алюминия / А. О. Литинский, А. В. Красненок, И. В. Запороцкова // Вестник ВолГУ. Сер. 1, Математика. Физика. – 1999. – Вып. 4. – С. 95–101.
99. Закис Ю.Р. Модели процессов в широкощелевых твердых телах с дефектами / Ю. Р. Закис, Л. Н. Канторович, Е. А. Котомин и др. // - 1991. – Рига: Зинатне. – 382 с.

100. Захаров И. П. Последовательный учет кулоновского взаимодействия в квантовохимических расчетах моделей твердого тела / И.П. Захаров, А. О. Литинский, М.З. Балявичус // Теоретическая и экспериментальная химия. – 1982. – Т. 18, № 1. – С. 16–24.
101. Смирнов В. П. Построение специальных точек зоны Бриллюэна методом расширения элементарной ячейки / В. П. Смирнов, Р. А. Эварестов // Вестник Ленинградского университета. – 1980. – № 4. – Санкт-Петербург - С. 28–33.
102. Yoshida, Y. Superconducting single crystals of tac encapsulated in carbon nanotubes // Appl. Phys. Lett. – 1994. – Vol. 64. – P. 3048–3050.
103. Слэтер, Дж. Электронная структура молекул / Дж. Слэтер — М.: Мир. - 1965. - С. 587.
104. Заградник, Р. Основы квантовой химии / Р. Заградник, Р. Полак — М.: Мир. — 1979. — с. 504.
105. Хартри, Д. Расчеты атомных структур / Д. Хартри — М.: изд-во ИЛ. — 1960 — 271 С.
106. Zaporotskova, I.V. Sensor Activity of Carbon Nanotubes with a Boundary Functional Group / I.V. Zaporotskova, N. P. Polikarpova, D. E. Vil'keeva // Nanoscience and Nanotechnology Letters. - 2013. - Vol. 5, № 11. - P.1169-1173.
107. Koch, W. A Chemist's Guide to Density Functional Theory / W. Koch, M. Holthausen // Weinheim: Wiley-VCH. - 2002. – P. 19 - 28.
108. Condurache D. On the dielectric behaviour of the polymethylmethacrylate / D. Condurache, E. Osadet, E. Luca // Bul. Inst. politehn. Iasi. Sec. 1 3-4, 1997, т.43, стр.115-12
109. Тарасевич Ю.Ю. Перколяция: теория, приложения, алгоритмы: учебное пособие / Тарасевич Ю.Ю. – М.: Едиториал УРСС –2002 – 112 с.
110. Белоненко М.Б. Влияние переменного электрического поля на проводимость однослойных углеродных нанотрубок полупроводникового

типа / М.Б. Белоненко, С.Ю. Глазов, Н.Е. Мещерякова // Физика и техника полупроводников – Т. 44, вып.9 – 2010 – с. 1248-1253

111. Белоненко М.Б. Двумерные нелинейные электромагнитные волны в массиве углеродных нанотрубок / М.Б.Белоненко, С.Ю.Глазов, Н.Г.Лебедев, Н.Е.Мещерякова // Физика твердого тела. – Т. 51, вып.8 – 2009 – с. 1657-1662.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает признательность своему научному руководителю доктору физико-математических наук, профессору Запороцковой Ирине Владимировне за ценные консультации во время написания работы, за безграничное внимание, особый интерес к работе диссертанта, а также огромное человеческое участие.

Также автор благодарен своим коллегам и соавторам и, конечно, коллективу кафедры Судебной экспертизы и физического материаловедения Волгоградского государственного университета за помощь и моральную поддержку.