

На правах рукописи



Элбакян Лусине Самвеловна

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

Специальность: 01.04.10
Физика полупроводников

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2017

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном бюджетном образовательном учреждении высшего образования
«Волгоградский государственный университет»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор,
директор института приоритетных технологий
Волгоградского государственного университета
Запороцкова Ирина Владимировна

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук, профессор,
главный научный сотрудник Волгоградского
государственного социально-педагогического
университета
Крючков Сергей Викторович

доктор химических наук, профессор, ведущий
научный сотрудник Института общей и
неорганической химии им Н.С. Курнакова РАН
Дьячков Павел Николаевич

Ведущая организация: Саратовский национальный исследовательский
государственный университет им. Н.Г. Чернышевского.

Защита диссертации состоится «19» октября 2017 г. в 14:30 час. на
заседании диссертационного совета Д 212.132.06 в Национальном
исследовательском технологическом университете «МИСиС» по адресу: 119049
г. Москва, ул. Крымский вал, 3, ауд. К-212.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИТУ «МИСиС» и на сайте
по адресу <http://old.misis.ru/science/aspirantura/avotoreferaty-dissertacij>

Автореферат разослан «___» _____ 2017 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор физико-математических наук, профессор

Владимир Григорьевич Костишин

Общая характеристика работы

В настоящее время достаточно распространены исследования по созданию новых полимерных материалов, состоящих из смеси высокомолекулярных соединений с разными химическими свойствами, - так называемые сополимеры. Имеется множество работ [1-3] по исследованию гомополимеров на основе сложных эфиров метакриловой кислоты. Благодаря своим уникальным свойствам данные полимерные соединения востребованы не только в промышленности и в быту, но даже в медицине. Имеются работы [4], подтверждающие возможность совместной полимеризации трех структурных мономеров: бутилметакрилата (БМА), метилметакрилата (ММА) и метакриловой кислоты (МКА). Гомо- и сополимеры обладают рядом свойств, которые очень важны для материалов, используемых в электронике.

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). Исключительные механические и электрические свойства УНТ [5,6] дают возможность использовать их в качестве нанонаполнителей с целью получения новых материалов с заранее прогнозируемыми свойствами и характеристиками. 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. Именно поэтому создание композиционных материалов с использованием УНТ и изучение физико-химических и механических свойств полимерных нанокомпозитов является **актуальным, имеет научную и практическую значимость** благодаря тому, что создание такого рода материалов открывает большие возможности их использования в различных областях.

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.

Цель работы: установление основных закономерностей электронно-энергетического строения и физико-механических характеристик композитного материала на основе сополимера ММА+БМА+МКА, 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 нанокompозита, 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 ММА, БМА и МКА и определить тип полимеризации;
- 2) исследовать активность тройного сополимера ММА+БМА+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 нанокompозита на основе тройного сополимера, допированного УНТ;
- 4) разработать модель установки, позволяющей обеспечить максимально равномерное диспергирование УНТ в полимерную матрицу, и создать с ее помощью образцы нанокompозита 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 ММА+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 УНТ, 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 ММА+БМА+МКА, допированного углеродными нанотрубками.

5) Представлено теоретическое обоснование обнаруженной нелинейной зависимости проводимости полимерного нанокомпозита 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 ММА+БМА+МКА, допированных УНТ, лягут в основу установления физических принципов создания новых полупроводящих материалов для нужд электронной промышленности, стоматологии и медицины.

Основные положения, выносимые на защиту:

- 1) Основным механизмом создания композитного полимерного материала на основе сополимера ММА+БМА+МКА, 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 УНТ в полимерной матрице сополимера ММА+БМА+МКА, обеспеченное применением разработанной установки ультразвукового воздействия на систему, приводит к существенному улучшению физико-механических характеристик (твёрдость, предельная допустимая нагрузка и механическая прочность) полимерного нанокомпозита.
- 4) Обнаруженная нелинейная зависимость проводимости полимерного нанокомпозита на основе тройного сополимера ММА+БМА+МКА, 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.

Личный вклад автора. Автор принимал непосредственное участие в построении геометрических моделей УНТ 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 докладывались на российских и международных конференциях: XIX Международном симпозиуме «Динамические и технологические проблемы механики конструкций и сплошных сред» им. А.Г. Горшкова. (2013, Москва), Международной конференции «Нанонаука и нанотехнологии» (2013, Фраскати, Италия); Международной конференции «Перспективные углеродные наноструктуры» (2013, 2015, С.-Петербург); Международной конференции «Европейский полимерный конгресс» (2013, Пиза, Италия); Международной конференции по наноструктурам самосборки (2014, Марсель, Франция); XI Международной конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов» (2014, 2016, Курск), Шестой международной научно-практической конференции «Высокие технологии, фундаментальные и прикладные исследования в физиологии и медицине» (2014, С.-Петербург), 31-ой Европейской конференции по нанонауке (2015, Барселона, Испания), Международной конференции «Сложные молекулы в современной химии» (2014, Москва), XXVII Симпозиуме «Современная химическая физика» (2015, 2016, Туапсе), Международной конференции «Нанотехнологии функциональных материалов» (2016, С.-Петербург), а также на конференциях и научных семинарах ВолГУ.

Соискатель являлся победителем Всероссийского конкурса У.М.Н.И.К. (2013-2014 гг.), а также победителем конкурса для студентов, магистрантов и аспирантов фонда целевого капитала «Образование и наука ЮФО» (2013-2014 гг.), получил пакет социальной поддержки молодых ученых ВолГУ (2016 г.). 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.).

Публикации

По рассматриваемым в диссертации вопросам опубликовано 23 научные работы, в том числе, 2 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, и 2 статьи в зарубежных журналах, включенных в базы SCOPUS и Web of Science.

Структура и объем работы.

В состав диссертационной работы входит ВВЕДЕНИЕ, Главы 1 - 4, ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ, СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ из 111 наименований. Работа 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.

Глава 1 содержит обзор публикаций, посвященных исследованию многокомпонентных сополимеров. Рассмотрены основные структурные звенья

исследуемого в диссертационной работе сополимера (ММА+БМА+МКА), а также возможный тип сополимеризации рассмотренных структурных единиц. Описана структура, виды и особенности УНТ, их сорбционные и проводящие свойства. Рассматриваются вопросы использования УНТ в качестве наполнителей полимерных материалов. Обсуждаются механические и электрические свойства нанокompозитов, а также перспективы их применения.

В **Главе 2** 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. Обсуждаются наиболее часто применяемые приближения в данном методе расчета и возможность применения данного метода для исследования строения и электронно-энергетической структуры полимерных композитных материалов, полученных путём допирования нанотрубками исследуемого в работе сополимера.

В **Главе 3** представлены результаты исследования адсорбционной активности исследуемого тройного сополимера по отношению к УНТ разного диаметра и хиральности. Расчеты выполнены в рамках модели молекулярного кластера с помощью метода DFT.

В **п. 3.1** представлены теоретические исследования взаимодействия структурных единиц тройного сополимера с однослойными УНТ. 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. Процесс адсорбционного взаимодействия моделировался пошаговым приближением (с шагом $0,1 \text{ \AA}$) выбранных мономеров к внешней поверхности УНТ вдоль нормали, проведенной к атому углерода поверхности, находящемуся в центре кластера. Геометрия системы оптимизировалась на каждом шаге. На рис. 1 в качестве примера представлены модели взаимодействующей системы «УНТ (8,8) + ММА» при использовании центров 1 или 2 мономера.

В качестве УНТ ахирального вида (тип «arm-chair») были выбраны нанотрубки (5,5), (6,6) и (8,8). В результате выполненных расчетов построены энергетические кривые, характеризующие процесс адсорбционного взаимодействия мономеров МКА с рассмотренными типами УНТ, представленные на рис.2. Как видно из рисунка, полученные кривые качественно подобны, а именно, все они имеют минимумы. Процесс адсорбционного взаимодействия МКА и УНТ типа (5,5) при использовании центра 2 невозможен: на кривой, соответствующей этому процессу, отсутствует энергетический минимум (на рис. 2а - кривая голубого цвета). При взаимодействии с УНТ типов (5,5) и (6,6) при использовании активного центра 1 мономера энергетические минимумы присутствуют (на рис.2а - кривые фиолетового и оранжевого цвета), однако энергии адсорбции довольно малы (0,06 эВ для взаимодействия с УНТ (5,5), 0,02 эВ для взаимодействия с УНТ (6,6)). Для УНТ (6,6) при взаимодействии

с мономерами МКА при использовании центра 2 энергия адсорбции тоже мала и составляет 0,06 эВ. Энергетически наиболее выгодным среди всех рассмотренных типов нанотрубок является взаимодействие УНТ (8,8) с МКА, при этом эффективнее происходит адсорбция при использовании активного центра 1 - атома кислорода мономера. Основные характеристики процесса взаимодействия мономера МКА и УНТ различных типов приведены в таблице 1.

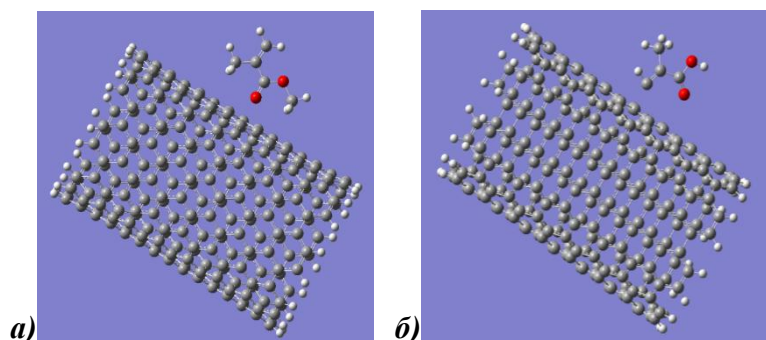


Рис.1 Модель взаимодействующих УНТ (8,8) и метилметакрилата при использовании активного центра мономера: а) атом кислорода; б) атом углерода с замещением радикального атома водорода.

Тип УНТ	Диаметр, Å	Актив. 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

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

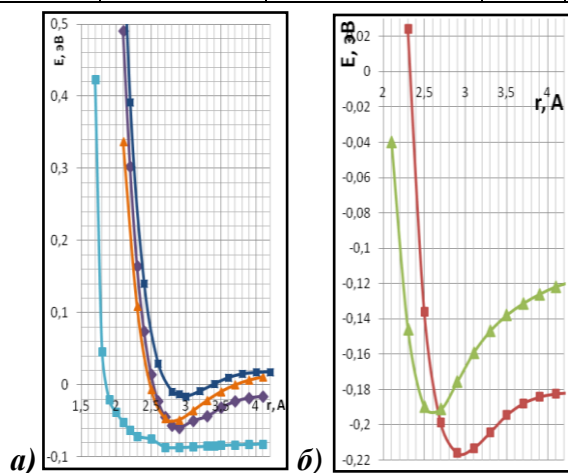


Рис.2. Энергетические кривые, характеризующие процесс адсорбционного взаимодействия мономера МКА: а) с УНТ типа (5,5), используя центр 1 – кривая фиолетового цвета; с УНТ типа (5,5) используя центр 2 – кривая голубого цвета; с УНТ типа (6,6), используя центр 1 – кривая синего цвета; с УНТ типа (6,6), 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 ММА. 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. Также маловыгодно взаимодействие ММА с УНТ типа (6,6) при использовании центра 2, энергия адсорбции составила 0,05 эВ. На рис. 3 представлены энергетические кривые адсорбционного взаимодействия нанотрубок типов (6,6) и (8,8) с мономером ММА. Основные характеристики взаимодействия представлены в таблице 2.

Тип УНТ	Диаметр Å	Актив. центр мономера	$r, \text{\AA}$	$E_{ад}, \text{эВ}$
(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

Таблица 2. 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.

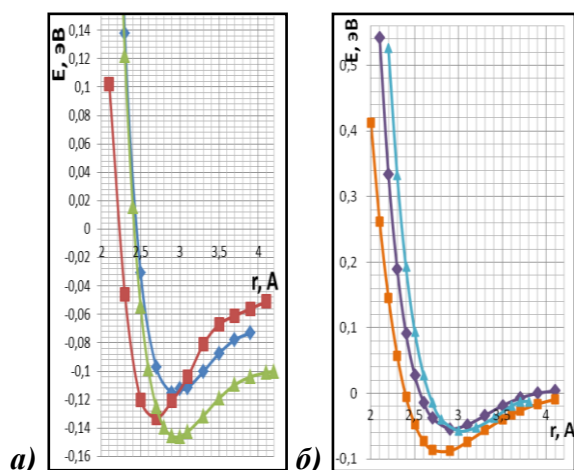


Рис.3. Энергетические кривые, характеризующие процесс адсорбционного взаимодействия мономера ММА: а) с УНТ типа (6,6), используя активный центр 1 – кривая синего цвета; с УНТ типа (8,8), используя активный центр 1 – кривая красного цвета; с УНТ типа (8,8), используя активный центр 2 – кривая зеленого цвета; б) с УНТ типа (5,5), используя активный центр 1 – кривая голубого цвета; с УНТ типа (5,5), используя активный центр 1 – кривая фиолетового цвета; с УНТ типа (8,8), используя активный центр 2 – кривая оранжевого цвета.

Далее рассмотрено взаимодействие УНТ типов (5,5), (6,6) и (8,8) с мономером бутилметакрилата (БМА). Как и в предыдущих случаях, были построены энергетические кривые взаимодействия, анализ которых показал, что взаимодействия мономера БМА и УНТ типа (5,5) не происходит. Также не обнаружено адсорбционного взаимодействия БМА с УНТ типа (6,6) при использовании центра 2. На рис. 4 представлены энергетические кривые взаимодействия УНТ типов (6,6) и (8,8) с мономером БМА. Основные характеристики взаимодействия представлены в таблице 3.

Анализ полученных значений энергии адсорбции показал, что для трех исследуемых мономеров (МКА, ММА, БМА) наиболее предпочтительным является взаимодействие с УНТ типа (8,8): значения энергий максимальны из всех полученных при расчетах. Также сравнение энергий адсорбции для различных вариантов взаимодействия мономеров МКА, ММА и БМА позволило установить наиболее эффективный адсорбционный центр этих мономеров. Им оказался центр 1 – атом кислорода.

Тип УНТ	Диаметр Å	Актив. центр мономера	$r, \text{\AA}$	$E_{ад}, \text{эВ}$
(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

Таблица 3. Основные характеристики взаимодействия мономера БМА 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.

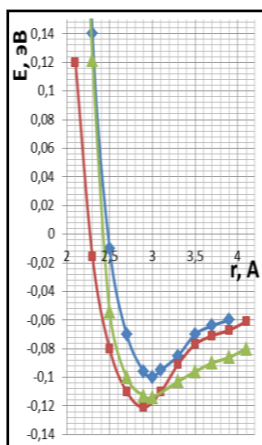


Рис.4. Энергетические кривые, характеризующие процесс адсорбционного взаимодействия мономера БМА: 1) с УНТ типа (6,6), используя активный центр 1 - кривая синего цвета; 2) с УНТ типа (8,8), используя активный центр 1 - кривая красного цвета; 3) с УНТ типа (8,8), используя центр 2 – кривая зеленого цвета.

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

Далее нами рассмотрены кластерные модели однослойных УНТ типа «zig-zag», содержащие семь слоев углеродных гексагонов вдоль оси трубки. Выбраны УНТ типов (6,0), (9,0) и (12,0). Процесс взаимодействия моделировался аналогично способу, описанному выше. В результате выполненных расчетов были построены энергетические кривые взаимодействий. На рис. 5, 6 и 7 представлены энергетические кривые процесса адсорбционного взаимодействия МКА, ММА и БМА с однослойными нанотрубками (6,0), (9, 0) и (12,0).

Анализ полученных результатов показал, что адсорбционное взаимодействие МКА с УНТ типа (6, 0) с использованием центра 1 мономера малоэффективно, энергия адсорбции составляет 0,03 эВ. Взаимодействия УНТ (6,0) с МКА при использовании центра 2 не происходит вовсе. Также малоэффективно взаимодействие с УНТ (12, 0), энергии адсорбции равны 0,03 эВ при взаимодействии с использованием центра 1 мономера и 0,08 эВ при использовании активного центра 2. Наиболее вероятен процесс адсорбции мономера МКА на поверхности УНТ (9, 0), причем и первый, и второй рассмотренные центры мономера достаточно активны (энергии адсорбции составляют 3,50 эВ и 2,76 эВ, соответственно). Основные характеристики взаимодействия представлены в табл. 4.

Тип УНТ	Диаметр Å	Актив. 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

Таблица 4. 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.

Для взаимодействия УНТ с мономером ММА анализ результатов показал, что мономер достаточно активно адсорбируется на поверхности всех рассмотренных типов УНТ с использованием обоих активных центров. Исключение составляет УНТ (6,0) при взаимодействии с мономером через центр 2, когда адсорбции не происходит. Среди остальных рассмотренных УНТ наиболее активна по отношению к ММА 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. Результаты представлены в таблице 5.

Тип УНТ	Диаметр Å	Актив. 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	2,5	-0,02

Таблица 5. Основные характеристики взаимодействия мономера ММА 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.

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

Тип УНТ	Диаметр, Å	Актив. 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

Таблица 6. Основные характеристики взаимодействия мономера ММА 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.

Таким образом, установлено, что наиболее активно взаимодействие мономеров МКА, ММА и БМА происходит с УНТ (9,0). Предпочтительней является вариант с использованием активного центра 1. Взаимодействие в этом случае реализуется на расстоянии 2,9 Å для БМА, 2,3 Å для ММА, 2,9 Å для МКА. Соответствующие энергии адсорбции - 0,15 эВ, 1,93 эВ и 3,50 эВ. Сравнение этих энергий доказывает, что наиболее активно с УНТ взаимодействует мономер МКА.

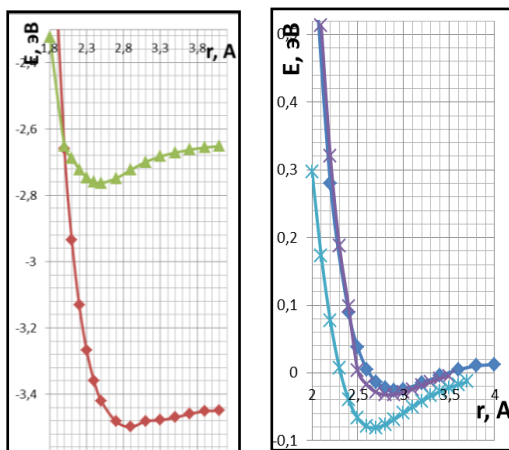


Рис. 5. Энергетические кривые, характеризующие процесс адсорбционного взаимодействия мономера метакриловой кислоты: с УНТ типа (6,0), используя центр 1 – кривая синего цвета; с УНТ типа (9,0), используя центр 1 – кривая красного цвета; с УНТ типа (9,0), используя центр 2 – кривая зеленого цвета; с УНТ типа (12,0), используя центр 1 – кривая фиолетового цвета; с УНТ типа (12,0), используя центр 2 – кривая голубого цвета.

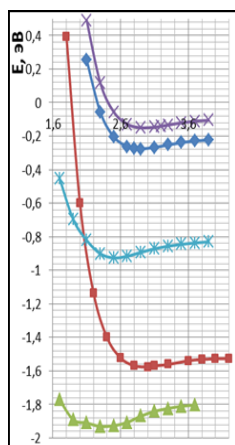


Рис. 6. Энергетические кривые, характеризующие процесс адсорбционного взаимодействия мономера MMA: с УНТ типа (6,0), используя центр 1 – кривая синего цвета; с УНТ типа (9,0), используя центр 1 – кривая зеленого цвета; с УНТ типа (9,0), используя центр 2 – кривая красного цвета; с УНТ типа (12,0), используя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

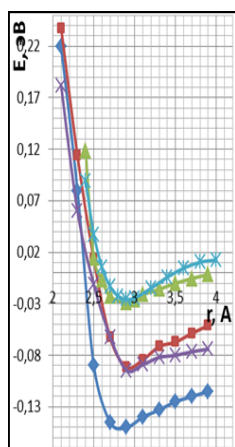


Рис. 7. Энергетические кривые, характеризующие процесс адсорбционного взаимодействия мономера MMA: с УНТ типа (6,0), используя центр 1 – кривая синего цвета; с УНТ типа (9,0), используя центр 1 – кривая зеленого цвета; с УНТ типа (9,0), используя центр 2 – кривая красного цвета; с УНТ типа (12,0), используя центр 1 – кривая голубого цвета; д) с УНТ типа (12,0), используя вариант 2 – кривая фиолетового цвета.

Далее рассмотрено взаимодействие структурных составляющих тройного сополимера БМА, ММА и МКА с хиральными однослойными УНТ типов (7,1), (8,4), (10,5). Процесс взаимодействия, как и ранее, моделировался пошаговым приближением структурных единиц - мономеров МКА, ММА и БМА - к атому углерода на поверхности УНТ с использованием одного из активных центров мономеров (атома кислорода или атома углерода). На рис. 8, 9, 10 представлены полученные в результате выполненных расчетов энергетические кривые процесса адсорбционного взаимодействия мономеров МКА, ММА и БМА с выбранными хиральными нанотрубкулярными 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 МКА с УНТ (7,1) оказался энергетически мало выгодным ($E_{ад} = 0,03$ эВ).

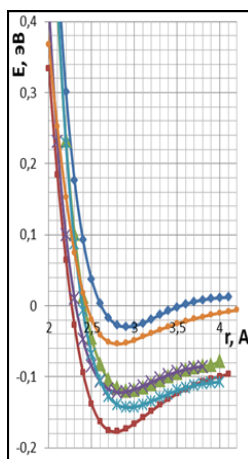


Рис. 8. Энергетические кривые, характеризующие процесс адсорбционного взаимодействия мономера МКА: с УНТ типа (7,1), используя центр 1 – кривая синего цвета; с УНТ типа (7,1), используя центр 2 – кривая красного цвета; с УНТ типа (8,4), используя центр 1 – кривая зеленого цвета; с УНТ типа (8,4), используя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

Тип УНТ	Диаметр, Å	Актив. 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

Таблица 7. Основные характеристики процесса взаимодействия мономера МКА 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.

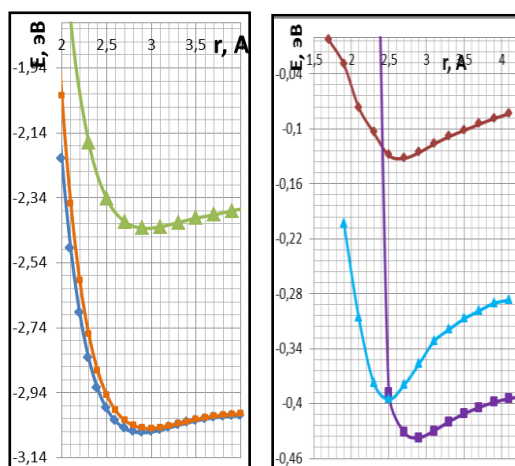


Рис. 9. Энергетические кривые, характеризующие процесс адсорбционного взаимодействия мономера ММА: с УНТ типа (7,1), используя центр 1– кривая синего цвета; с УНТ типа (7,1), используя центр 2 – кривая красного цвета; с УНТ типа (8,4), используя центр 1– кривая зеленого цвета; с УНТ типа (8,4), используя центр 2 – кривая фиолетового цвета; с УНТ типа (10,5), используя центр 1– кривая оранжевого цвета; с УНТ типа (10,5), используя центр 2 – кривая голубого цвета.

Тип УНТ	Диаметр, Å	Актив. центр мономера	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

Таблица 8. Основные характеристики процесса взаимодействия мономера ММА 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.

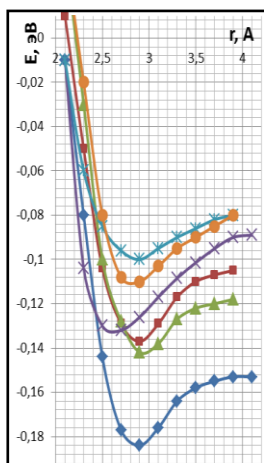


Рис. 10. Энергетические кривые, характеризующие процесс адсорбционного взаимодействия мономера бутилметакрилат: с УНТ типа (7,1), используя центр 1 – кривая синего цвета; с УНТ типа (7,1), используя центр 2 – кривая фиолетового цвета; с УНТ типа (8,4), используя центр 1 – кривая красного цвета; с УНТ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

Тип УНТ	Диаметр, Å	Актив. центр мономера	$r, \text{Å}$	$E_{\text{ад}}, \text{эВ}$
(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

Таблица 9. Основные характеристики взаимодействия мономера БМА 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, $E_{\text{ад}}$ – энергия адсорбции.

Анализ полученных энергий адсорбции показал, что для структурной составляющей тройного сополимера – МКА - наиболее предпочтительным является взаимодействие с УНТ типа (10,5): значения энергий адсорбции максимальны из всех полученных при расчетах. При этом более предпочтительным оказался вариант взаимодействия с использованием активного центра 1. Расстояние взаимодействия (расстояние адсорбции) в этом случае составило 2,9 Å. В случае ММА выгодных с энергетической точки зрения взаимодействий несколько: это взаимодействия с УНТ (7,1), (8,4) и (10,5) при использовании центра 1. При этом более предпочтительными являются взаимодействия с УНТ (7,1) и (10,5). Для мономера БМА также все выбранные типы УНТ показали практически одинаковые результаты (энергии взаимодействия от 0,1эВ до 0,18 эВ). Все случаи взаимодействия соответствуют физической адсорбции.

Итак, установленный факт взаимодействия структурных единиц тройного сополимера МКА, ММА и БМА с поверхностью хиральных и ахиральных однослойных УНТ объясняет механизм создания композитного полимерного материала на основе тройного сополимера ММА+БМА+МКА, допированного нанотрубками, при адсорбционном взаимодействии мономеров сополимера с УНТ, приводящем к созданию стабильных полимерных комплексов.

В п. 3.2. представлены теоретические исследования механизма взаимодействия одного 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) - полиметилметакрилата с однослойными УНТ. Основываясь на результатах выполненных теоретических исследований, были выполнены DFT-

расчеты процессов взаимодействия УНТ (8,8), (7,1), (9,0), (8,4) и (10,5), обладающих максимальной адсорбционной активностью при взаимодействии со структурными составляющими метилметакрилата, с фрагментом ПММА $[-CH_2C(CH_3)(COOCH_3)-]_n$, состоящим из трех структурных единиц ($n = 3$).

Для моделирования процесса адсорбционного взаимодействия в качестве активного центра в структуре ПММА был выбран атом кислорода, что обусловлено полученными ранее результатами по изучению адсорбции мономера ПММА на поверхности УНТ. Процесс взаимодействия моделировался пошаговым приближением фрагмента ПММА к атому углерода поверхности УНТ выбранных типов с шагом $0,1 \text{ \AA}$. Для моделирования УНТ использована модель молекулярного кластера. Атом углерода находился примерно в центре кластера, что позволило избежать краевых эффектов. В результате выполненных расчетов были построены энергетические кривые процесса взаимодействия, которые представлены на рис 11. Основные параметры адсорбционного взаимодействия представлены в табл. 10.

Тип УНТ	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

Таблица 10. 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.

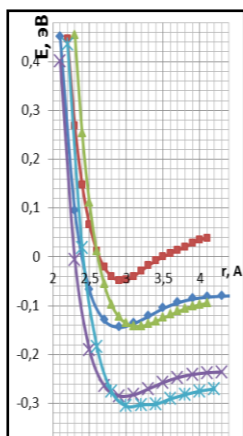


Рис. 11 Энергетические кривые, характеризующие процесс адсорбционного взаимодействия фрагмента полиметилметакрилата: с УНТ типа (7,1) – кривая синего цвета; с УНТ типа (8,8) – кривая красного цвета; с УНТ типа (9,0) – кривая зеленого цвета; с УНТ типа (10,5) – кривая фиолетового цвета; с УНТ типа (8,4) – кривая голубого цвета.

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

В п. 3.3 выполнен анализ электронно-энергетического строения комплексов, образованных УНТ различных типов и фрагментом ПММА $[-CH_2C(CH_3)(COOCH_3)-]_n$ ($n=3$). Для исследования были выбраны УНТ, показавшие максимальную адсорбционную активность в отношении мономеров ММА и фрагмента ПММА. На рис. 12 приведены одноэлектронные спектры изученных нанокомпозитов. Анализ ширины запрещенной зоны ΔE_g адсорбционных

комплексов обнаружил, что система по типу проводимости представляет собой полупроводник (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 [7], проводит к появлению полупроводящих свойств у полученного полимерного нанокompозита. Результаты исследования ΔE_g представлены в таблице 11.

Тип УНТ	Молекула	Вариант присоединения	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

Таблица 11. Значения ширины запрещенной зоны полимерных комплексов, полученных при присоединении фрагмента ПММА к УНТ различных типов.

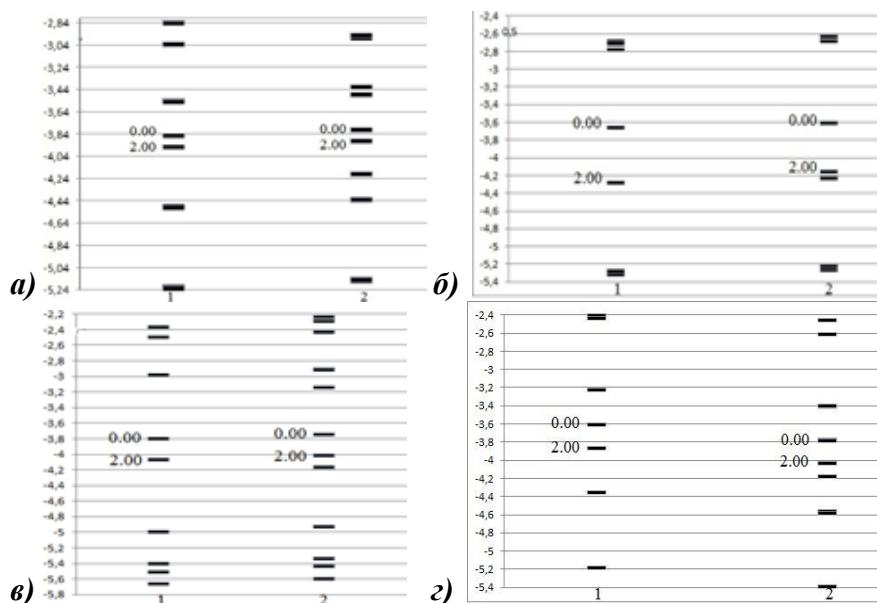


Рис.12 Спектры одноэлектронных состояний:

- а) 1 – УНТ типа (7,1), 2 – системы «ПММА + УНТ (7,1)»;
 б) 1 – УНТ типа (10,5), 2 – системы «ПММА+УНТ (10,5)»;
 в) 1 – УНТ типа (8,4), 2 – системы «ПММА+УНТ (8,4)»;
 г) 1 – УНТ типа (9,0), 2 – системы «ПММА+УНТ (9,0)».

Итак, полученные результаты позволяют прогнозировать возможность применения нанокompозитов на основе ПММА, допированного УНТ, в качестве материала приборов нанoeлектроники, обладающего полупроводниковыми свойствами.

В **Главе 4** представлено описание способа получения и некоторые свойства нового композиционного материала на основе тройного сополимера ММА, МКА и БМА, допированного УНТ.

В **п. 4.1** описана разработанная нами модель оборудования, позволяющего наилучшим образом добиться равномерного диспергирования УНТ в полимерную матрицу. Заявленное устройство отличается достаточной простотой изготовления композитных материалов, универсальностью и экономичностью. Устройство работает следующим образом:

1. Диспергирование УНТ в растворителе (например, этаноле). Процесс осуществляется в ультразвуковой ванночке с водой в течение 20 - 30 мин. при $t < 24 - 25$ °С. Затем растворитель отгоняется таким образом, чтобы не происходила коагуляция УНТ (при испарении в жидкости не должны появляться пузыри).
2. Процесс диспергирования в ультразвуковой ванночке системы «полимерный порошок + УНТ» в течение 7-10 мин.

3. Процесс высушивания полимерного нанокompозита при $t^{\circ}C_{\text{комн.}}$

Нами создан опытный образец ультразвукового устройства для допирования УНТ в матрицу тройного сополимера. Опираясь на результаты теоретических исследований, доказавших возможность взаимодействия УНТ с мономерами тройного сополимера, и используя методы приготовления полимерных композитов, допированных УНТ (внесение нанотрубок в порошок тройного сополимера ММА, МКА и БМА, называемого в практике стоматологии "Карбодент"), нами были изготовлены новые полимерные композитные материалы на основе выбранного сополимера с различным содержанием УНТ.

В п. 4.2. представлены экспериментальные измерения некоторых физико-механических характеристик нанокompозита на основе тройного сополимера ММА, БМА и МКА, допированного УНТ. Выбран полимерный материал, который представляет собой композицию типа "порошок — жидкость". В качестве полимерного порошка применяется суспензионный тройной сополимер ММА, БМА и МКА. Жидкость представленного полимера — ММА, содержащий аддукт эпоксидной смолы и МКА, диметилпаратолуидин, стабилизатор. Выбор данного полимерного материала обусловлен тем, что процесс полимеризации происходит без дополнительных условий (при комнатной температуре), также полимер легко обрабатывается и полируется. В качестве модифицирующей добавки для создания композитного полимерного материала, обладающего улучшенными эксплуатационными характеристиками, были использованы углеродные нанотрубки, которые вводились в полимерную матрицу. Была подготовлена серия образцов (размерами 15x10x 5мм) с различным процентным содержанием УНТ (от 0,01 до 0,05 мас.% от общей массы полимерного порошка) и образец сравнения без УНТ (0 мас. %) - базовый образец. Пример образцов представлен на рис. 13.

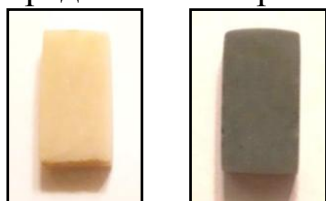


Рис. 13 Образы полимерных материалов без УНТ (образец сравнения) и с УНТ 0,05 мас. %.

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

Во-первых, приготовленные образцы были подвергнуты испытанию на твердость по методу Роквелла с помощью твердомера ТКМ-14. Измерения твердости проводятся вдавливанием алмазного индентора при условной нагрузке $HRC\ 45\text{кгс/мм}^2$ в нескольких полях, не менее 7-10 уколов на каждом образце по всей поверхности. Полученные усредненные значения представлены в табл. 12.

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

Таблица 12. Значения твердости композитных образцов на основе тройного сополимера с различным процентным содержанием УНТ, σ – среднеквадратичное отклонение.

На рисунке 14 представлена графическая зависимость твердости полученных образцов от процентного содержания УНТ в них.

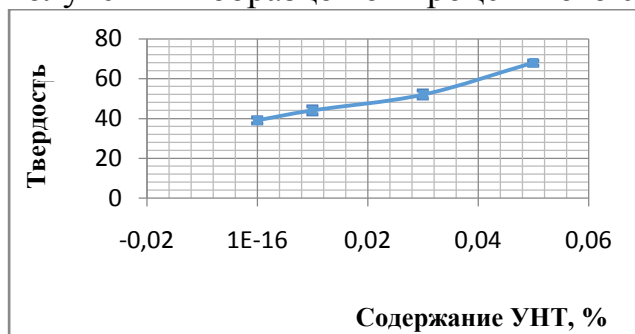


Рис. 14 Зависимость твердости образцов от процентного содержания УНТ в них.

Далее была измерена предельно допустимая нагрузка, т.е. определена разрушающая нагрузка приготовленных образцов с разным процентным содержанием УНТ и образца без них. Измерения проводились с использованием универсальной испытательной машины РЭМ-50-1. Полученные значения приведены в таблице 13.

Таблица 13. 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 $\sigma_{ср}$, МПа	0,041	0,043	0,046	0,049

На рис. 15 и 16 представлены следующие графические зависимости: максимально допустимая нагрузка от процентного содержания УНТ и разрушающее напряжение от процентного содержания УНТ.

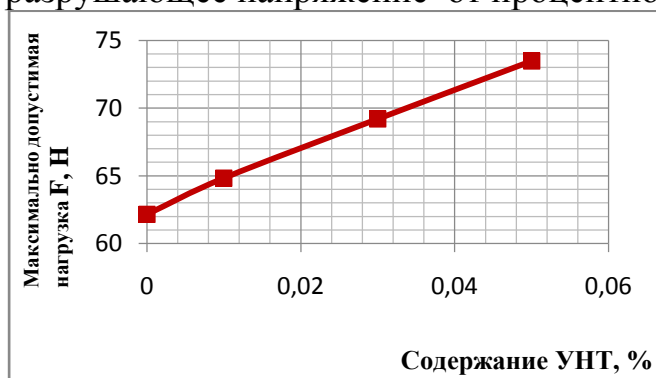


Рис.15. Зависимость максимально допустимой нагрузки образцов композиционного материала, армированного УНТ, взятыми в различном процентном содержании.

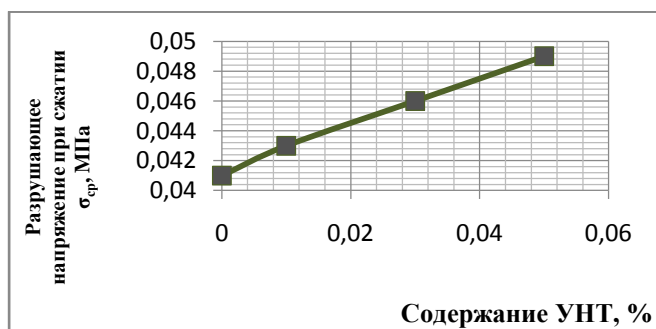


Рис.16. Зависимость разрушающего напряжения образцов композиционного материала, армированного УНТ, взятыми в различном процентном содержании.

Таким образом, введение УНТ в объем полимерной матрицы в количестве 0,05 % обеспечивает существенное улучшение эксплуатационных свойств полимерного материала без критического ухудшения его цветовой характеристики, что является важным требованием, например, в стоматологии.

В п. 4.3 представлены экспериментальные измерения электропроводности полимерных нанокомпозитов на основе тройного сополимера. Для этого были изготовлены образцы диаметром 20 мм и толщиной от 0,5 до 1,5 мм. В качестве электрофизической характеристики исследовалась проводимость нанокомпозитного материала на основе тройного сополимера с добавлением различного количества углеродных нанотрубок. 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. Результаты представлены на рис. 17.

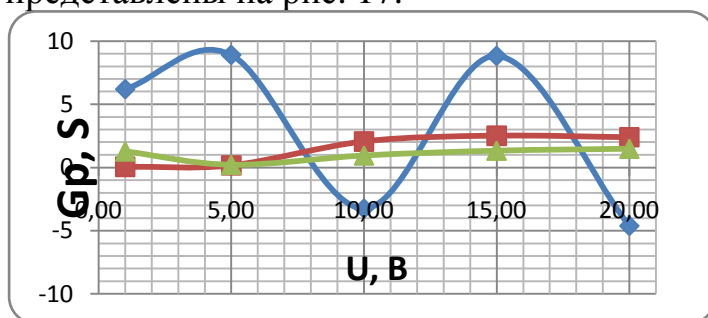


Рис. 17. Проводимость материала при различных значениях разности потенциала для частот 200 кГц график синего цвета, 300 кГц - график красного цвета и 400 кГц - график зеленого цвета.

Полученные нами экспериментальные зависимости можно объяснить, если учесть, что концентрация УНТ в полимерном материале достаточно далека от порога перколяции. 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:

$$G = G_{pol} + G_{CNT},$$

где G_{pol} — проводимость полимерной среды, G_{CNT} — проводимость УНТ. Соответственно, рост проводимости при низких частотах обусловлен падением сопротивления УНТ в низкочастотной области, что давно хорошо известно из теоретических исследований, описанных в работе [7]. 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. На рис. 18 представлен график, наглядно иллюстрирующий данный механизм.

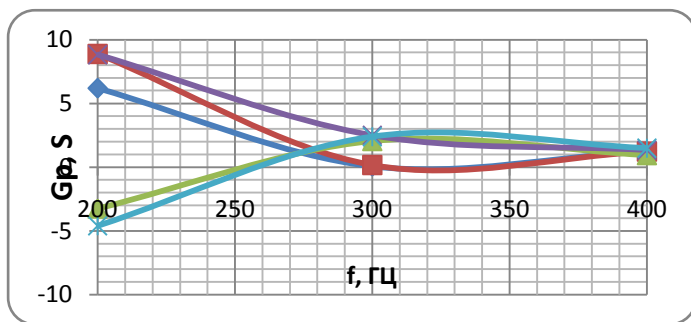


Рис. 18. Зависимость проводимости материала от частоты, для 1В график синего цвета, 5В - график красного цвета, 10В - график зеленого цвета, 15В - график фиолетового цвета, 20В - график голубого цвета.

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 ММА+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 $E_{ВЗМО}$ и нижней вакантной $E_{НВМО}$ 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 (0,01-0,05 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 1 В - 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.

ЦИТИРУЕМАЯ 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. 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.
5. Дьячков, П. Н. Электронные свойства и применение нанотрубок / П. Н. Дьячков // М. : БИНОМ. Лаборатория знаний. - 2010. – С. 488.
6. 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.

7. 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.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ. Всего по теме диссертации опубликовано 23 научных работ, в их числе следующие:

1. 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 (**Web of Science, Scopus**).

2. 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 (**ВАК**).

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

4. Elbakyan L.S. The Mechanism of Interaction of Esters of Methacrylic Acid with Carbon Nanotubes to Create a New Polymer Composite Material/ L.S.Elbakyan, I.V. Zaporotskova // Journal of nano- and electronic physics. - 2016, Vol. 8, № 3, pp. 03047-1 - 03047-3 (**Web of Science, Scopus**).

5. 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. Book of Abstracts. - Pisa (Italy), 16 – 21 June, 2013. P3-31.

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

7. Элбакян Л.С. Новые стоматологические материалы, армированные углеродными нанотрубками: технология получения и исследование свойств / Л.С. Элбакян, И.В. Запороцкова // Вестник Волгоградского государственного университета. - Серия 10: Инновационная деятельность - 2014 - №6(15)

8. 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 конференции Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов г.Курск 2016. - Ч. 1.– Курск, изд-во ЮЗГУ, 2016 - с. 243-247.