

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ**  
**Федеральное государственное автономное образовательное учреждение**  
**высшего образования**  
**«Волгоградский государственный университет»**

На правах рукописи

Элбакян Лусине Самвеловна

**ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ**  
**МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, ПОЛИПРОПИЛЕНА, ПОЛИВИНИЛОВОГО**  
**СПИРТА И ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА, ДОПИРОВАННЫЕ**  
**УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ: ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ,**  
**ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА**

1.3.11 – физика полупроводников

Диссертация на соискание ученой степени  
доктора физико-математических наук

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

Волгоград – 2025

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>Введение</b>	<b>7</b>
<b>ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО ПРОБЛЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ</b>	<b>25</b>
1.1. Полимерные материалы. Усовершенствование свойств полимерных материалов с помощью нанодобавок	25
1.2. Углеродные нанотрубки: структура, виды и особенности. Классификация нанотубулярных структур	27
1.3. Современные исследования в области создания полимерных композиционных материалов путем допирования углеродными нанотрубками	34
1.3.1. Полимерные композитные материалы на основе полипропилена	34
1.3.2. Полимерные композитные материалы на основе полиметилметакрилата	48
1.3.3. Полимерные композитные материалы на основе поливинилового спирта	56
1.3.4. Композитные материалы на основе биосовместимых полимеров поливиниловый спирт – поливинилпирролидон	62
1.4. Некоторые выводы	63
<b>ГЛАВА 2. СОВРЕМЕННЫЕ ПОДХОДЫ К МОДЕЛИРОВАНИЮ НАНОТУБУЛЯРНЫХ СИСТЕМ</b>	<b>65</b>
2.1. Основные квантово-механические методы расчета	65
2.1.1. Современные полуэмпирические модели	67
2.1.2. Современные неэмпирические модели	70
2.2. Поверхность потенциальной энергии	77
2.3. Моделирование наночастиц	78
2.4. Выбор условий проведения квантово-механических расчетов	80
2.5. Некоторые выводы	87

<b>ГЛАВЕ 3. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ</b>	<b>90</b>
<b>АДСОРБЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ ПОЛИМЕРОВ</b>	
<b>ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, ПОЛИПРОПИЛЕНА,</b>	
<b>ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА,</b>	
<b>ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА ПО ОТНОШЕНИЮ К</b>	
<b>УГЛЕРОДНЫМ НАНОТРУБКАМ РАЗНОГО ДИАМЕТРА,</b>	
<b>ХИРАЛЬНОСТИ И СЛОЙНОСТИ</b>	
3.1. Теоретические исследования взаимодействия	<b>91</b>
полиметилметакрилата с углеродными нанотрубками различных	
типов, диаметров и слойности	
3.1.1. Процесс адсорбции структурной единицы	<b>91</b>
полиметилметакрилата на поверхности однослойных углеродных	
нанотрубок различного типа и диаметра	
3.1.2. Теоретические исследования механизма взаимодействия	<b>101</b>
полиметилметакрилата с одно- и двухслойными УНТ	
3.1.3. Особенности электронно-энергетического строения	<b>108</b>
комплексов, образованных из одно-/двухслойных УНТ и фрагмента	
полиметилметакрилата $[C_5H_8O_2]_{15}$ .	
3.2. Теоретические исследования процессов взаимодействия	<b>110</b>
полимера полипропилена (ПП) с углеродными нанотрубками	
различных типов, диаметров и слойности.	
3.2.1. Процесс адсорбции структурной единицы полипропилена на	<b>110</b>
поверхности однослойных углеродных нанотрубок различного типа.	
3.2.2. Теоретические исследования механизма взаимодействия	<b>113</b>
полипропилена с одно- и двухслойными УНТ	
3.2.3. Особенности электронно-энергетического строения	<b>118</b>
комплексов, образованных из одно-/двухслойных УНТ и фрагмента	
полипропилена $[C_3H_6]_{15}$ .	

3.3. Теоретические исследования процессов взаимодействия полимера поливинилового спирта (ПВС) с углеродными нанотрубками различных типов, диаметров и слойности.	<b>120</b>
3.3.1. Процесс адсорбции структурной единицы винилового спирта на поверхности однослойных углеродных нанотрубок разного типа.	<b>120</b>
3.3.2. Теоретические исследования механизма взаимодействия поливинилового спирта с одно- и двухслойными УНТ	<b>126</b>
3.3.3. Теоретические исследования механизма взаимодействия поливинилпирролидона с одно- и двухслойными УНТ	<b>130</b>
3.3.4. Анализ электронно-энергетического строения комплексов, образованных одно-/двухслойными УНТ с фрагментом поливинилового спирта $[C_2H_4O]_{18}$ и одно-/двухслойными УНТ с фрагментом поливинилпирролидона $[C_6H_9NO]_{15}$	<b>133</b>
3.4. Некоторые выводы	<b>136</b>
<b>ГЛАВА 4. МЕТОДИКИ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, ПОЛИПРОПИЛЕНА, ПОЛИВИНОЛОВОГО СПИРТА И ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА, ДОПИРОВАННЫХ УНТ, В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТИПА ПОЛИМЕРА.</b>	<b>139</b>
4.1. Технология получение нового композиционного материала на основе порошкообразного полимера, полимеризующийся при комнатной температуре	<b>140</b>
4.2. Технология получения полимерного композитного материала на основе гранулированного полимера	<b>143</b>
4.2.1. Технология получения образцов композитного материала «Полипропилен - УНТ» с помощью автоматизированной инжекционно-литьевой машины Тормопластавтомат	<b>143</b>
4.2.2. Технология получения образцов строительных канатов на основе композитного материала «Полипропилен - УНТ»	<b>146</b>

4.3. Технология получения полимерного композитного материала на основе порошкообразного полимера, полимеризующийся в процессе нагревания.	<b>147</b>
4.4. Некоторые выводы	<b>151</b>
<b>ГЛАВА 5. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОСНОВНЫХ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК, А ТАКЖЕ ПРОВОДЯЩИХ СВОЙСТВ ПОЛУЧЕННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, ПОЛИПРОПИЛЕНА И ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА, ДОПИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ.</b>	<b>153</b>
5.1. Экспериментальные измерения некоторых наиболее значимых физико-механических характеристик нанокompозита на основе полиметилметакрилата, допированного углеродными нанотрубками	<b>154</b>
5.1.1. Экспериментальные измерения механических характеристик нанокompозита на основе полиметилметакрилата, допированного углеродными нанотрубками	<b>154</b>
5.1.2. Экспериментальное определение ширины запрещенной зоны нанокompозитного материала на основе полиметилметакрилата, допированного углеродными нанотрубками	<b>160</b>
5.2. Экспериментальные измерения механических характеристик образцов композитного материала на основе полипропилена и углеродных нанотрубок.	<b>165</b>
5.2.1. Экспериментальные исследования прочностных свойств образцов композитного материала «Полипропилен-УНТ»	<b>166</b>
5.2.2. Механические испытания образцом строительных канатов, изготовленных из композитного материала на основе полипропилена, допированного углеродными нанотрубками.	<b>168</b>
5.3 Некоторые выводы	<b>170</b>

<b>ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ</b>	<b>173</b>
<b>ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА</b>	<b>179</b>
<b>БЛАГОДАРНОСТЬ</b>	<b>207</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ 1</b>	<b>208</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ 2</b>	<b>209</b>

## **ВВЕДЕНИЕ**

### **АКТУАЛЬНОСТЬ РАБОТЫ.**

Создание функциональных полимерных материалов является важной и актуальной темой в современных научных и промышленных исследованиях. Использование углеродных и металлических наночастиц, в том числе углеродных нанотрубок, для модификации полимеров открывает новые перспективы в улучшении их свойств и расширении областей применения при создании высокоэффективных композитов с уникальными характеристиками, что делает эту область исследований особенно привлекательной для ученых и инженеров. Наночастицы могут значительно изменить механические, термические, электрические и оптические характеристики полимеров. Так, добавление наноразмерных частиц может повысить прочность и жесткость материала, улучшить его термостойкость или сделать его более устойчивым к воздействию химических веществ. Кроме того, наночастицы могут придавать полимерам новые функциональные свойства, такие как антибактериальные, гидрофобные или электропроводящие.

На сегодняшний день в различных сферах электроники, радиотехнике, авиастроении и других областях техники существует потребность в полимерах, проводящих электричество. Полимеры, способные проводить электрический ток, могут найти применение в различных отраслях промышленности. Такие материалы сочетают в себе легкость и гибкость полимеров с электрофизическими свойствами, характерными для металлов или полупроводников. Это делает их перспективным материалом в гибкой электронике, в медицине и биосенсорах, электромагнитном экранировании, в качестве антистатических покрытий и т.д. Таким образом, создание композитов на основе полимеров и проводящих наполнителей – одно из самых перспективных направлений в материаловедении, открывающее новые возможности для электроники, энергетики и биомедицины.

В работе продемонстрирована возможность использования полимерных полупроводников для создания компонентов электронной техники.

Углеродные нанотрубки, обладающие уникальными характеристиками, такими как высокая прочность, легкость и отличная проводимость, являются перспективными материалами для использования в различных областях, включая электронику, медицину и экологические технологии. Создание стабильных комплексов на основе полимеров и углеродных нанотрубок может значительно улучшить механические, электрические и термические свойства конечных материалов. Прогнозирование и управление свойствами нанокомпозитов чрезвычайно важно и полезно для разработки принципиально новых функциональных материалов, обладающих свойствами, не достижимыми для обычных материалов. Необычные электрические свойства нанотрубок позволяют увеличить электропроводность композиционных материалов на несколько порядков при добавлении 0,01 вес. % углеродных нанотрубок. Полимеры/УНТ являются отличными чувствительными материалами, если превышен порог электрической перколяции. Углеродные нанотрубки могут стать мощным инструментом для создания высокоэффективных полимерных нанокомпозитов, однако их успешное применение требует тщательной проработки технологии их введения в полимерные матрицы для эффективной модификации полимера.

Использование высококачественных наполнителей может значительно повысить характеристики конечного продукта. Хотя первоначальные затраты на подобные материалы могут быть выше, их преимущества, такие как улучшенные свойства, устойчивость к воздействию окружающей среды и снижение веса, могут привести к снижению эксплуатационных затрат и увеличению эффективности. Кроме того, долговечность и надежность высококачественных материалов могут сократить расходы на обслуживание и замену, что также является важным фактором при оценке общей стоимости.

Таким образом, несмотря на более высокие начальные инвестиции, преимущества, которые они предлагают, могут сделать их экономически целесообразными в долгосрочной перспективе [2].

Представленная диссертационная работа имеет важное значение для научного сообщества и промышленности, так как предлагает теоретические основы и практические рекомендации по моделированию и исследованию новых усовершенствованных материалов, свойства которых можно задавать на этапе их получения. Использование компьютерного моделирования и испытаний на образцах позволяет предсказать поведение композиционных материалов под нагрузкой и выбрать оптимальные составы наполнителей и матриц. Внедрение усиливающих наполнителей в полимерные композиционные материалы открывает новые сферы для их применения в качестве конструкционных материалов, например, в авиационной и аэрокосмической отраслях, позволяя достигать необходимого баланса между весом, прочностью и другими эксплуатационными характеристиками, о чем сообщается, например, в работах [3-10]. Важно учитывать не только механические свойства, но и термическую стабильность, устойчивость к коррозии и химическим воздействиям, а также поведение материала при различных температурах и нагрузках. Кроме того, важной и актуальной задачей является возможность разработки новых проводящих материалов для применения в таких областях, как электроника, сенсоры, электромагнитная защита и т.п., сочетающих в себе легкость и гибкость, присущие полимерам, и проводящие свойства нанонаполнителей. Различные методы обработки, такие как экструзия, литье и 3D-печать, позволят создавать сложные формы и структуры из проводящих композитов.

Таким образом, разработка научных основ моделирования, результатов теоретических исследований и способов получения композитных полимерных систем является **актуальной** задачей, требующей решения для возможности экспериментального получения принципиально новых

материалов с заранее заданными свойствами. Проводящие полимерные композиционные материалы представляют собой многообещающую область для дальнейших исследований и разработок, предлагая множество возможностей для инновационных решений в различных отраслях. Именно эта проблема и решается в представленной диссертации.

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

Развитие нанотехнологий требует более совершенных методов компьютерного моделирования для изучения свойств наночастиц и кластеров [11]. Эти частицы являются основным «строительным материалом» в нанотехнологиях, определяя уникальные свойства создаваемых изделий. Компьютерное моделирование позволяет предсказать поведение наночастиц, их взаимодействие с окружающей средой и друг с другом, а также

оптимизировать процессы их синтеза и применения. Оно включает в себя различные методы, такие как молекулярная динамика, квантово-механические расчёты, Монте-Карло симуляции и другие. Выбор метода зависит от конкретной задачи и типа исследуемой системы. Таким образом, компьютерное моделирование является важным инструментом для разработки новых нанотехнологических решений и оптимизации существующих процессов.

Имеется множество экспериментальных исследований, где отмечается эффективность использования углеродных нанотрубок для модификации полимерной матрицы (например, описанных в работах [12-13]) при общей неясности природы и механизмов их воздействия на базовые полимерные системы. В связи с этим представляется целесообразным изучить механизмы влияния углеродных нанотрубок на изменение надмолекулярной структуры полимера. Создание научных основ для формирования нанокомпозитов на основе известных полимеров, модифицированных углеродными нанотрубками (УНТ), обладающих проводящими свойствами, и изучение влияния сверхмалых количеств углеродных наночастиц на различные свойства полимеров открывает возможности для разработки материалов нового поколения.

Квантово-химические расчеты играют важную роль в моделировании комплексов полимеров с углеродными нанотрубками (УНТ). Они позволяют глубже понять взаимодействия на молекулярном уровне, оценить силы взаимодействия, определить стабильность образованных комплексов полимеров и УНТ, что критически важно для предсказания возможности создания новых материалов с заданными свойствами. Это мощный инструмент для понимания сложных взаимодействий в системах «полимер - углеродные нанотрубки». Теоретические исследования дают возможность заранее прогнозировать изменение электронной структуры полимеров при добавлении УНТ, тем самым позволяют анализировать проводимость изучаемых комплексов, а исследования изменений в электронно-

энергетическом строении позволят создавать композитные материалы с уже заданными электрическими свойствами.

В работе исследована возможность получения новых проводящих полимерных материалов на основе известных недорогих полимеров полиметилметакрилата, полипропилена, поливинилового спирта, поливинилпирролидона, допированных углеродными нанотрубками, и изучены механизмы, приводящие к созданию стабильных композитных систем. Выбор полимерных материалов-матриц обусловлен рядом причин. Остановимся на рассмотрении некоторых из них.

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

Среди огромного множества полимеров полипропилен (ПП) является одним из наиболее часто используемых полимеров благодаря своим хорошим механическим свойствам, химической стойкости, а также отличной перерабатываемости. Включение проводящих наполнителей в полипропилен позволит использовать полученный композит для многих передовых

применений, таких как накопление энергии, электромагнитное экранирование и рассеивание электростатического заряда.

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

Для доказательства возможности взаимодействия УНТ с полимерной матрицей и выяснения механизмов процессов в системах нами были выполнены теоретические исследования с использованием актуального

квантово-химического неэмпирического расчетного метода - теории функционала плотности DFT (Density Functional Theory). Использование теории функционала плотности для изучения электронной структуры комплексов дает возможность получить понимание взаимодействий на атомном уровне. DFT позволяет исследовать структуру систем, их стабильность и реакционную способность, энергии связи, электронно-энергетическое строение, распределение электронной плотности, спектры поглощения и другие важные параметры, что критически важно для предсказания поведения материалов в различных условиях.

**Целью диссертационной работы** является разработка научных основ получения полимерных нанокомпозитов на основе полиметилметакрилата, полипропилена, поливинилового спирта и поливинилпирролидона, допированных углеродными нанотрубками, путем теоретических и экспериментальных исследований механизмов влияния сверхмалых количеств наночастиц на изменение проводящих, механических и прочностных характеристик полимерных композиционных материалов для управления процессами, происходящими в модифицированных материалах.

**Достижение поставленной цели требует решения следующих задач:**

1. Создание моделей и подбор оптимальных функционалов и базисных наборов для теоретических исследований в рамках теории функционала плотности выбранных модифицированных нанотрубками полимерных систем.
2. Нахождение оптимальных геометрических конфигураций фрагментов полимеров (полиметилметакрилата, полипропилена, поливинилового спирта, поливинилпирролидона) и УНТ для понимания их взаимного расположения и ориентации при компьютерном моделировании.
3. Исследование сорбционного взаимодействия фрагментов полиметилметакрилата, полипропилена, поливинилового спирта, поливинилпирролидона и однослойных или двухслойных углеродных

нанотрубок для определения стабильности образованных комплексов «полимер - УНТ».

4. Анализ особенностей электронно-энергетического строения немодифицированных полимеров и комплексов «полимер - УНТ» для установления влияния УНТ на проводящие свойства исследуемых полимеров (полиметилметакрилат, полипропилен, поливиниловый спирт, поливинилпирролидона).

5. Разработка метода и способа получения нанокompозитов на основе порошкообразных и гранулированных полимеров, допированных углеродными нанотрубками; определение условий модификации сверхмалыми количествами углеродных наночастиц полимерных материалов.

6. Экспериментальные исследования механических и проводящих свойств полученных нанокompозитов на основе полиметилметакрилата, полипропилена, допированных углеродными нанотрубками.

7. Установление механизма влияния малых количеств введенных углеродных нанотрубок на изменение механических и проводящих свойств полимерных нанокompозитов материалов.

**Научная новизна диссертационной работы** заключается в развитии научного направления физики полупроводников, связанного с моделированием и исследованием композиционных полимерных материалов, с применением квантово-химического расчетного метода теории функционала плотности и современных аналитических методов с целью прогнозирования возможности получения новых комплексов с улучшенными проводящими, механическими и электрофизическими свойствами путем модификации полимеров сверхмалыми количествами углеродных наночастиц. В диссертационной работе впервые были получены следующие научные результаты:

1. Построены модели фрагментов полимеров полиметилметакрилата, полипропилена, поливинилового спирта, поливинилпирролидона и одно-/двухслойных углеродных нанотрубок,

установлены их оптимальные геометрические конфигурации. Подобраны оптимальные функционалы и базисные наборы в рамках теории функционала плотности, наилучшим образом отражающие геометрическое строение и электронно-энергетическое состояние рассматриваемых компонентов нанокompозита, согласующиеся с экспериментальными результатами, в том числе, ранее опубликованными в отечественной и зарубежной печати.

2. Определен механизм формирования нанокompозитных полимерных материалов на основе полиметилметакрилата, полипропилена, поливинилового спирта, поливинилпирролидона, допированных углеродными нанотрубками, который заключается в сорбционном взаимодействии мономерных звеньев и фрагментов полимеров с поверхностью углеродных нанотрубок, позволяющий утверждать, что подобные способы насыщения поверхности УНТ полимерами приводят к созданию композитных полимерных систем.

3. Определены особенности электронной структуры изолированных компонентов комплекса и комплексов «полимер – УНТ», исследованы изменения электронно-энергетического состояния систем при взаимодействии фрагментов полимеров с поверхностью нанотрубок с образованием композитных систем, что позволило установить влияние УНТ на проводимость исследуемых полимерных композитов.

4. Разработан способ получения композиционных полимерных материалов на основе полиметилметакрилата, полипропилена, поливинилового спирта, поливинилпирролидона допированием УНТ, установлены оптимальные количества углеродного наноматериала, приводящие к искомым изменениям основных характеристик полимеров, определены особенности введения УНТ в полимерную матрицу.

5. Проведенные экспериментальные исследования полученных нанокompозитных материалов показали, что предложенная модификация полимерных материалов многослойными углеродными нанотрубками приводит к улучшению физико-механических свойств полимеров даже при

малых концентрациях углеродных нанотрубок (в пределах 0,01 - 0,4 мас.%). Это достигается благодаря обеспечению максимально равномерного диспергирования в полимерную матрицу углеродных нанотрубок, обладающих исключительными прочностными свойствами. Так, установлено, что оптимальное процентное содержание УНТ для ПММА составляет 0,05 мас. %, для ПП - 0,4 мас. %.

б. Путем экспериментального исследования электропроводности полимерных наносистем состава «полиметилметакрилат – УНТ» доказано, что модифицирование углеродными нанотрубками приводит к созданию нового композиционного материала, относящегося к классу узкозонных полупроводников.

**Достоверность полученных результатов** гарантируется воспроизводимостью данных экспериментов, использованием современного аналитического оборудования и стандартизированных методов анализа материалов, а также выбором адекватных физических моделей, соблюдением пределов применимости используемых подходов и приближений, применением современных и апробированных методов компьютерного моделирования, непротиворечивостью выводов исследования основным физическим закономерностям. Обоснованность и достоверность научных результатов подтверждается рядом публикаций основных результатов в рецензируемых научных изданиях и участием автора в международных профильных научных конференциях.

**Научно-практическая значимость работы** заключается в разработке технологии получения композиционных материалов на основе рассматриваемых полимеров (полиметилметакрилат, полипропилен, поливиниловый спирт, поливинилпирролидон), допированных углеродными нанотрубками, что может значительно расширить сферу использования их в качестве полупроводниковых материалов в электронике, а именно, наноэлектронных устройств, включая сенсорные приборы, биосенсоры,

наноконденсаторы, нанопровода и элементы микросистемной техники. Результаты теоретических исследований диссертационной работы могут быть использованы для прогнозирования свойств полученных композиционных материалов и для выбора направления экспериментальных исследований при учете теоретических предсказаний. Разработанная методика получения композиционных материалов на основе рассматриваемых полимеров может стать основой для получения новых материалов, а также использоваться для других полимеров, имеющих схожие условия полимеризации. Результаты экспериментальных исследований, которые хорошо согласуются с полученными теоретическими расчетами, подтверждают правильность выполненного моделирования и доказывают возможность создания стабильного композитного материала на основе рассматриваемых полимеров, тем самым позволяя прогнозировать создание новых композитных полимерных материалов с варьируемыми проводящими свойствами. Полученные в работе результаты могут быть использованы при подготовке специалистов в области физики нанотехнологий и материаловедения, физики полупроводников и т. д.

**Методы исследования.** Применение квантово-химических подходов и компьютерного моделирования для прогноза процесса формирования полимерных нанокомпозитов на основе ПММА, ПП, ПВХ путем допирования УНТ. Использование различных современных экспериментальных методов анализа для обоснования научных основ формирования нанокомпозитного комплекса «полимер - УНТ». Прогнозирование влияния одно-/двухслойных нанотрубок на надмолекулярную структуру полимеров при применении теоретических и экспериментальных методов исследования. Основные используемые методы экспериментального исследования: исследование микротвердости, предельно допустимой нагрузки, прочности на растяжение, порога перколяции, сопротивления. Основной метод теоретического исследования: теория

функционала плотности с функционалом B3LYP и базисными наборами 3-21G.

### **ПОЛОЖЕНИЯ, ВЫНОСИМЫЕ НА ЗАЩИТУ:**

1. Наиболее важным условием достоверности теоретических результатов исследования композитных полимерных систем на основе известных полимерных матриц, допированных углеродными нанотрубками различной слойности, является подбор оптимальных функционалов и базисных наборов метода теории функционала плотности, позволяющих наилучшим образом отразить геометрию и электронно-энергетическое состояние рассматриваемых компонентов композита, согласующиеся с экспериментальными данными.

2. Создание стабильных комплексов «полимер – УНТ» происходит за счет сорбционного поверхностного взаимодействия нанотрубок с фрагментами полимеров (полиметилметакрилата, полипропилена, поливинилового спирта, поливинилпирролидон), сопровождающееся кулоновским взаимодействием компонентов комплекса за счет зарядового перераспределения в системе.

3. Углеродные нанотрубки, вводимые в диэлектрическую полимерную матрицу, приводят к изменению электронно-энергетического строения создаваемых нанокompозитных систем, а именно, к уменьшению ширины запрещенной зоны ( $\Delta E_g$ ) и появлению у полимерного композитного материала на основе полиметилметакрилата, полипропилена, поливинилового спирта или поливинилпирролидона проводящих свойств. При этом значения  $\Delta E_g$  смоделированных комплексов характерны для полупроводниковых систем. Эти системы могут быть использованы при создании гибких проводящих пленок, материалов для защиты от радиочастотного излучения, элементов наноэлектроники и т.п.

4. Основным условием получения композиционных полимерных материалов на основе полиметилметакрилата, полипропилена, поливинилового спирта, поливинилпирролидона, допированных углеродными нанотрубками, является максимально равномерное диспергирование углеродных наночастиц в объеме полимерной матрицы, что обеспечивается применением ультразвукового воздействия с частотой 40 кГц и мощностью ультразвука 180 Вт на массив углеродных нанотрубок до момента введения их в полимер, равномерным покрытием гранул полимера нанотрубками и последующей совместной полимеризацией при температурном воздействии.

5. Введение углеродных нанотрубок в количестве 0,05 масс.% в матрицу полиметилметакрилата приводит к возникновению полупроводниковой проводимости композита по сравнению с диэлектрическим ПММА и появлению запрещенной щели 0,4 эВ, определенной для системы «ПММА – УНТ» теоретически с применением квантово-химического расчетного метода DFT и экспериментально подтвержденной по температурной зависимости сопротивления.

**Публикации.** По материалам диссертации опубликованы 23 научных работ, в том числе 9 статей в журналах, индексируемых в SCOPUS, 1 статьи в журнале, рекомендованной ВАК РФ, 2 ноу-хау, 12 статей в сборниках трудов конференций, проиндексированных в РИНЦ и 2 учебных пособия.

**Личный вклад соискателя** состоит в участии в определении и формулировании основной идеи и темы диссертации; в построении геометрических моделей нанотруб и высокомолекулярных соединений, проведении теоретических квантово-химических расчетов с использованием метода теории функционала плотности; постановке задачи для проведения экспериментальных исследований; в проведении и обработке результатов экспериментальных исследований; в написании научных статей. Вклад автора является решающим во всех разделах работы.

**Апробация результатов работы.** Результаты диссертационной работы докладывались на следующих российских и международных конференциях: XIX Международном симпозиуме «Динамические и технологические проблемы механики конструкций и сплошных сред» им. А.Г. Горшкова. (Москва, 2013 г.), Международной конференции «Нанонаука и нанотехнологии» (Nanoscience & Nanotechnology) (2013, Фраскати, Италия); Международной конференции «Перспективные Углеродные Наноструктуры» (Advanced Carbon Nanostructures) (2013, 2015 С.-Петербург); Международной конференции «Европейский полимерный конгресс» (European Polymer Congress) (2013, Пиза, Италия); Международной конференции по наноструктурам самосборки (International Conference on NANO-structures Self-Assembly NanoSEA) (2014, Марсель, Франция); XI Международной конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов» (2014, 2016 г.Курск), Шестой международной научно-практической конференции “Высокие технологии, фундаментальные и прикладные исследования в физиологии и медицине” (2014 г., Санкт–Петербург, Россия), 31-ой Европейской конференции Науки (31st European Conference on Surface Science ECOSS-31.) (2015, Барселона, Испания), Международной конференции «Сложность молекул в современной химии» («Molecular Complexity in Modern Chemistry» MСМС-2014) (2014 г. Москва), XXVII Симпозиуме «Современная химическая физика» (2015, 2016 г. Туапсе), Нанотехнологии функциональных материалов (НФМ’16) (2016г, Санкт-Петербург), XXVIII Симпозиуме «Современная химическая физика» (2016г., г. Туапсе), в международной научно-практической конференции «Инновационные информационные технологии» (Innovative Information Technologies) (2018 Чехия, Прага), в III Всероссийской научно-технической конференции «Полимерные композиционные материалы и производственные технологии нового поколения» (г. Москва, 2018г.), в Четырнадцатой годичной научной конференции РАУ. Физико-математические и естественные науки. (Армения,

Ереван, 2020г.), Международной конференции NanoPQIQO (The International Conference NanoPQIQO) (2024 Армения. Ереван), в конференции Женщины в науке о данных (Women in Data Science) (Армения, Ереван 2024г.), а также на конференциях и научных семинарах ВолГУ.

Соискатель является автором трех ноу-хау: «Ультразвуковое устройство для получения композита допированием нанотрубок в полимерную матрицу» (ФГАОУ ВО «Волгоградский государственный университет», 2015 г.); Способ определения процентного содержания углеродных нанотрубок в полимерных нанокompозитах (ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский институт «МИСиС» Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау «НИТУ «МИСиС» №32-219-2017 ОСИ от 19.12.2017); Тройной сополимер, обладающий полупроводниковыми свойствами (ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский институт «МИСиС» Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау «НИТУ «МИСиС» №31-219-2017 ОСИ от 19.12.2017).

По результатам научной деятельности соискатель стал победителем Всероссийского конкурса У.М.Н.И.К. 2013-2014 гг., 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 включены в отчет по следующим проектам и грантам:

- Государственное задание "Компьютерное моделирование структуры и исследование динамических свойств 0-размерных наноструктур" 2010-2014;

ФЦП «Исследование строения, физико-химических и динамических свойств композитных углеродо- и боросодержащих наноматериалов, в том числе биосовместимых полимерных материалов для медицинских нужд» 2012-2013;

- РФФИ региональный "Разработка научных основ перспективных технологий на основе введения углеродных нанотрубок, улучшающих

эксплуатационные характеристики созданных новых материалов: улучшение характеристик горюче-смазочного материала путем введения углеродных нанотрубок" 2015-2016;

- РФФИ региональный "Радиопоглощающие композиционные материалы на основе полимерных матриц с введенными ферромагнитными наночастицами и углеродными нанотрубками" 2019;

- Государственное задание Министерства науки и высшего образования РФ "Исследование физических свойств композитных наноматериалов, в том числе их взаимодействие с электромагнитным излучением, для обеспечения защиты информации" (FZUU-2023-001, 2023-2025).

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

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

Полученные композиты и результаты исследования их свойств обсуждались в следующих организациях: ПАО «Сибур Холдинг», АО «Северсталь-канат», ПК НИТ, ООО «РЕГИОНАЛЬНЫЙ ИНЖИНИРИНГОВЫЙ ЦЕНТР "ТЕЛЕКОММУНИКАЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ И НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ».

**Специальность, которой соответствует диссертация.**

Диссертационная работа соответствует паспорту научной специальности 1.3.11 – Физика полупроводников.

**Структура и объем работы.**

В состав диссертационной работы входит ВВЕДЕНИЕ, Главы 1 - 5, ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ, СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ из 205 наименования и 2 ПРИЛОЖЕНИЙ. Работа содержит 209 страниц основного текста, 53 рисунков и 14 таблиц.

# ГЛАВА 1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО ПРОБЛЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

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

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

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

Полимерные нанокомпозиты — это материалы, в которых полимерная матрица армирована наночастицами или наполнителями, обладающими размерами на наноуровне (обычно от 1 до 100 нанометров). Поскольку размер нанонаполнителей составляет всего несколько нанометров, они

обеспечивают сверхбольшую площадь раздела между наноэлементом и полимерной матрицей на единицу объема [24-26]. В результате композиты, армированные нанонаполнителем, приобретают уникальные свойства, которые не характерны для обычных полимеров:

- улучшенные механические свойства: увеличение прочности на сжатие и растяжение, повышение жесткости, ударостойкости и т.д.;

- проводящие свойства: возможность создания проводящих или полупроводниковых композитов, что открывает новые возможности в электронике и сенсорных приложениях;

- улучшение термической стабильности: возможность использования полимерных композитных материалов при более высоких температурах без потери свойств;

- улучшение химической стойкости: возможность создания более долговечных в агрессивных средах полимерных материалов благодаря устойчивости композитов к воздействию химических веществ.

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

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

## **1.2 Углеродные нанотрубки: структура, виды и особенности.**

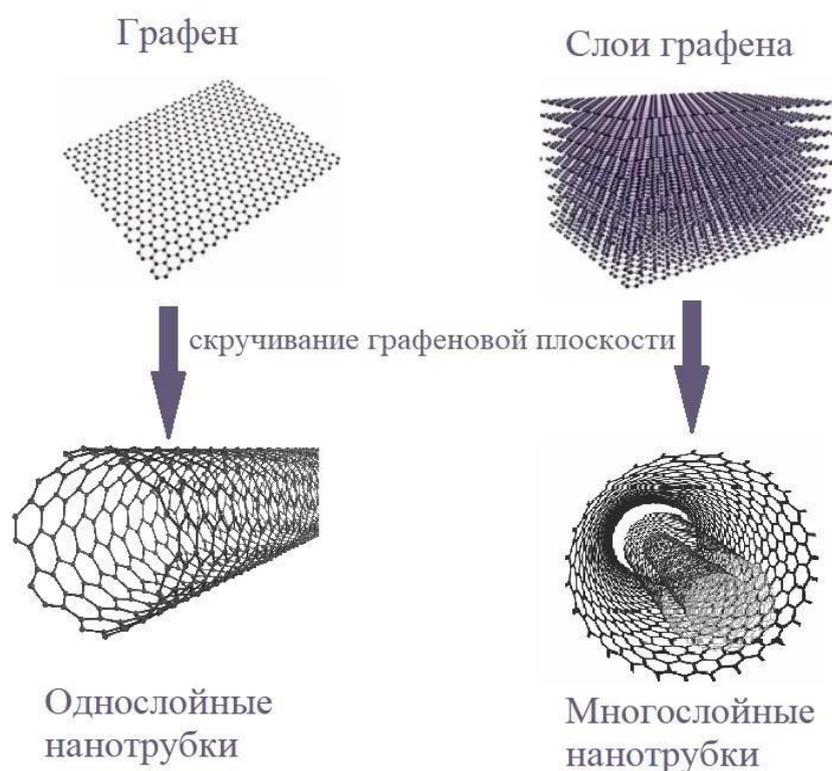
### **Классификация нанотубулярных структур**

Углеродные нанотрубки (УНТ) известны своими уникальными свойствами, такими как собственная прочность, жесткость и ударная

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

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

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

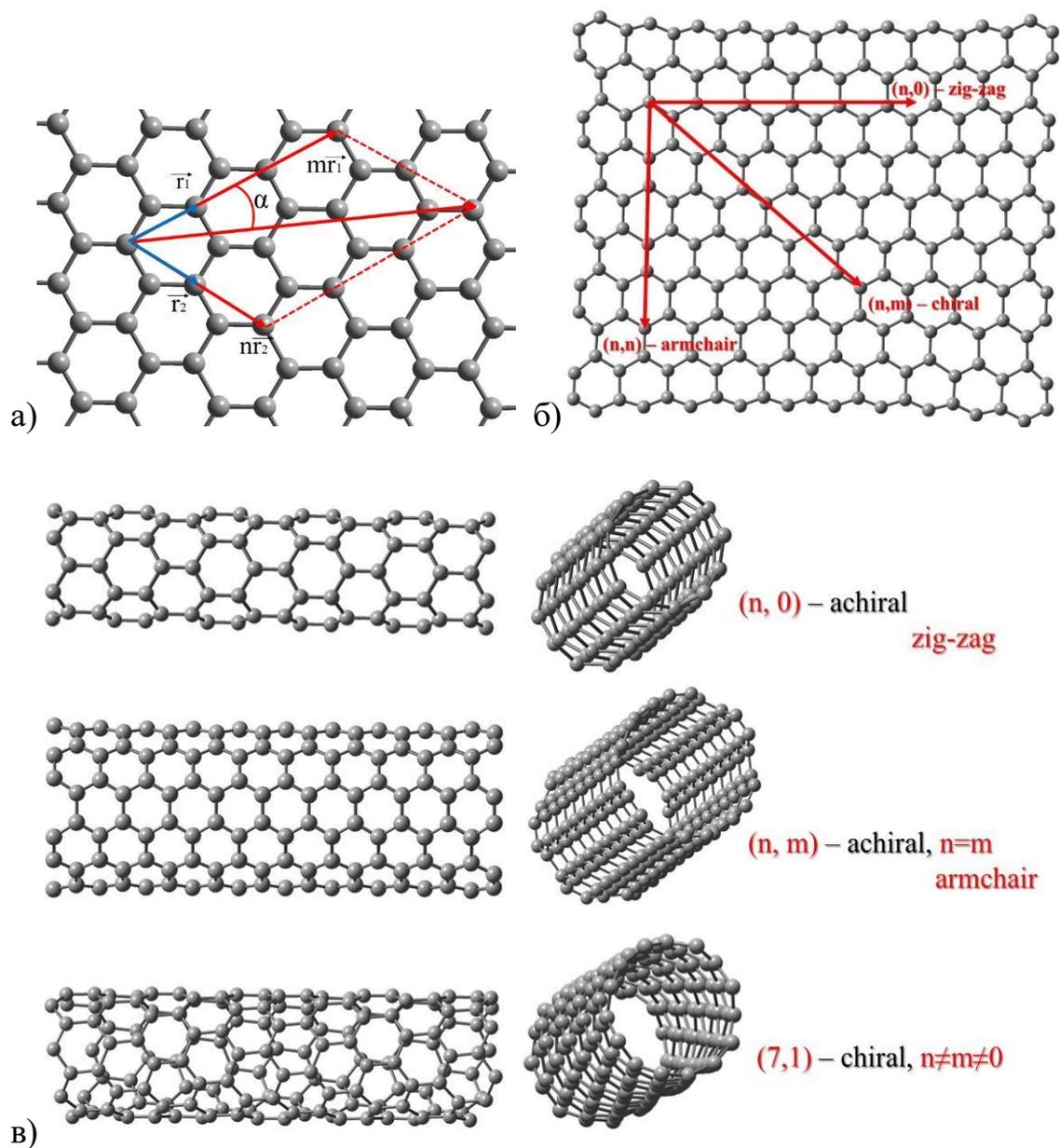


**Рис. 1.1. Получение УНТ путем скручивания графеновой плоскости**

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

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

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



**Рис. 1.2.** а) Индексы хиральности ( $n$ ,  $m$ ), угол хиральности ( $\alpha$ ), вектора трансляции графеновой решетки ( $r_1$ ,  $r_2$ ); б) способ скручивания графеновой плоскости для получения УНТ; в) типы углеродных нанотрубок в зависимости от способа скручивания

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

- ***Механические свойства УНТ***

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

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

- ***Проводимость УНТ***

Проводимость нанотубуленов зависит от типа УНТ и их слойности. Так, ахиральные однослойные углеродные нанотрубки типа «zig-zag» обладают полупроводниковой проводимостью, а «armchair» - металлической. В свою очередь, хиральные УНТ могут иметь как металлическую, так и полупроводниковую проводимость, которая зависит от диаметра и от хирального угла нанотубулена. Также электропроводность изолированной ОУНТ зависит от наличия структурных дефектов, ковалентно присоединенных радикалов (ОН, СО и т.п.) и других факторов [39-42].

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

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

Существует понятие «перколяции», или «просачивания», в пористых и гетерофазных материалах. Электрическая перколяция в смесях электропроводящих и непроводящих материалов является широко исследуемой областью. Наблюдения порога проводимости в композитах полимер/углеродная нанотрубка вызвали огромный интерес исследователей в этой области. На сегодняшний день имеется большое количество публикаций, связанных с исследованием порога электрической перколяции

УНТ в различных полимерных системах. Имеется большое число публикаций, подтверждающих зависимость порога перколяции полимерных материалов от количества, вида и типа диспергирования УНТ в полимерную матрицу. Так, в работе [42] автор провел подробный анализ большого количества статей, где приводятся экспериментальные исследования электрической перколяции полимерных композитов, допированных углеродными нанотрубками, на основе полипропилена, полиакрилонитрила, полиметилметакрилата, полистирола, поливинилового спирта, полиэтилена и т.д.). Из полученных результатов сделан вывод, что для значений минимального порога просачивания и максимальной проводимости тип и способ производства УНТ менее важны, чем вид полимера и способ диспергирования. Также анализ показал, что незапутанные многослойные нанотрубки (МУНТ) обеспечивают большую проводимость, чем обычные неконтролируемые МУНТ массового промышленного производства. Таким образом, можно прийти к выводу, что введение небольшого количества электропроводящих нанотрубок в диэлектрическую матрицу может привести к появлению электропроводящих свойств у непроводящих полимерных материалов.

- ***Тепловые свойства УНТ***

Среди тепловых свойств УНТ различают, в частности, такие характеристики, как теплопроводность, теплоемкость, коэффициент теплового расширения. Установлено, что теплопроводность УНТ выше, чем теплопроводность любого материала, имеющего естественное происхождение. Коэффициент теплопроводности, так же как и механические, проводящие свойства УНТ, зависит от типа и диаметра нанотрубок. Так, вдоль оси УНТ коэффициент теплопроводности в зависимости от типа и условий варьируется от 500 до 6000 Вт/мК (у однослойных УНТ – от 175 до 5800 Вт/мК, у многослойных УНТ – превышает 3000 Вт/мК) [43]. Такие

исключительные тепловые свойства углеродных нанотрубок делают их полезными для теплообмена и охлаждения в различных устройствах и могут быть использованы в качестве составных частей электронных устройств или в качестве нанодобавок композиционных материалов. Коэффициент термического расширения углеродных нанотрубок относительно низок, что обеспечивает стабильность размеров при изменении температуры. Кроме этого, углеродные нанотрубки устойчивы к высоким температурам - температура плавления УНТ может достигать 3900 °С. Еще одним достоинством УНТ является способность выдерживать резкие изменения температуры без разрушения благодаря своим механическим и тепловым свойствам [44].

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

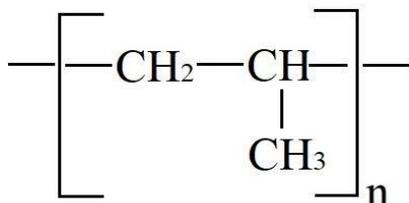
Обладая целым набором уникальных свойств, углеродные нанотрубки выступают в качестве наиболее перспективных материалов, которые могут быть использованы в качестве нанодобавок с целью получения полимерных композитов с новым или улучшенным комплексом свойств [45-48].

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

#### ***1.3.1 Полимерные композитные материалы на основе полипропилена***

Полипропилен (ПП) - химическое соединение, относящееся к синтетическим полимерам. Это продуктом полимеризации пропилена и относится к классу полиолефинов (рис. 1.3.1). Это прочный, жесткий

пластик, который производится с различной молекулярной массой и кристаллической структурой [49].



***Рис. 1.3.1. Структурная формула молекулы полипропилена***

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

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

полипропилена может достичь 88 миллионов тонн. Это подтверждает тенденции к увеличению потребления пластика, а также развитие технологий переработки и необходимость улучшения его свойств. Однако современная промышленность запрашивает материалы с такими свойствами, которые пока не достижимы для обычных полимеров.

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

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

исследования в рамках модели Кросса и модифицированной двухдоменной модели Тейта, которые успешно предсказали вязкость сдвига расплава и удельный объем как функцию количества многостенных углеродных нанотрубок.

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

Ряд научных работ в области композитных материалов ПП/УНТ связаны с исследованием влияния УНТ на тепловые свойства композитного материала. В [53] исследуется влияние добавления углеродных нанотрубок (0,5 и 1,0 мас. %) на процесс кристаллизации изотактического

полипропилена. Исследование показало, что температура кристаллизации увеличивается с увеличением содержания нанотрубок, в то время как кристаллизация полимеров существенно не меняется. Критическая скорость охлаждения, при которой полипропилен не кристаллизуется, увеличивается с увеличением содержания углеродных нанотрубок. Используя критическую скорость охлаждения и содержание нанотрубок, был разработан параметр эффективности зародышеобразования, который не зависит от температуры кристаллизации или нагрузки на УНТ.

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

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

В исследовании [56] рассматривается влияние многостенных углеродных нанотрубок на тепловые характеристики полипропиленовых материалов. Для получения композитных материалов использовался двухшнековый экструдер и метод литья под давлением. Автор стремился выяснить влияние различных концентраций МУНТ и моделей дисперсии, исключив компатибилизатор из исследования. Полученные результаты показали незначительное увеличение пиковых температур кристаллизации полипропилена в неизотермических условиях при добавлении МУНТ. Важно отметить, что исследование выявило значительный "порог перколяции" при содержании 0,5 мас. % нанотрубок. Дальнейшее увеличение содержания МУНТ в отсутствие компатибилизатора приводило к существенному улучшению физических свойств. При снижении этого порога увеличенная площадь поверхности раздела между полипропиленом и МУНТ заметно повышает термическую стабильность полипропилена. Исследование также показало меньшую усадку композитных волокон по сравнению с контрольными волокнами, причем термообработанные волокна демонстрируют узкий пик плавления при температуре 170 °С. Автор заявляет о важности использования полученных результатов при разработке материалов с улучшенными физическими характеристиками, поскольку они дают ценную информацию о влиянии МУНТ на нанокompозиты полипропилена.

Еще одним немаловажным свойством полимерных материалов являются вязкоупругие свойства. Так, в [57] авторы предложили улучшить вязкоупругие свойства полипропиленовых материалов путем добавления нанонаполнителей в виде УНТ. Для определения механических характеристик использовался Micro Combi Tester (МСТ<sup>3</sup>) с наконечником алмазного индентора Виккерса. Присутствие нанотрубок в матрице ПП приводило к изменению микромеханических свойств нанокompозитов: как модуль вдавливания, так и твердость неуклонно увеличивались по мере

увеличения нагрузки на нанотрубки. Однако увеличение твердости вдавливания является более значительным. При увеличении содержания УНТ от 1 до 5 мас. % твердость нанокомпозита ПП/МУНТ увеличивалась примерно на 43 %, в то время как модуль упругости увеличивался всего на 28,5 %. Авторы также исследовали вязкоупругие свойства полученных образцов композитного материала. Установлено, что сопротивление ползучести нанокомпозитов ПП/МУНТ улучшилось с добавлением МУНТ, при этом ползучесть снизилась до 20 % при увеличении количества нанотрубок от 1 до 5 мас. %.

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

значение. Также СЭМ исследование нанокompозитов с трещинами выявляет случайное пространственное распределение УНТ при низких скоростях деформации, в то время как агломерация и вытягивание УНТ наблюдаются при более высоких скоростях. Это подчеркивает важность понимания микроструктурных изменений при различных условиях нагрузки для оптимизации производительности композита.

Имеется ряд работ, где изучена деформация ползучести и восстановление полипропилена и изменение этих свойств при добавлении в полимерную матрицу углеродных нанотрубок [59-61]. В одной из последних работ по данной теме [61] авторы предлагают путем допирования углеродных нанотрубок в полимерную матрицу полипропилена добиться повышения сопротивления ползучести нанокompозита. В этом исследовании свойства ползучести нанокompозита ПП/УНТ с различным содержанием нанотрубок при постоянных нагрузках на разных уровнях изучены с помощью атомистического моделирования, применив метод крупнозернистого (the coarse-grained CG) МД-моделирования [62], при котором кластер атомов преобразуется в гранулу CG.

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

результаты дают возможность создавать новые уникальные нанокompозитные материалы на основе ПП путем допирования УНТ, обладающих улучшенными термическими свойствами, которые подходят для целевых применений, требующих высокой производительности.

*Использование УНТ в матрице ПП с целью создания электропроводящих композиционных материалов*

Уже достаточно давно доказана перспективность использования углеродных нанотрубок для придания поверхности материалов высоких электропроводящих свойств [64-68]. Особое внимание ученые всего мира уделяют возможности создания проводящих полимеров и их потенциального применения. В последние годы многие проводящие полимеры использовались для изготовления электронных устройств, аккумуляторных батарей, искусственных мышц, преобразования солнечной энергии и датчиков [69-70].

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

влияние контроля способности зародышеобразования УНТ и размера кристаллитов полимера на проводимость с использованием медленного охлаждения в дополнение к отжигу.

В [72] исследованы электрические и электромеханические характеристики (пьезоимпеданс) композитов МУНТ/ПП при воздействии переменного тока и проведено их сравнение с аналогами на постоянном токе (пьезосопротивление). Частотные характеристики и пьезоимпедансные характеристики были исследованы с учетом двух конфигураций электродов. Первая конфигурация состояла из обычных медных кабелей, скрепленных токопроводящей краской (так называемая “резистивная конфигурация”). Второй вариант был с повышенной диэлектрической проницаемостью, в котором предполагалось усилить емкостную составляющую (“диэлектрическая конфигурация”). На основании полученных результатов сделан вывод о возможности использования значения фазового угла переменного тока в качестве нового параметра для количественной оценки чувствительности интеллектуальных материалов к деформациям. Этот параметр не только обеспечивает более высокую чувствительность, но и предоставляет ценную информацию о резистивных/емкостных свойствах без необходимости в схемотехнической модели. Рассмотренная концепция переменного тока оказалась жизнеспособной альтернативой для повышения электромеханической чувствительности углеродных наноструктурированных нанокомпозитов. Помимо получения новых знаний эти результаты способствуют разработке устройств, чувствительных к деформации и движению, особенно на основе гибких полимеров, таких как тактильные датчики для человеко–машинных интерфейсов, а также для мягкой робототехники.

В [51] установлено, что электрические свойства нанокомпозитов ПП/МУНТ изменяются от изоляционного к полупроводниковому диапазону с увеличением содержания МУНТ в композитном материале. При этом

наноккомпозит ПП/МУНТ не является электропроводящим до 3 мас. %, тогда как при содержании МУНТ выше 3 мас. % из-за образования полностью проводящей сетки наноккомпозит является полупроводниковым. Электропроводность резко увеличивается от 10 – 12 М/м до 10 – 1 См/м, что характерно для явления перколяции. Кроме того, отмечено, что электропроводность наноккомпозита ПП/МУНТ не зависит от температуры литья под давлением.

Электрические свойства композитных материалов ПП/УНТ были оценены также в [73]. В результате статистической теории перколяции было установлено, что порог электрической перколяции составляет 1,4 мас. % при критическом показателе  $t$ , равном 2,05. Объемная электропроводность увеличивается с увеличением содержания ОУНТ в композитах. Таким образом, сделан вывод о том, что благодаря контролируемому времени выдержки и превосходному дисперсионному состоянию, улучшение электропроводности в полипропиленовой матрице было достигнуто благодаря новому процессу смешивания расплава без дополнительных модификаций. Реологические, морфологические и электрические измерения подтвердили, что была сформирована оптимизированная дисперсионная и электропротекающая сетка из ОУНТ, содержащая около 1,28 мас. % ОУНТ в полипропилене. Однако, учитывая тот факт, что ОУНТ обладают лучшими свойствами, чем МУНТ, порог электрической перколяции при 1,28 мас. % ОУНТ может не соответствовать ожиданиям.

Также имеются работы, где для придания проводящих свойств полимерному материалу одновременно с введением углеродных нанотрубок используют определенные условия получения наноккомпозитов [74-76]. В работе [75] исследовано влияние условий литья под давлением на кристаллическую структуру и электрическое сопротивление наноккомпозитов ПП/УНТ. Композитные материалы получены путем смешивания расплава в двухшнековом экструдере с одновременным вращением, а затем методом

литья под давлением получены композитные материалы на основе полипропилена с МУНТ. Получены образцы с одинаковым содержанием МУНТ, но с разными температурами формы и скорости впрыска. Электрические характеристики показали, что повышение температуры формы и скорости впрыска приводит к снижению удельного электрического сопротивления.

В [76] авторами исследовано одновременное влияние присутствия углеродных нанотрубок и сдвигового воздействия на реологические и электрические свойства, а также на поведение при кристаллизации нанокомпозитов на основе полипропилена. Результаты реологических анализов показали, что с увеличением содержания УНТ в матрице полимера твердость увеличивается и максимальное значение твердости достигается при содержании УНТ 2 мас. %. Результаты изотермической кристаллизации показали, что увеличение содержания УНТ в полимере также влияет на температуру кристаллизации. В то же время установлено, что температура кристаллизации не изменяется при сдвиге. При неизотермической кристаллизации с увеличением содержания УНТ кинетика кристаллизации улучшается, и это становится более выраженным при сдвиге. Результаты термического анализа подтвердили, что температура плавления незначительно снижается, а кристалличность остается практически неизменной при увеличении содержания УНТ до 2 мас. %. Однако, когда содержание УНТ увеличилось до 4 мас. %, кристалличность значительно снизилась из-за ограниченной кристаллизации. Когда этот нанокомпозит подвергали сдвигу, его кристалличность повышалась. Также установлено, что электропроводность увеличивается с увеличением содержания УНТ, в то время как при сдвиге она уменьшается, а уязвимость нанокомпозитов к сдвигу уменьшается с увеличением содержания УНТ.

Уникальные проводящие, механические и электрические свойства УНТ дают возможность использовать эти наночастицы в качестве нанодобавок в

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

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

основании полученных результатов авторы заявляют о возможности создания новых дешевых тензометрических датчиков.

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

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

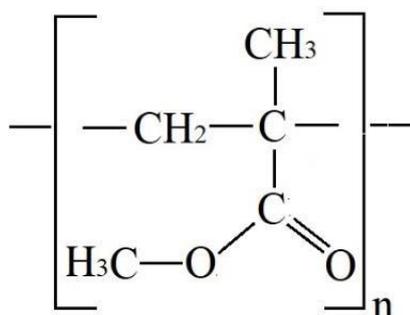
Ашиш и Вишал в своих работах [79-80] предложили способ создания нанокompозитного материала для использования в качестве механически прочного экранирующего материала для удовлетворения промышленных потребностей в экранировании. В [79] описана технология получения нанокompозитов ПП/МУНТ с использованием двухшнекового экструдера.

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

### ***1.3.2 Полимерные композитные материалы на основе полиметилметакрилата***

Полиметилметакрилат (ПММА) — легкий синтетический полимер, который обладает высокой прозрачностью, атмосферостойкостью, хорошими физико-механическими и электроизоляционными свойствами. ПММА не является токсичным, что значительно расширяет область применения данного материала. Он хорошо известен своей высокой ударной вязкостью, светопрозрачностью, хорошими условиями обработки и выдающейся

биосовместимостью [81]. Полиметилметакрилат используется в светотехнике, медицине, авиа- и машиностроении и т.д. Однако свойства термической и механической стабильности ПММА недостаточно высоки для удовлетворения промышленных потребностей. Поэтому сейчас актуальным вопросом является внесение различных изменений в конструкцию для улучшения его физических свойств. Получение новых материалов с заранее прогнозируемыми физико-механическими свойствами позволит расширить область применения полимеров на основе ПММА. Структурная формула ПММА приведена на рисунке 1.3.2.



**Рис. 1.3.2. Структурная формула полиметилметакрилата**

*Использование УНТ в качестве нанодобавок для повышения прочностных характеристик ПММА*

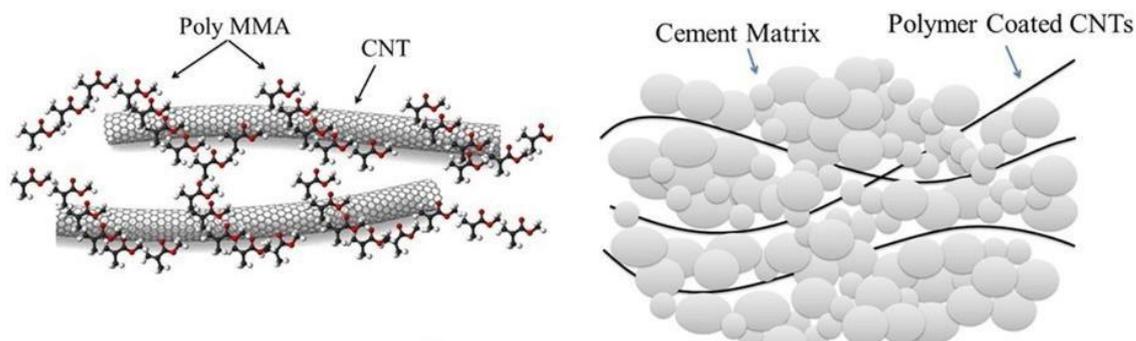
Армирование углеродными нанотрубками играет решающую роль в потенциальном применении композитов на основе полимеров. Их результаты часто показывают увеличение модуля упругости и прочности на сжатие таких композитов. Имеется достаточно большое количество исследований по оценке прочностных, термомеханических,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

Были получены композиты, армированные МУНТ (2, 5 и 10 мас. %). Механические испытания показали, что с увеличением количества МУНТ модуль упругости и твердость композита увеличиваются по сравнению с

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

Однако данная проблема актуальна и на сегодняшний день, поскольку продолжают поиски оптимального количества нанотрубок, приводящего к созданию необходимого материала с заданными характеристиками, и поиск новых технологий получения таких композитов. Так, в работе [85] изучены свойства композиционных материалов на основе ПММА, допированных УНТ, и установлено, что смесь ПММА/УНТ создает цемент, сочетающий свойства многофункционального полимера с механическими армирующими свойствами УНТ. На рисунке 1.3.3 представлено схематичное изображение композиционного материала на основе полиметилметакрилата, допированного углеродными нанотрубками. Обнадеживающие результаты этой работы свидетельствуют о появлении нового высокоэффективного

эластичного скважинного цемента, пригодного для бурения нефтяных и газовых скважин.



***Рис.1.3.3. Схематическое изображение композиционного материала на основе полиметилметакрилата, допированного углеродными нанотрубками [85]***

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

В медицине акриловые костные цементы в основном используются в качестве цементирующего материала для передачи нагрузки между костью и протезным имплантантом при операциях по замене суставов. Этот тип материала обладает многими преимуществами, такими как быстрая реакция полимеризации, легкость в подготовке и нанесении, а также быстрое восстановление пациента. Однако из-за недостаточных механических свойств и недостаточной биологической активности применение ПММА не является

достаточно эффективным. Акриловые костные цементы не прилипают непосредственно к кости. Непрямая поверхностная адгезия увеличивает вероятность образования зазора между костью/цементом и цементом/имплантатом [88-89], что может привести к расшатыванию имплантата и быстрому распространению бактерий. В [90] для получения биологически активного цемента было предложено допирование ПММА углеродными нанотрубками. Основываясь на всех результатах механических испытаний, композиты из ПММА с добавлением УНТ и восстановленного оксида графена (вОГ) показали более высокие результаты испытаний на сжатие, изгиб и растяжение. Добавление восстановленного оксида графена в концентрации 0,5 мас.% увеличивает модуль упругости и прочность композитных цементов из ПММА/УНТ/вОГ до  $187,48 \pm 5,79$  МПа и  $2058,50 \pm 39,61$  МПа соответственно. То есть оксид графена дополнительно улучшает механические свойства цементов по сравнению с добавлением только углеродных нанотрубок. Тем самым представляется, что новый биологически активный цемент является перспективным материалом для операций по замене суставов.

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

В настоящее время из-за стремительного роста проблем с электромагнитными помехами (ЭМП) особое внимание привлекают материалы, защищающие от электромагнитного излучения. Благодаря своим характеристикам, таким как легкий вес, высокая механическая прочность, антикоррозийность и хорошая химическая стабильность, углеродные материалы с вспененной структурой демонстрируют большой потенциал в защите от электромагнитных помех и в последние несколько лет привлекают к себе все большее внимание. Проблема разработки новых материалов для

электромагнитных экранов с повышенной эффективностью весьма актуальна, поскольку электромагнитные ресурсы широко используют, а число действующих радиоэлектронных средств постоянно увеличивается. Применение композиционных и углеродных материалов для защиты от электромагнитных полей является перспективным направлением.

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

В работе [93] излагаются различные подходы к синтезу углеродных материалов с вспененной структурой, включая 3D-печать, быстрое испарение растворителя, процесс сверхкритического вспенивания, метод карбонизации и т.д. Также в работе обсуждаются свойства экранирования электромагнитных помех различных углеродных материалов с вспененной структурой, включая композиционные материалы на полимерной основе, армированные УНТ. Наконец, обсуждаются существующие проблемы и возможные решения в этой области. Превосходная гибкость, термическая стабильность, механическая прочность, электропроводность, сенсорные,

емкостные и радиационно-защитные свойства нанокompозитных полимеров на основе ПММА и нанонаполнителей подходят для многих технических применений.

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

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

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

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

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

В работе [98] показана возможность разработки композитов, допированных МУНТ, которые образуют стабильную перколяционную сетку и демонстрируют высокую электропроводность. Описывается процесс галогенирования, который может обеспечить эффективный контроль

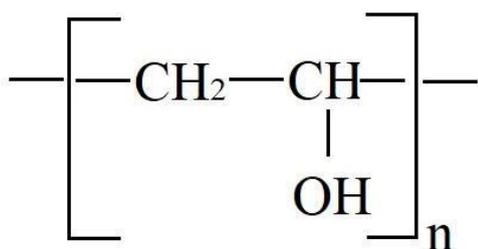
электрических характеристик нанокомпозитов ПММА/МУНТ. В данной статье авторы показали возможность простой технологии получения композитов с пространственным локализованным распределением углеродных нанотрубок. Полученный композиционный материал (МУНТ 1,55%) обладает высокой электропроводностью, которая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

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

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

### ***1.3.3 Полимерные композитные материалы на основе поливинилового спирта***

Еще одним объектом исследования, рассмотренным в работе, был выбран полимерный материал на основе поливинилового спирта. Поливиниловый спирт (ПВС, межд. PVOH, PVAL, PVA) - недорогой, гидрофильный, нетоксичный, стабильный, термопластичный полимер (рис. 1.3.4).



***Рис.1.3.4. Структурная формула полимера поливинилового спирта***

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

на композитах из поливинилового спирта, допированных углеродными нанотрубками. [104-105].

Необходимо отметить, что одним из важных условий получения композитных материалов с усовершенствованными свойствами является выбор способа диспергирования наночастиц в полимерную матрицу. Достаточно простой метод получения композитных материалов предложен в работе [106]. Диспергирование УНТ в сильной кислоте с последующей обработкой ультразвуком позволили получить хорошие дисперсии нанотрубок при высокой концентрации. Значительно улучшенные общие механические свойства этих нанокомпозитных пленок наблюдались по сравнению с чистой пленкой ПВС. Так, при содержании 9,1 мас. % МУНТ получено 4,5-кратное увеличение модуля Юнга, 2,7-кратное увеличение прочности на разрыв и 4,1-кратное увеличение ударной вязкости.

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

удлинение при разрыве образцов, содержащих УНТ, снизилось по сравнению с образцом без УНТ. Но когда содержание УНТ увеличилось до 0,5 мас. %, механические свойства волокна начали ухудшаться. Поэтому оптимальное содержание УНТ в матрице ПВС должно находиться в диапазоне 0,1 – 0,5 мас. %.

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

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

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

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

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

Авторами работы [112] были получены композитные материалы ПВХ/УНТ путем вакуумной инфльтрации в сочетании с методом горячего прессования. Результаты показали улучшение тепловых, электрических и электромагнитных помех экранирующих свойств за счет образования плотных сетей многослойных УНТ. Тепловые и электрические свойства

полученного нанокompозита по сравнению с чистым полимером ПВХ возросли с 1,394 Вт/м·К до 2,473 Вт/м·К и с 463,5 См/м до 714,3 См/м, соответственно. Характеристики электромагнитных помех достигли 27,08 дБ. Также приводится зависимость исследуемых характеристик полученного материала от слоистости используемых нанотрубок. Так, по сравнению с МУНТ, одно- и двухслойные УНТ продемонстрировали лучшие характеристики в отношении тепло- и электропроводности. Предложенный метод изготовления подобных тонких листов ПВХ/УНТ является перспективным продуктом для производства гибких и многофункциональных материалов с использованием быстрого и экономически эффективного подхода.

В одной из последних работ [113], связанных с получением композиционных материалов на основе композита ПВХ/МУНТ, авторами предложено использование подобных полимерных систем для высокопроизводительной оптоэлектроники. Эти материалы были получены с использованием простой технологии литья из раствора с различным содержанием МУНТ (0, 0,05, 0,25, 0,5 и 1 мас. %). Рентгеновская дифракция подтвердила полукристаллический характер структуры ПВХ, на которую незначительно влияет добавление МУНТ. На длинах волн от 200 до 2500 нм исследованы оптические характеристики. Было обнаружено уменьшение ширины запрещенной зоны ( $\Delta E_g$ ) при включении МУНТ как для разрешенных не прямых, так и для прямых переходов. Нормальная дисперсия в исследуемом диапазоне длин волн была получена с помощью анализа показателя преломления ( $n$ ). Уменьшение ширины запрещенной зоны и увеличение показателя преломления  $n$  из-за добавления МУНТ предполагает их использование в оптических устройствах. При комнатной температуре было обнаружено, что диэлектрическая проницаемость, потери и проводимость переменного тока зависят от частоты (100 Гц – 1 МГц) и концентрации МУНТ. Пленки ПВХ, как правило, имеют более высокую

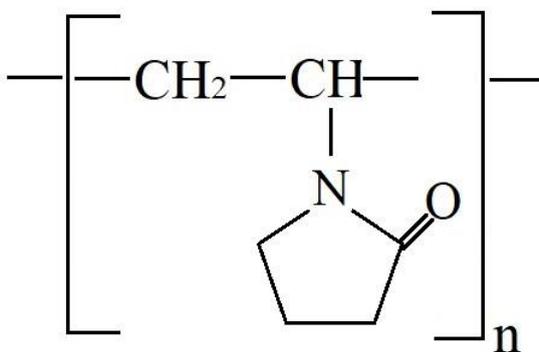
удельную электропроводность при добавлении МУНТ, что может служить в нескольких полупроводниковых приложениях. Результаты демонстрируют полезность нанокompозитных материалов ПВС/МУНТ в различных приложениях, таких как УФ-экранирование, фотодатчики, устройства с настраиваемой запрещенной зоной, оптические устройства с контролируемым показателем преломления и гибкие оптоэлектронные устройства следующего поколения.

#### ***1.3.4 Композитные материалы на основе биосовместимых полимеров поливиниловый спирт – поливинилпирролидон***

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

Поливинилпирролидон (ПВП или повидон, англ. PVP) — это водорастворимый полимер, получаемый полимеризацией винилпирролидона

(рис.1.3.4). Он представляет собой синтетический полимер, который широко используется в различных отраслях благодаря своим уникальным свойствам.



**Рис.1.3.4. Структурная формула полимера поливинилпирролидона**

Экспериментально изучены биоразлагаемость, противомикробная активность и свойства гидрогелей из ПВП. Однако низкие механические и изоляционные свойства, а также высокая растворимость в воде ограничивают применение ПВС [116-117]. Поэтому для улучшения механических и электрических свойств необходимо добавлять подходящий проводящий армирующий материал. Проводимость наночастиц, диспергируемость и взаимодействие с полимерной матрицей напрямую влияют на электропроводность полимерных композитов. В работе [118] Гёкмеше и др. авторами были получены волокна ПВС/ПВП с 5 % хитозана. Добавление хитозана увеличило вязкость и электропроводность полимера. Авторы заявляют о возможности получения новых полимеров ПВС/ПВП, которые будут обладать значительным потенциалом для использования в качестве материала для перевязки ран. Нами предложено в качестве нанодобавок использовать углеродные нанотрубки. Углеродные нанотрубки являются подходящим наполнителем для получения новых композитных биосовместимых материалов, которые смогут демонстрировать повышенную проводимость. Насколько нам известно, не проводилось тщательных исследований такого нового полимерного композита с нанонаполнителем (ПВС-ПВП-УНТ) с целью изучения возможности повышения проводимости

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

#### **1.4 Некоторые выводы**

Таким образом, в работах, рассмотренных в первой главе, обсуждается возможность усовершенствования механических, тепловых и электрических свойств нанокompозитов на основе полиметилметакрилата, полипропилена, поливинилового спирта и поливинилпирролидона путем допирования углеродными нанотрубками, а также перспективы применения таких материалов. Однако вопросы механизмов создания композитных полимеров в работах не обсуждаются. Также открытым остается вопрос об оптимальном количестве нанодобавок, благодаря которым улучшаются характеристики полимеров.

## ГЛАВА 2 СОВРЕМЕННЫЕ ПОДХОДЫ К МОДЕЛИРОВАНИЮ НАНОТУБУЛЯРНЫХ СИСТЕМ

### 2.1 Основные методы расчета

Квантовая механика обеспечивает концептуальную основу для понимания химии и теоретическую основу для вычислительных методов, моделирующих электронную структуру химических соединений. Существует три типа таких подходов: неэмпирический, полуэмпирический и эмпирический методы расчета. Квантово-химические методы *ab initio* (неэмпирический метод расчета) обеспечивают сходящийся путь к точному решению уравнения Шредингера и, следовательно, могут дать наиболее точное решение, но они максимально затратные и, следовательно, ограничены относительно небольшими молекулами (по крайней мере, в случае высокомолекулярных соединений). При использовании неэмпирического метода основная сложность, и, как следствие, основное расчетное время расходуется на решение интегралов межмолекулярного взаимодействия. Число подобных интегралов увеличивается пропорционально увеличению размеров молекулы порядка  $N^4$  ( $N$  - размер базиса атомных орбиталей). Для упрощения подобных задач были разработаны несколько упрощенных методов, в которых трудно рассчитываемые интегралы заменяются фиксированными параметрами (например, потенциалы ионизации, энергии связи и другие характеристики молекул). Квантово-химические полуэмпирические методы — это простейший вариант теории электронной структуры, включающий интегральные приближения и параметризацию, которые ограничивают их точность, но делают их очень эффективными, позволяя реалистично моделировать большие молекулы [119]. Эти полуэмпирические методы основаны на простой стратегии. Они исходят из формализма *ab initio*, или первых принципов, а затем вводят довольно радикальные допущения для ускорения вычислений, как правило, пренебрегая многими менее важными

элементами в базовых уравнениях [120-122]. Это позволяет значительно снизить вычислительные затраты при сохранении приемлемой точности. Чтобы компенсировать ошибки, вызванные этими приближениями, эмпирические параметры включаются в формализм и калибруются в соответствии с надежными экспериментальными или теоретическими справочными данными. Если выбранная полуэмпирическая модель сохраняет основные физические данные для описания интересующих свойств, то параметризация может учитывать все другие эффекты в усредненном смысле, и тогда вопрос валидации и сравнительного анализа заключается в установлении численной точности таких методов. И, наконец, эмпирические методы, которые основаны на наблюдениях, опыте и экспериментальных данных, а не на теоретических моделях или абстрактных расчетах. Эмпирические методы играют важную роль в научных исследованиях и практических приложениях, обеспечивая возможность получения полезной информации и прогнозов на основе реальных наблюдений [123]. Например, эмпирические формулы могут быть использованы для определения состава соединений на основе наблюдаемых реакций. Однако важно учитывать, что эмпирические методы зависят исключительно от доступных данных, и если эти данные неполные или искаженные, результаты могут быть ненадежными. Также эмпирические методы могут быть подвержены влиянию случайных факторов, которые не были учтены в анализе, что может привести к ошибочным выводам. Таким образом, недостатки подчеркивают важность сочетания эмпирических методов с теоретическими подходами для более глубокого понимания и точного анализа исследуемых явлений.

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

## 2.1.1 Современные полуэмпирические расчетные методы

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

Существует большое множество приближений, которые используются при полуэмпирическом методе расчета. Эти приближения зависят от способа параметризации, которое описывает определенное свойство или группу свойств [124]. Рассматриваемые приближения основаны на методе нулевого перекрытия (neglect of differential overlap, NDO).

Под дифференциальным перекрытием двухатомных функций  $\phi_\mu$  и  $\phi_\nu$  понимается вероятность нахождения электрона  $k$  в элементе объема, общем для функций  $\phi_\mu$  и  $\phi_\nu$ , которая определяется выражением

$$\delta_{\mu\nu} = \int \phi_\mu(\mathbf{r}) \phi_\nu(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.1.1)$$

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

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

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

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

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

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

Метод NDDO (Neglect of Diatomic Differential Overlap - Пренебрежение двухатомным дифференциальным перекрыванием), когда произведение (2.1.1) равно нулю только для атомных орбиталей (АО), относящихся к разным атомам. Данное приближение используется в более усовершенствованных методах (MNDO, AM1, PM3, PM6, PM7 и т.д.).

MNDO (Modified Neglect of Diatomic Overlap - Модифицированное пренебрежение двухатомным перекрыванием) является первой моделью на основе NDDO, которая параметризует одноцентровые двухэлектронные интегралы на основе спектроскопических данных для изолированных атомов и оценивает другие двухэлектронные интегралы, используя идею

мультиполь-мультипольных взаимодействий из классической электростатики. Классическая модель MNDO использует только базовые наборы s- и p-орбиталей, в то время как более поздняя модель MNDO/d добавляет d-орбитали, которые особенно важны для описания гипервалентных соединений серы и переходных металлов. Метод MNDO имеет ряд известных недостатков, таких как невозможность описания водородной связи из-за сильного межмолекулярного отталкивания. Метод MNDO характеризуется низкой надежностью в прогнозировании теплоты образования [125].

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

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

прочно связанным димером) или конформаций гибких молекул (ОН сильно притягивается к СНЗ в 1-пентаноле).

Точность термодимических прогнозов с использованием РМЗ немного выше, чем с использованием АМ1. Модель РМЗ широко используется для быстрой оценки молекулярных свойств и была усовершенствована, включив многие элементы, одним из которых являются некоторые переходные металлы [126].

Таким образом, методы MNDO, АМ1 и РМЗ считаются достаточно точными для расчетов многих физико-химических свойств молекул [127].

Однако нужно отметить, что в настоящее время имеются более усовершенствованные методы, такие как РМ6, РМ7. Так, в РМ6 улучшена параметризация, охватывая практически все элементы периодической системы (кроме лантаноидов и актиноидов). Также сделан ряд изменений в оценке энергии отталкивания остовов. Метод РМ7 является модификацией метода РМ6, в котором улучшена оптимизация всех одноатомных и двухатомных параметров. В результате средняя ошибка в расчете свойств органических соединений снижена на 10 %.

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

### **2.1.2 Современные неэмпирические расчетные методы**

Метод *ab initio* в квантово-механических расчетах представляет собой способ исправления и точного определения физических и химических свойств атомов и молекул, таких как энергия, энтропия, энтальпия, теплопроводность и удельная теплоемкость атомов и молекул

[128-131]. Важной моделью расчета *ab initio* является метод теории функционала плотности (Density Functional Theory, DFT). DFT является одним из важнейших теоретических методов, используемых для количественного исследования проблем в химии, атомной, молекулярной, ядерной и твердотельной физике. В вычислительной физике и химии метод DFT представляет собой подход, используемый для определения волновой функции и энергии квантовой многочастичной системы в стационарном состоянии [132-136]. Наиболее фундаментальным параметром в DFT является электронная плотность  $\rho(r)$ , с помощью которого можно определить электронную энергию основного состояния. Это доказательство было сделано Хоэнбергом и Коном. Согласно теореме Хоэнберга — Кона энергия основного состояния молекулы определяется электронной плотностью  $E_{\text{total}}[\rho]$ , и энергия принимает минимальное значение в том случае, когда рассматривается электронная плотность ( $\rho$ ) основного состояния. Установлено, что структурные параметры, вычисленные с помощью электронной плотности, хорошо сопоставимы с параметрами, вычисленными с помощью уравнения Шредингера в терминах одноэлектронной волновой функции, где последнее может быть применено.

Применение метода DFT в компьютерной химии стало возможным с открытием теоремы Кона – Шэма, согласно которой кинетическая энергия рассчитывается для невзаимодействующих электронов [137-139]. Оставшуюся кинетическую энергию Кон и Шэм включили в обменно-корреляционный член  $E_{\text{xc}}[\rho]$ .  $E_{\text{xc}}[\rho]$  не учитывает взаимодействие электронов, энергию притяжения электронов к ядрам и кулоновскую энергию отталкивания электронов. В результате полная энергия определяется как:

$$E_{\text{total}}[\rho] = E_{\text{nn}} + E_{\text{ne}}[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho] + T_{\text{s}}[\rho] + J[\rho] \quad (2.1.2)$$

где  $E_{\text{nn}}$  - энергия межъядерного отталкивания (постоянна при адиабатическом приближении);  $E_{\text{ne}}$  - энергия притяжения электронов к ядрам

(может быть однозначно выражена через электронную плотность);  $J[\rho]$  - кулоновская энергия отталкивания электронов (может быть однозначно выражена через электронную плотность);  $T_s[\rho]$  - кинетическая энергия электронов;  $E_{xc}[\rho]$  - обменно-корреляционная энергия.

Недостатком DFT является то, что формулы, описывающие некоторые компоненты энергии, не определяются. Это приводит к определенному произволу при выборе расчетных формул, которые в методе DFT принято называть функционалами DFT. Различия в методах DFT состоят в выборе типа функционала обменно-корреляционной энергии. В настоящее время предложено около 130 различных функционалов, каждый из которых обладает определенными достоинствами и недостатками и часто ориентирован на различные системы. В зависимости от того, какие физические эффекты описывают функционалы, различают обменные или корреляционные функционалы. Также современные функционалы включают формулы, описывающие комбинацию обменных и корреляционных эффектов. Другая классификация функционалов основано на приближении, используемом для описания электронной энергии. Таким образом, выделяют следующие основные группы функционалов [140]:

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

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

- гибридные методы, которые сочетают различные подходы к нахождению корреляционно-обменного функционала. Это наиболее усовершенствованные функционалы. Так, наиболее популярный метод B3LYP использует трехпараметровый функционал Беке (B3) для расчета обменной энергии в сочетании с корреляционным функционалом Ли, Янга и Парра (LYP). Существует большое количество корреляционно-обменных функционалов как общего назначения, так и параметризованных на расчет отдельных свойств молекул. В целом методы DFT нельзя назвать полностью неэмпирическими, т. к. корреляционно-обменные функционалы содержат ряд подобранных параметров. Поэтому некоторые источники не относят метод DFT к неэмпирическому методу.

В области химии реакций DFT преодолевает ограничения волновой механики, уменьшая сложность (число степеней свободы) проблемы, имея дело с функционалами электронной плотности, каждый из которых включает волновые функции для многих электронов, и это становится уникальным подходом для изучения механизмов реакции, включая определение конфигураций и энергетики переходных состояний. В этом методе оценки проводились с использованием атомных орбиталей, таких как орбитали слейтеровского типа ((Slater-type orbitals, STO) и орбитали гауссовского типа (GTO). В последнее время предпочтение отдается использованию орбиталей гауссовского типа (Gaussian type orbitals, GTO), поскольку интегральные вычисления в многоэлектронных системах не могут быть выполнены эффективно при использовании STO [141]. Оценка многоцентровых молекулярных интегралов по GTO является очень распространенным предпочтительным методом как с точки зрения аналитического выражения интегралов, так и времени вычислений. Кроме того установлено, что метод DFT точно оценивает межмолекулярную потенциальную энергию и параметры межмолекулярного потенциала, что иногда трудно или практически невозможно сделать с помощью других

подходов. В результате в литературе был предложен ряд базисных наборов для оценки параметров межмолекулярного потенциала атомов и молекул.

Под базисным набором понимается набор математических функций, используемых для описания электронных орбиталей атомов в молекуле [142].

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

1. Минимальный базисный набор STO-nG. Базисный набор, в котором представлены атомные орбитали слэтеровского типа (STO) в виде комбинации  $n$  гауссовых функций, где  $n$  может принимать значение от 2 до 6. Минимальный базисный набор экономичен с точки зрения затрат машинных ресурсов, однако дает наиболее грубые расчеты. В настоящее время минимальные базисные наборы в научных работах, связанных квантово-химическими расчетами, не приветствуются.

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

Валентно-расщепленный базисный набор является разновидностью расширенного базисного набора. Эти базисы обозначаются в виде  $n$ - $ij$ G или  $n$ - $ijk$ G, где  $n$ -число используемых гауссовых функций для внутренних оболочек, а  $ij$  и  $ijk$  – это число функций, на которые расщепляются валентные АО, а также количество гауссовых функций, используемых для их представления. Такое представление АО обеспечивает большую гибкость базисного набора в зависимости от химического окружения атомов, на которых локализованы данные АО. Электроны внутренней оболочки не участвуют в образовании химической связи, поэтому АО этих электронов не требуют разделения на две компоненты. Примерами наиболее распространенных наборов такого типа являются базисы 3-21G и 6-31G. 3-21G является простейшим из расширенных базисных наборов и относится к дважды валентно-расщепленным базисам (валентные орбитали расщеплены на две функции) [143]. В данном наборе для основных орбиталей

используются 3 гауссовы функции, а валентные орбитали - из 2 (внутренняя часть валентных орбиталей) и 1 (внешняя часть валентных орбиталей) гауссовой функции. Базис 6-311G – трижды валентно-расщепленный базис, где валентные орбитали расщеплены на 3 функции, которые представлены 3мя, 1ой и 1ой гауссовыми функциями.

Базисные наборы с учетом поляризационных и диффузных функций являются более усовершенствованными вариантами. Поляризационные функции вводятся для учета смещения центра распределения электронной плотности с ядра (поляризация АО): d- и f-типа для тяжелых атомов и p-типа для водорода. Введение поляризационных функций d-типа обозначается знаком «\*» или буквой (d), при этом возможно добавление нескольких наборов d-функций к валентной АО, а p-типа - либо вторым знаком «\*» («\*\*»), либо буквой (p). Примерами базисных наборов с учетом поляризационных функций являются 6-31G\*, 6-31G\*\*, 6-31G(2d,p), 6-311G(3df,2p). Использование поляризационных базисных наборов позволяет корректно описывать энергетические и геометрические характеристики органических соединений, в том числе с гетероатомами. Также в базисные наборы могут быть включены диффузные функции, которые используются для расчета соединений, в которых электроны могут значительно отдаляться от ядра (например, анионов, в базисный набор включают диффузные функции s- и p-типа с большим размером). Диффузные функции обозначаются символом «+» или «++» (в случае, если возможно образование H<sup>-</sup> или значительная избыточная электронная плотность на атомах H, добавляют диффузные функции s-типа). Примерами базисных наборов с учетом диффузных функций являются 6-31+G, 6-31++G. Также возможны варианты валентно-расщепленных базисных наборов, где учитываются одновременно и поляризационные, и диффузные функции. Примерами таких базисов являются 3-21+G\*, 6-31+G(d,p), 6-311++G(3df,2p). Усложнение базисных наборов улучшает результаты квантово-химических расчетов, но требует большого количества времени и компьютерных ресурсов. Основной

задачей при выборе вида базисного набора является нахождение того базисного набора, который позволил бы получить необходимые результаты с минимальными погрешностями при разумных затратах ресурсов [144].

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

Базисы *cc-pVXZ* (correlation-consistent polarized Valence X-Zeta, где X = D, T, Q, 5, 6, 7, 8) – это корреляционно-согласованные базисные наборы, широко используемые в квантово-химических расчётах для точного описания электронной структуры молекул. Их ключевая особенность – систематическое улучшение точности за счёт увеличения числа базисных функций и учёта вкладов электронной корреляции [162-163]. Базисы *cc-pVXZ* разработаны так, чтобы последовательно учитывать корреляционную энергию (разницу между точной энергией и энергией в приближении Хартри–Фока). Каждый следующий базис (с увеличением X) добавляет функции, которые наиболее эффективно уменьшают ошибку корреляции. Также в данных базисных наборах учитываются поляризованные валентные функции: "polarized" (p) – означает наличие поляризационных функций (типа d, f, g и выше), которые позволяют описывать деформацию электронных облаков при образовании химических связей; "Valence" (V) – акцент на точном описании валентных электронов, участвующих в химических связях.

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

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

X = T (Triple- $\zeta$ ): 3 функции на валентную АО.

X = Q (Quadruple- $\zeta$ ): 4 функции.

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

По мере вычисления всё большей доли корреляционной энергии оставшаяся ошибка становится сравнимой с ошибкой приближения «замороженного» остова – для базиса *cc-pV5Z*. Улучшения, достигаемые при

расчёте в базисе *cc-pV6Z*, уже сравнимы с релятивистскими поправками. Дальнейшие улучшения при переходе от базиса *cc-pV7Z* к *cc-pV8Z* могут быть сравнимы с корректировкой при отказе от приближения Борна – Оппенгеймера. Для нерелятивистских случаев, следовательно, практически не нужно использовать базисы большие, чем *cc-pV6Z*.

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

## 2.2 Поверхность потенциальной энергии

Межмолекулярные поверхности потенциальной энергии хорошо исследованы неэмпирическим методом, чтобы подтвердить, что они образуют правильную точку минимума на своих соответствующих поверхностях потенциальной энергии [145-147]. Межмолекулярная потенциальная энергия для атомных и молекулярных кластеров может быть вычислена для широкого диапазона расстояний. В молекулярных кластерах взаимодействующие молекулы теряют свою идентификацию на коротких расстояниях. Поэтому система должна рассматриваться как «супермолекулярная» и разрабатываться с изолированными молекулами. Энергия межмолекулярного взаимодействия была определена как разница между полной энергией «молекулярной системы» и суммой энергий изолированных молекул, которые ее составляют. Потенциальные энергии взаимодействия можно рассчитать, используя полученные значения полной энергии. Затем расчеты межмолекулярной потенциальной энергии атомов и молекул обычно выполняются по следующей формуле:

$$\Delta E_{\text{int}}(AB) = E_{AB} - (E_A + E_B) \quad (2.2.1)$$

где  $E_{AB}$  - энергия молекулярного комплекса AB,  $E_A$  и  $E_B$  - энергии оптимизационных геометрий изолированных молекул, соответственно.

Супермолекулярное приближение доступно не только для коротких, но и для любых больших расстояний. В этом исследовании метод подбора используется для определения значений межмолекулярной энергии на разных расстояниях, что позволяет определять различные параметры межмолекулярного потенциала [148].

### **2.3 Моделирование наночастиц**

Современную науку уже сложно представить без использования моделирования, позволяющего изучать объекты и явления, которые трудно или невозможно исследовать напрямую [149-151].

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

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

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

Молекулярные модели особенно важны при изучении процессов, происходящих на поверхности кристаллов, а также свойств твёрдых тел,

которые определяются наличием локальных центров. Эти модели позволяют детально анализировать взаимодействие атомов и молекул в кристаллической решётке и понимать, как это взаимодействие влияет на свойства материала.

Модель молекулярного кластера — это метод, используемый для описания свойств наночастиц и кластеров на основе их молекулярной структуры. В основе модели лежит представление о наночастице как о совокупности атомов или молекул, взаимодействующих между собой. Эта модель позволяет рассчитать различные свойства наночастицы, такие как энергия связи, электронные и оптические свойства, адсорбционные свойства и другие. Она основана на принципах квантовой механики и статистической физики. Метод молекулярного кластера, основанный на фрагментации, предоставляет платформу для проведения высокоуровневых *ab initio* расчетов. Модель позволяет получить более точные результаты для наночастиц малого размера по сравнению с другими методами, при этом может быть применена к широкому кругу материалов, включая металлы, полупроводники, диэлектрики и т. д. [152-154].

Основными преимуществами модели молекулярного кластера (ММК) являются:

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

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

Еще одним немаловажным условием рассматриваемого метода является получение небольшого ограниченного фрагмента («молекулярного кластера»), который сохранил бы основные характеристики электронно-энергетической структуры и распределение электронной плотности в кристалле. Выделенный фрагмент рассматривается как изолированная молекула. Однако возможны случаи, когда необходимо учитывать влияние ближайших соседей граничных атомов кластера. Для этого на местах оборванных связей помещают так называемые псевдоатомы, т.е. фиктивные атомы [155]. Для этого, как правило, используют одновалентные атомы, которые должны иметь примерно такую же электроотрицательность, что и атомы самого кристалла. Выбор параметров для псевдоатомов обусловлено следующими наиболее важными требованиями: а) характер энергетических зон кристалла качественно правильно передают энергии молекулярных орбиталей (МО) кластера; б) соотношение между зарядами на атомах, которое обусловлено стехиометрией кристалла также правильно передаваться; в) при расширении кластера решение устойчиво. Описанный подход может применяться в случае, если граничный атом кластера имеет одну разорванную связь. В случае, если граничный атом имеет две и более разорванные связи, использование данного метода становится затруднительным.

## **2.4 Выбор условий проведения квантово-механических расчетов**

Перспективный подход к оценке эффективности нанонаполнителей заключается в количественной оценке межфазного взаимодействия между нанонаполнителем и полимерной матрицей. Этот метод не только повышает эффективность, но и сводит к минимуму необходимость в ненужных испытаниях. Качество адсорбционного взаимодействия определяет стабильность создаваемого комплекса «Полимер/УНТ». Поэтому оценка энергии адсорбционного взаимодействия была бы полезной. Учитывая

сложности, связанные с непосредственным измерением энергии взаимодействий исследуемых комплексов с помощью экспериментов, вычислительные методы представляют собой жизнеспособную альтернативу. Для этой цели можно использовать различные методы расчёта, такие как молекулярная механика (ММ), молекулярная динамика (МД) и квантово-механические методы *ab initio*.

Для расчетов в рамках представляемой диссертационной работы выбран метод теории функционала плотности, который в настоящее время считается одним из наиболее мощных и широко используемых подходов в квантовой химии и физике конденсированного состояния для расчета структурных и энергетических свойств больших систем. Расчёты методом функционала плотности для твёрдотельных систем часто дают результаты, которые хорошо согласуются с экспериментальными данными. Следовательно, использование таких методов позволяет изучать взаимодействие между различными типами нанонаполнителей и полимерами.

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

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

Так, в работе [156] нами исследовано адсорбционное взаимодействие, оценены химическая реактивность и стабильность молекул путем расчета значений ВЗМО (верхняя занятая молекулярная орбиталь) и НВМО (нижняя вакантная молекулярная орбиталь) наночастиц – квантовых точек GaAs с молекулой жидкого кристалла 4-пентил-4-цианобифенил. Теоретические расчеты показали, что функционал B3LYP является наиболее

предпочтительным для таких систем.ю так как полученные результаты хорошо согласуются с экспериментальными результатами и теоретическими расчетами других авторов [157-160]. В работе [23] нами была проведена апробация выбора функционалов и базисных наборов квантово-механического расчетного метода DFT для нанотрубки  $\text{TiO}_2$ . Полученные результаты расчета хорошо согласуются с расчетами других авторов. Так, в работе [161] для моделирования электронных свойств нанотрубок  $\text{TiO}_2$  в методе DFT использовался периодический гибридный функционал. Различные свойства объемных фаз рассчитываются и сравниваются с имеющимися экспериментальными результатами для проверки надежности предлагаемого метода. Такие параметры, как длина связи, размер кристалла и ширина запрещенной зоны для чистых и легированных N объемных фаз, рассматривались в качестве тестового набора. Автор, Реза Бехджатманеш-Ардакани, подчеркивает, что рассчитанные параметры хорошо согласуются с экспериментами.

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

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

Нами проведены тестовые расчеты с различными базисными наборами и выполнена оценка их влияния на результаты. Для выбора наиболее оптимального базисного набора при квантово-механических расчетах процесса адсорбционного взаимодействия комплексов, состоящих из

углеродных нанотрубок различных типов и слойности, с полимерами полиметилметакрилат, полипропилен, поливиниловый спирт и поливинилпирролидон, а также их электронно-энергетического строения, были получены равновесные длины связей для каждого мономера выбранных полимеров и выполнены сравнения их со справочными данными, определено среднее значение энергии связи систем. Также учитывалось суммарное время компьютерного расчета для каждого базиса. На основе этого выбраны наиболее оптимальные базисные наборы. Результаты расчета длин межатомных связей в молекулах метилметакрилат, пропилен, виниловый спирт, винилпирролидон, являющихся структурными единицами полимеров полиметилметакрилат (ПММА), полипропилен (ПП), поливиниловый спирт (ПВС), поливинилпирролидон (ПВП), представлены в таблице 2.4.1.

На основе анализа полученных данных установлено, что длины межатомных связей, рассчитанные представленными базисами, достаточно близки по значению со справочными данными. При этом наиболее точно межатомные расстояния описываются с помощью базисных наборов Попла, а именно, 3-21G и 6-31G с добавлением поляризационных функций, либо и поляризационных, и диффузных функций.

*Таблица 2.4.1. Длина межатомных связей в молекулах метилметакрилат, пропилен, виниловый спирт, винилпирролидон полимеров ПММА, ПП, ПВС, ПВП.*

Полимер	Тип связи (соединение)	Длина связи							Справочные данные
		3-21G	6-31G	6-311G	6-31G(d,p)	6-31G++	6-31G++(d,p)	cc-pVDZ	
ММА	C-C	1.500	1.498	1.498	1.502	1.510	<b>1.539</b>	1.503	1.537
	C=C	<b>1.336</b>	1.344	1.340	<b>1.338</b>	1.346	1.341	1.341	1.335
	C=O	1.230	1.240	1.237	<b>1.215</b>	1.241	<b>1.217</b>	<b>1.213</b>	1.215
	C-O	<b>1.428</b>	<b>1.423</b>	<b>1.424</b>	1.395	<b>1.424</b>	1.397	1.400	1.426
	C-H (RCH <sub>3</sub> )	<b>1.093</b>	<b>1.092</b>	1.089	<b>1.093</b>	<b>1.093</b>	<b>1.093</b>	<b>1.099</b>	1.096
	C-H (алкен)	<b>1.084</b>	<b>1.084</b>	<b>1.082</b>	<b>1.084</b>	<b>1.085</b>	<b>1.085</b>	1.091	1.083
ПП	C-C	<b>1.510</b>	1.505	1.503	1.501	1.506	1.502	1.501	1.537
	C=C	<b>1.331</b>	<b>1.338</b>	<b>1.334</b>	<b>1.333</b>	1.341	<b>1.336</b>	<b>1.336</b>	1.335
	C-H (RCH <sub>3</sub> )	<b>1.097</b>	<b>1.096</b>	<b>1.093</b>	<b>1.096</b>	<b>1.096</b>	<b>1.096</b>	1.103	1.096
	C-H (алкен)	<b>1.086</b>	1.087	<b>1.083</b>	1.087	1.087	1.087	1.094	1.083
	C-H (R <sub>3</sub> CH)	1.089	1.091	1.087	1.090	1.091	1.091	1.098	1.070
ПВС	C-C	<b>1.536</b>	<b>1.520</b>	1.517	1.519	1.519	1.519	1.519	1.537
	C-O	1.462	<b>1.425</b>	1.462	<b>1.424</b>	1.470	1.432	<b>1.423</b>	1.426

	C-H (RCH <sub>3</sub> )	<b>1.095</b>	<b>1.095</b>	1.091	<b>1.094</b>	<b>1.096</b>	<b>1.094</b>	1.101	1.096
	C-H (алкен)	1.097	1.103	1.096	1.102	1.099	1.100	1.110	1.083
	O-H	0.969	0.969	0.973	<b>0.965</b>	0.977	<b>0.965</b>	0.967	0.960
ПВП	C=C	<b>1.333</b>	1.339	<b>1.335</b>	1.340	1.341	<b>1.338</b>	<b>1.338</b>	1.335
	C=O	1.245	1.256	1.255	1.225	1.257	1.230	1.226	1.215
	C-N	1.466	1.450	1.450	1.451	1.448	1.443	1.446	1.479
	C-H (алкен)	<b>1.083</b>	<b>1.084</b>	1.080	<b>1.084</b>	<b>1.084</b>	<b>1.084</b>	1.090	1.083
	C-H (аромат. соед.)	<b>1.084</b>	<b>1.084</b>	1.076	1.080	1.079	1.080	<b>1.087</b>	1.084

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

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

$$E_{\text{св}} = \frac{E_{\text{полн}} - (a \cdot E_{\text{O}} + b \cdot E_{\text{H}} + c \cdot E_{\text{O}} + d \cdot E_{\text{N}})}{N_{\text{ат}}} \quad (2.4.1)$$

где  $E_{\text{полн}}$  - энергия системы;  $E_{\text{C}}$ ,  $E_{\text{H}}$ ,  $E_{\text{O}}$ ,  $E_{\text{N}}$  - энергии изолированных атомов, которые содержатся в комплексе;  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  - количество этих атомов;  $N_{\text{ат}}$  - общее число атомов в комплексе.

Значения энергии связи атомов в зависимости от используемого базисного набора представлены в таблице 2.4.2.

**Таблица 2.4.2. Значения энергии связи атомов в полимерах полиметилметакрилат, полипропилен, поливиниловый спирт, поливинилпирролидон в зависимости от используемого базисного набора.**

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

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

Далее сравнивались результаты квантово-механических расчетов энергии, геометрии и ширины запрещенной зоны углеродных нанотрубок. Исследование проводилось на примере однослойных углеродных нанотрубок. Установлено, что при различных базисных наборах, а именно, 3-21G, 6-31G,

6-31G(d,p), 6-311G и cc-pVDZ, оптимизация структуры не приводит к значительному изменению длины связи между атомами углеродами и составляет порядка 1,42 Å, что полностью согласуется со справочными данными. Сравнение результатов расчета ширины запрещенной зоны УНТ типа (6,6) при различных базисах также не выявило принципиальных отличий (табл. 2.4.3).

**Таблица 2.4.3. Результаты расчета ширины запрещенной зоны УНТ (6,6) с помощью различных базисных наборов**

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

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

## 2.5 Некоторые выводы

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

теоретического исследования структурных особенностей, сорбции и электронных свойств нанотрубок и родственных материалов.

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

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

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

отражают геометрическое строение и электронно-энергетическое состояние рассматриваемых компонентов нанокompозита, согласующиеся с экспериментальными данными. Это можно использовать для понимания взаимного расположения компонентов в системах «Полимер – УНТ» при компьютерном моделировании.

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

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

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

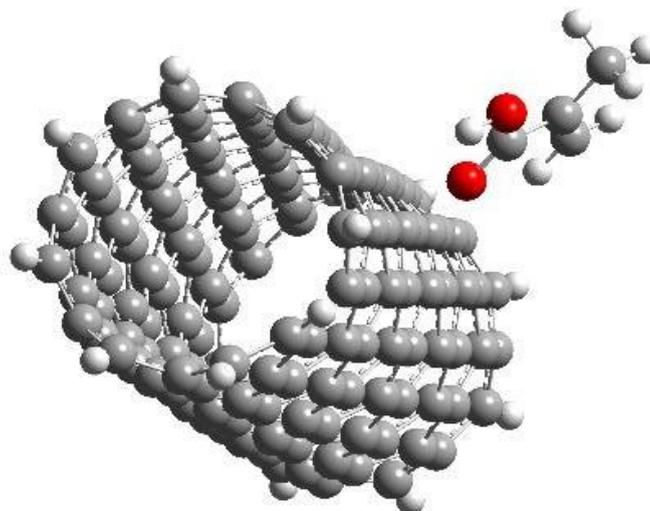
Для определения возможности реализации адсорбционного взаимодействия полимеров полиметилметакрилата, полипропилена, поливинилового спирта, поливинилпирролидона с поверхностью углеродных нанотрубок нами были выполнены квантово-механические расчеты с применением теории функционала плотности с заранее подобранными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

### **3.1 Теоретические исследования взаимодействия полиметилметакрилата с углеродными нанотрубками различных типов**

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

Нами изучено взаимодействие структурных единиц полиметилметакрилата - метилметакрилата (ММА) - с углеродными нанотрубками (УНТ) различных типов. Молекулярные кластеры УНТ содержали от 144 до 600 атомов углерода в зависимости от типа и диаметра выбранных нанотрубок [164-172, 205]. Для компенсации оборванных валентностей на границах кластеров были использованы псевдоатомы водорода. В структуре мономера метилметакрилат (ММА, структурная формула -  $C_5H_8O_2$ ) были выбраны наиболее вероятные центры, которые способны обеспечить стабильную связь этих мономеров с поверхностью однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ): центр 1 – атом кислорода, центр 2 — атом углерода с возможным замещением атома водорода. Процесс взаимодействия моделировался пошаговым приближением (с шагом 0,1 Å) выбранных мономеров к внешней поверхности УНТ вдоль нормали, проведенной от атома – вероятного реакционного центра 1 или 2 - к атому углерода поверхности, находящемуся в центре кластера. Геометрия системы оптимизировалась на каждом шаге.

На рисунке 3.1.1 в качестве примера представлена модель взаимодействующей системы «УНТ (7,1) + ММА» с использованием активного центра ММА - атома кислорода.



**Рис. 3.1.1. Модель взаимодействующих УНТ (7,1) и метилметакрилата при использовании активного центра мономера - атома кислорода (шар красного цвета)**

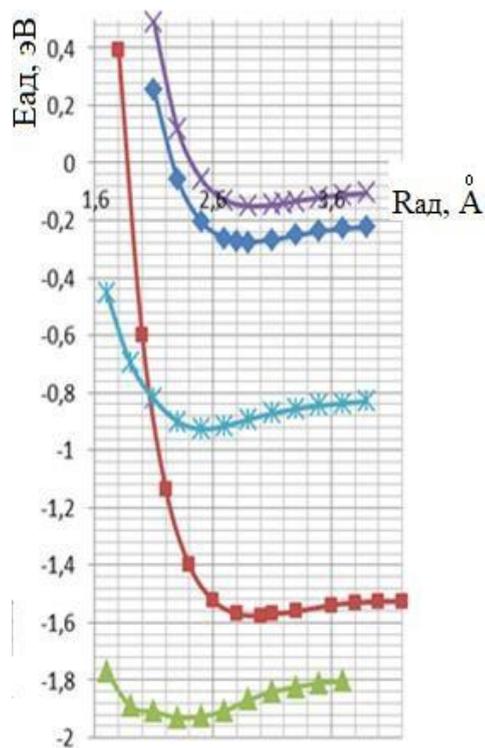
В качестве УНТ ахирального вида типа «arm-chair» были выбраны нанотрубки (5,5), (6,6) и (8,8), ахирального вида типа «zig-zag» – УНТ (6,0), (9,0) и (12,0) и хирального вида – УНТ (7,1), (8,4), (10,5). Основные параметры молекулярных кластеров рассмотренных углеродных нанотрубок представлены в таблице 3.1.1.

**Таблица 3.1.1. Основные параметры молекулярных кластеров углеродных нанотрубок**

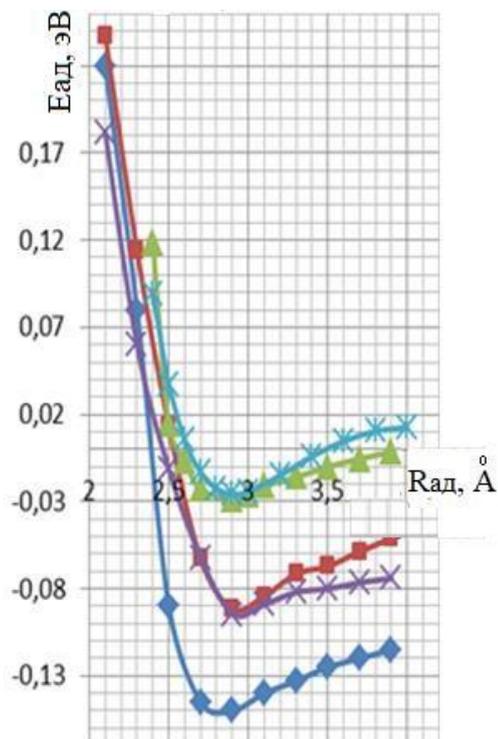
УНТ	Вид/тип	Тип проводимости	Диаметр, Å	Число атомов	Длина трубки, Å
(6,0)	Ахиральный/ «zig-zag»	Металлическая	4,670	156	24,167

(7,1)	Хиральный	Металлическая	5,914	238	28,570
(5,5)	Ахиральный/ «arm-chair»	Металлическая	6,783	240	24,624
(9,0)	Ахиральный/ «zig-zag»	Металлическая	7,050	234	24,230
(6,6)	Ахиральный/ «arm-chair»	Металлическая	8,140	264	23,394
(8,4)	Хиральный	Полупроводниковая	8,289	352	32,243
(12,0)	Ахиральный/ «zig-zag»	Металлическая	9,399	336	25,596
(10,5)	Хиральный	Полупроводниковая	10,362	440	32,507
(8,8)	Ахиральный/ «arm-chair»	Металлическая	10,8535	352	22,181

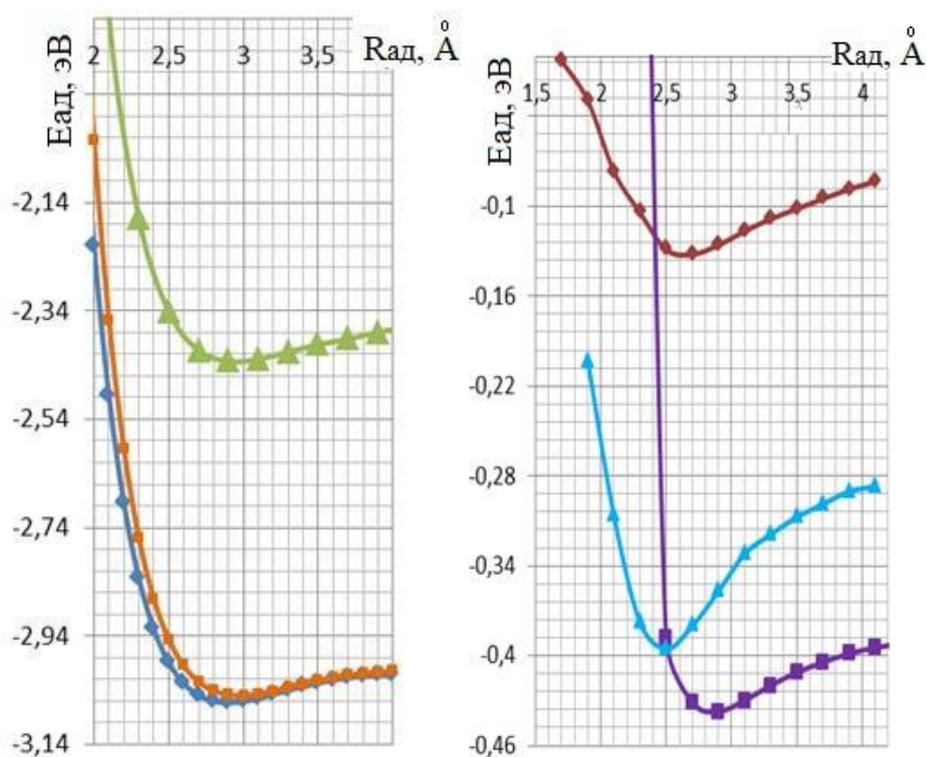
В результате выполненных расчетов построены профили поверхности потенциальной энергии, характеризующие процесс адсорбционного взаимодействия мономеров ММА с рассмотренными типами УНТ (рис. 3.1.2 – 3.1.4). Как видно из рисунков 3.1.2 – 3.1.4, полученные энергетические кривые качественно подобны и имеют минимумы энергии, соответствующие взаимодействию компонентов. Основные характеристики процесса взаимодействия мономера ММА и рассмотренных УНТ приведены в таблице 3.1.2.



*Рис. 3.1.2. Профили поверхности потенциальной энергии процесса адсорбционного взаимодействия мономера ММА: с УНТ типа (6,0), используя центр 1 – кривая синего цвета; с УНТ типа (9,0), используя центр 1 – кривая зеленого цвета; с УНТ типа (9,0), используя центр 2 – кривая красного цвета; с УНТ типа (12,0), используя центр 1– кривая голубого цвета; д) с УНТ типа (12,0), используя центр 2 – кривая фиолетового цвета; центр 1 – атом кислорода, центр 2 — атом углерода*



*Рис. 3.1.3. Профили поверхности потенциальной энергии процесса 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; центр 1 – атом кислорода, центр 2 — атом углерода*



*Рис. 3.1.4. Профили поверхности потенциальной энергии процесса адсорбционного взаимодействия мономера MMA: с УНТ типа (7,1), используя центр 1– кривая синего цвета; с УНТ типа (7,1), используя центр 2 – кривая красного цвета; с УНТ типа (8,4), используя центр 1– кривая зеленого цвета; с УНТ типа (8,4), используя центр 2 – кривая фиолетового цвета; с УНТ типа (10,5), используя центр 1– кривая оранжевого цвета; с УНТ типа (10,5), используя центр 2 – кривая голубого цвета; центр 1 – атом кислорода, центр 2 — атом углерода*

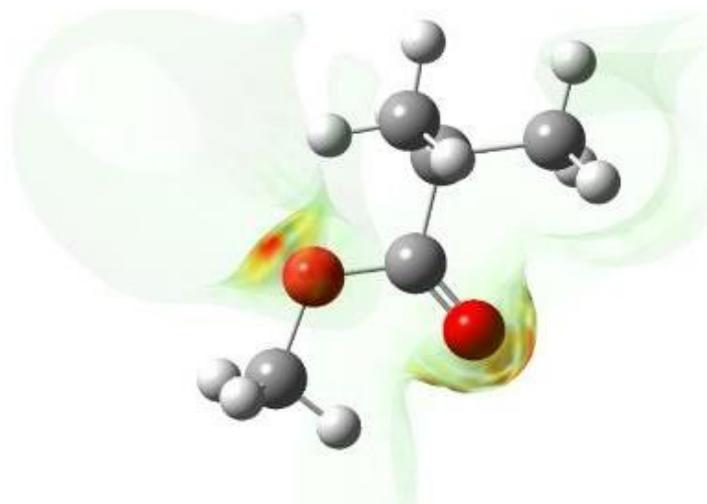
**Таблица 3.1.2. Основные характеристики взаимодействия мономера ММА с поверхностью УНТ при использовании двух активных центров метилметакрилата (центр 1 – атом кислорода, центр 2 – атом углерода):  $D_{УНТ}$  – диаметр нанотрубки,  $R_{ад}$  – расстояние адсорбции,  $E_{ад}$  – энергия адсорбции**

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

На основании полученных данных можно сделать вывод, что энергетически наиболее выгодным для мономера ММА является взаимодействие с внешней поверхностью УНТ типа «arm-chair» (8,8) на расстояниях  $2,9 \text{ Å}$  с использованием активного центра – атома кислорода, энергия адсорбции составляет  $E_{ад} = 0,15 \text{ эВ}$ ; в случае рассмотрения УНТ типа «zig-zag» наиболее энергетически выгодным является взаимодействие с УНТ

(9,0), реализующееся на расстоянии 2,3 Å, энергия адсорбции при этом составляет 1,93 эВ. При рассмотрении хиральных УНТ анализ полученных энергий адсорбции показал, что наиболее предпочтительным является взаимодействие с УНТ типа (10,5) на расстоянии 3,0 Å, значение энергии адсорбции составило 3,05 эВ. Все случаи взаимодействия соответствуют процессу физической адсорбции.

На рисунке 3.1.5 представлена визуализация электростатического поля мономера ММА в виде цветовой кодировки: красный — отрицательный потенциал (высокая электронная плотность), синий — положительный. Анализ электростатического поля мономера показал высокую электронную плотность на атоме кислорода, подтверждая, что данная молекула является реакционным центром.



***Рис. 3.1.5. Карта электростатического потенциала в мономере метилметакрилата в виде цветовой кодировки (красный — отрицательный потенциал - высокая электронная плотность)***

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

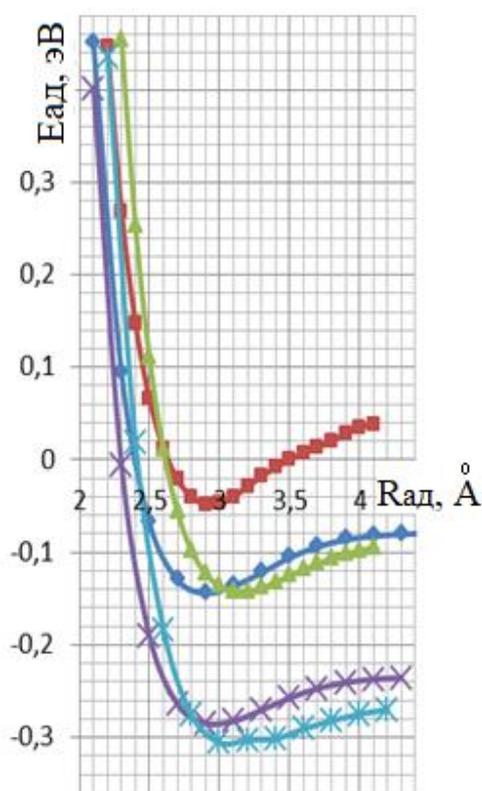
Важно знать, как происходит процесс взаимодействия углеродных нанотрубок с фрагментом полиметилметакрилата, содержащим несколько структурных единиц метилметакрилата. Основываясь на результатах теоретических исследований, были выполнены DFT-расчеты процессов взаимодействия УНТ (8,8), (7,1), (9,0), (8,4) и (10,5), обладающих максимальной адсорбционной активностью при взаимодействии с единичными структурными составляющими, с фрагментом ПММА  $[-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)-]_n$ , состоящим из трех структурных единиц ( $n = 3$ ).

Для моделирования процесса адсорбционного взаимодействия в качестве активного центра в структуре полиметилметакрилата был выбран атом кислорода, что обусловлено полученными ранее результатами по изучению адсорбции мономера ММА на поверхности УНТ. Процесс взаимодействия моделировался пошаговым приближением фрагмента ПММА к атому углерода поверхности однослойных углеродных нанотрубок выбранных типов с шагом  $0,1 \text{ \AA}$ . Для моделирования углеродной нанотрубки использована модель молекулярного кластера. Атом углерода, к которому приближали фрагмент полиметилметакрилата, находился примерно в центре кластера, что позволило свести к минимуму краевые эффекты. В результате выполненных расчетов были построены энергетические кривые процесса взаимодействия, которые представлены на рисунке 3.1.6. Основные параметры адсорбционного взаимодействия представлены в таблице 3.1.3.

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

**Таблица 3.1.3. Основные характеристики взаимодействия фрагмента полиметилметакрилата с углеродными нанотрубками типов (8,8), (9,0) (7,1) и (10,5):  $R_{ад}$ , Å – расстояние адсорбции,  $E_{ад}$  – энергия адсорбции.**

Тип УНТ	Полиметилметакрилат	
	$R_{ад}$ , Å	$E_{ад}$ , 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

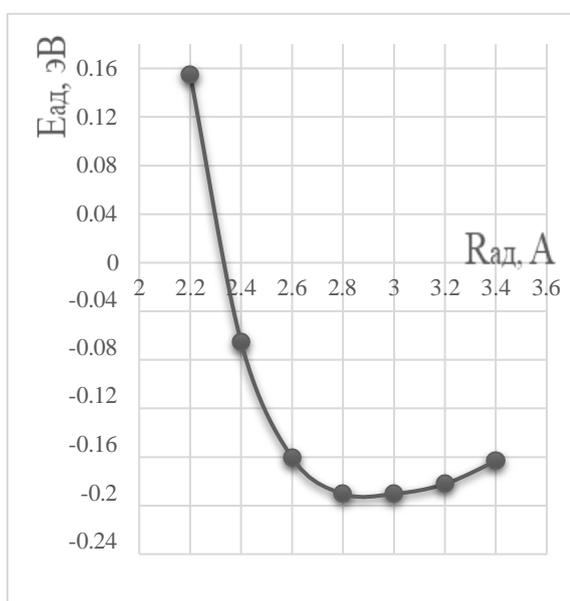


**Рис. 3.1.6. Профили поверхности потенциальной энергии процесса взаимодействия фрагмента полиметилметакрилата с УНТ типа (7,1) – кривая синего цвета; с УНТ типа (8,8) – кривая красного цвета; с УНТ типа (9,0) – кривая зеленого цвета; с УНТ типа (10,5) – кривая фиолетового цвета; с УНТ типа (8,4) – кривая голубого цвета**

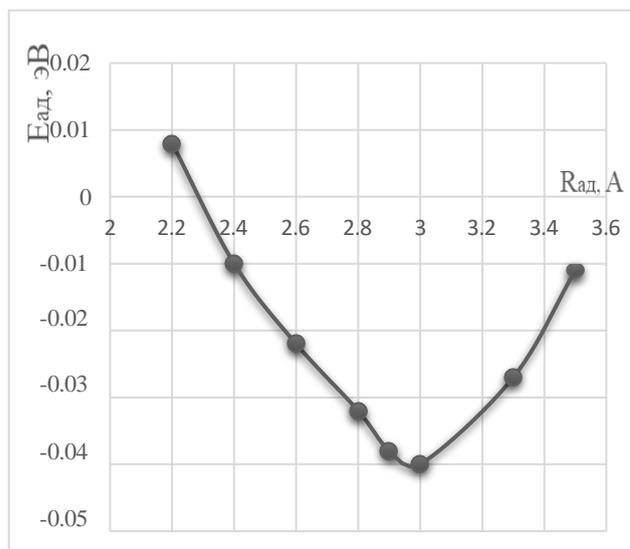
### **3.1.2 Теоретические исследования механизма взаимодействия полиметилметакрилата с одно- и двухслойными углеродными нанотрубками**

одно- и двухслойных углеродных нанотрубок и метилметакрилата (рис. 3.1.7 и 3.1.8).

Как видно из рисунков, каждая кривая имеет минимум, соответствующий взаимодействию на определённых расстояниях. Значения энергии обнаружили факт взаимодействия (адсорбции) мономера  $C_5H_8O_2$  с кластером УНТ: 1) значение энергии при взаимодействии мономера ММА и однослойной УНТ оказалось равным 0,190 эВ, расстояние адсорбции  $R_{ад} = 2,8 \text{ \AA}$ ; 2) значение энергии адсорбции при взаимодействии  $C_5H_8O_2$  и двухслойной УНТ составило 0,04 эВ на расстоянии  $R_{ад} = 3,0 \text{ \AA}$ .



**Рис. 3.1.7. Профиль поверхности потенциальной энергии процесса взаимодействия структурной единицы ММА и ОУНТ (9,9)**

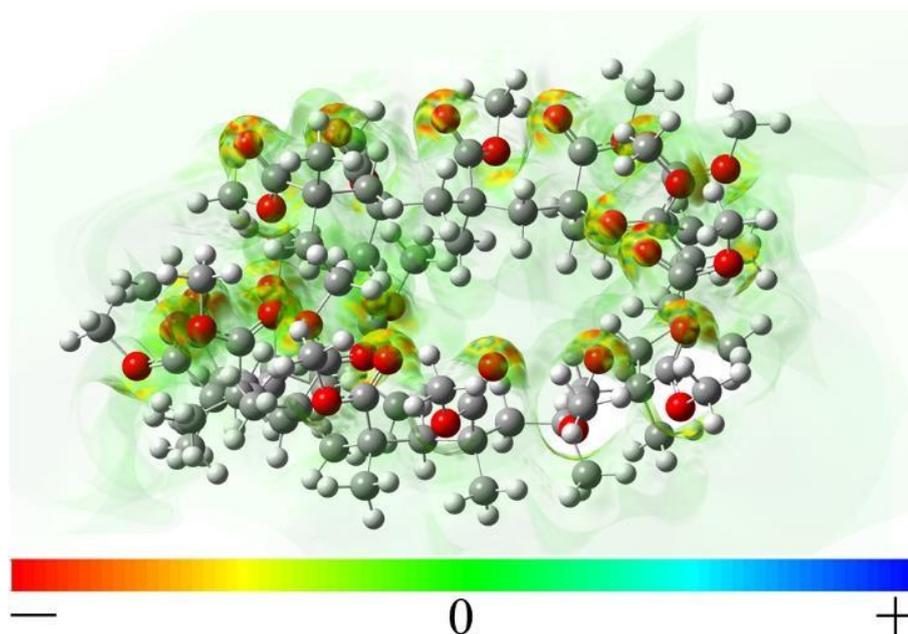


**Рис.3.1.8. Профиль поверхности потенциальной энергии процесса структурной единицы ММА и ДУНТ, состоящей из ОУНТ (9,9) и (6,6)**

Для доказательства возможности создания стабильного комплекса «Полимер-УНТ» были выполнены исследования адсорбционного взаимодействия полимерного материала, состоящего из нескольких структурных единиц, с нанотрубками. Для этого выбран фрагмент ПММА, который состоял из 15 структурных единиц мономера метилметакрилата -  $[C_5H_8O_2]_{15}$ . Геометрия фрагмента была оптимизирована.

Для возможности создания комплекса ПММА-УНТ важно правильно выбрать наиболее активный центр данного полимера, который способен обеспечить стабильную связь фрагмента с поверхностью нанотрубок. Как известно, электростатический потенциал имеет большое значение в изучении межмолекулярных электростатических взаимодействий, прогнозировании мест реакции, прогнозировании молекулярных свойств и т. д. Нами анализировались карты электростатического потенциала, а также распределение зарядов рассмотренных систем. В случае молекулярного моделирования электростатический потенциал на поверхности молекулы часто рассчитывается с учетом распределения электронной плотности, полученной из квантово-химических расчетов. Это позволяет

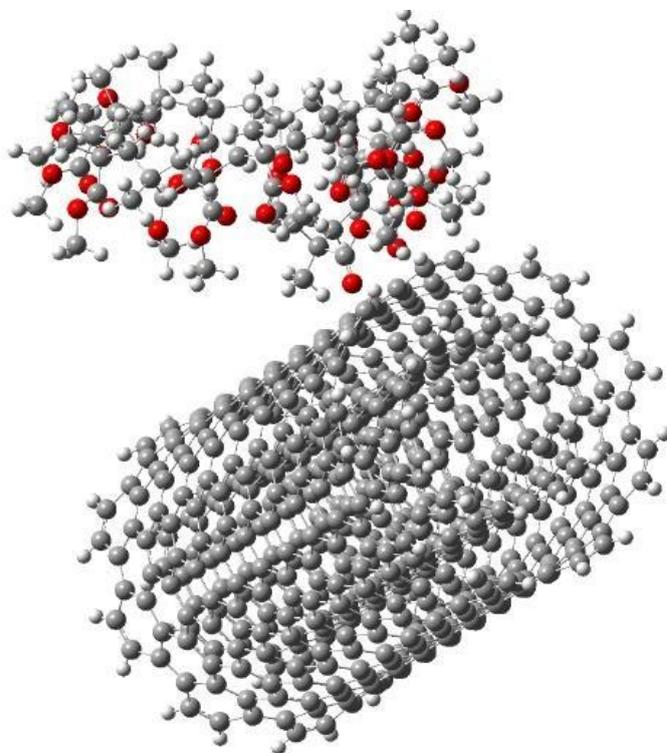
визуализировать электростатические свойства молекулы, что важно для предсказания взаимодействий с другими молекулами, растворимости, реакционной способности. На рисунке 3.1.9 представлена визуализация электростатического поля фрагмента ПММА  $[C_5H_8O_2]_{15}$  в виде цветовой кодировки: красный — отрицательный потенциал (высокая электронная плотность), синий — положительный. Видно, что вблизи атома кислорода сосредоточена высокая электронная плотность. Это подтверждает, что данный атом является реакционным центром ПММА.



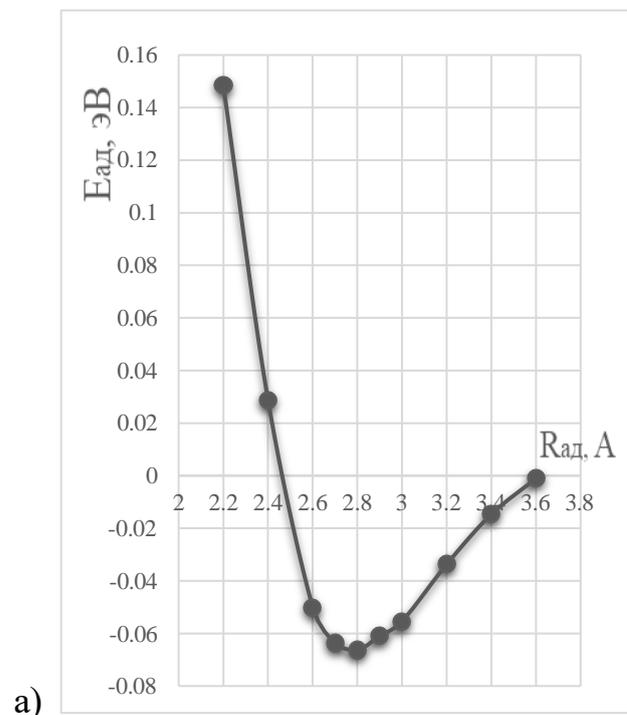
**Рис. 3.1.9. Карта электростатического потенциала фрагмента ПММА  $[C_5H_8O_2]_{15}$  в виде цветовой кодировки (красный — отрицательный потенциал - высокая электронная плотность)**

Процесс взаимодействия ПММА с УНТ моделировался пошаговым приближением фрагмента к выбранному атому углерода нанотрубки, расположенному в центре кластера, вдоль прямой, ориентированной на этот атом С и перпендикулярной к продольной оси УНТ. На рисунке 3.1.10 представлен пример приближения ПММА к двухслойной УНТ (ДУНТ).

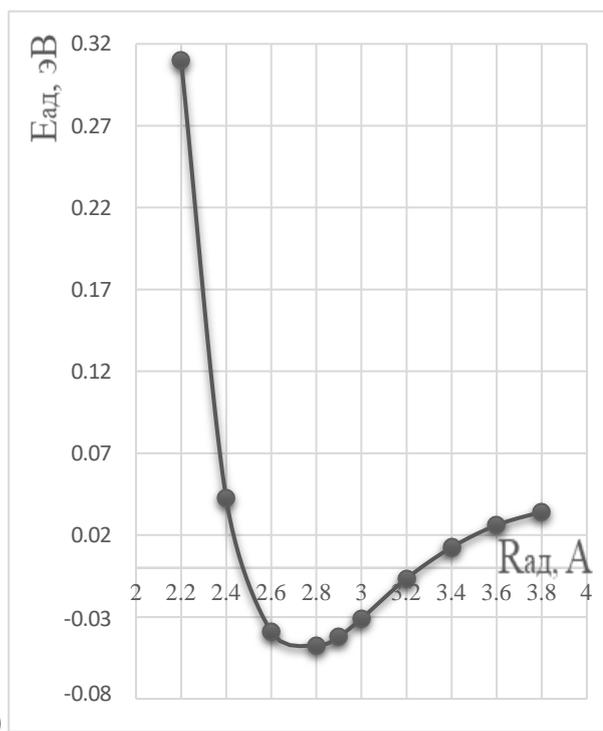
В результате выполненных расчетов были получены значения энергии систем на каждом шаге, позволившие построить кривые зависимости энергии взаимодействия от расстояния для систем « $[C_5H_8O_2]_{15}$  – ОУНТ» (Рис. 3.1.11а) и « $[C_5H_8O_2]_{15}$  – ДУНТ» (рис. 3.1.11б).



*Рис. 3.1.10. Модель взаимодействия фрагмента ПММА  $[C_5H_8O_2]_{15}$  и ДУНТ*



а)



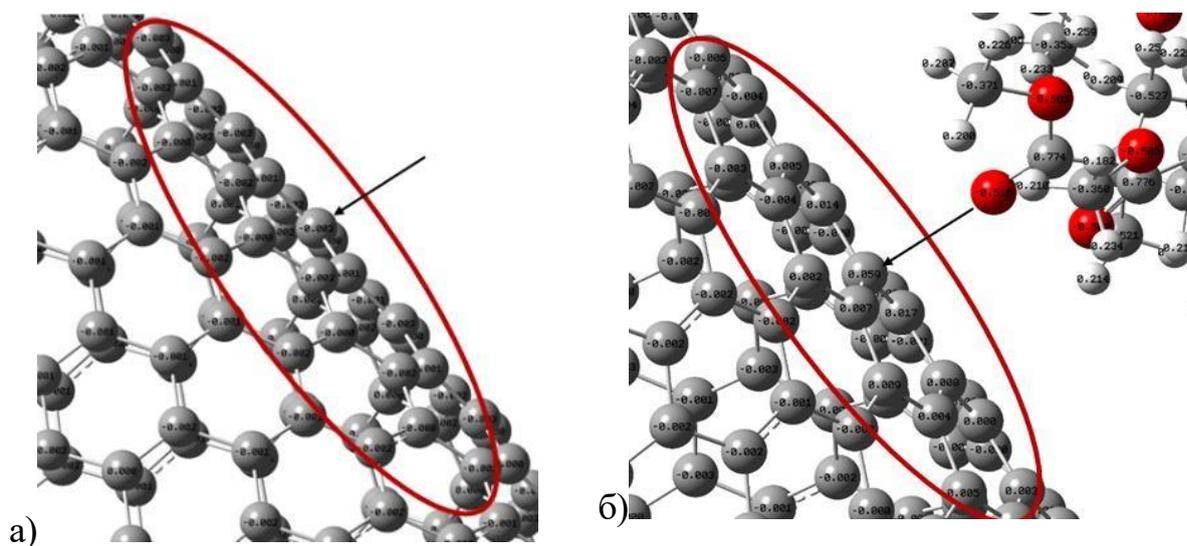
б)

**Рис. 3.1.11. Профили поверхности потенциальной энергии процесса взаимодействия в системах: а)  $[C_5H_8O_2]_{15}$  и ОУНТ; б)  $[C_5H_8O_2]_{15}$  и ДУНТ**

Значения энергии взаимодействия  $E_{ад}$  обнаружили факт физического взаимодействия (адсорбции) фрагмента полимера ПММА с кластером УНТ: 1) значение энергии при взаимодействии комплекса « $[C_5H_8O_2]_{15}$  – ОУНТ» с использованием активного центра атома кислорода оказалось равным 0,066

эВ, расстояние адсорбции  $R_{ад} = 2,8 \text{ \AA}$ ; 2) значение энергии при взаимодействии комплекса « $[C_5H_8O_2]_{15} - \text{ДУНТ}$ » с использованием активного центра атома кислорода оказалось равным  $0,047 \text{ эВ}$ , расстояние адсорбции  $R_{ад} = 2,8 \text{ \AA}$ .

Анализ карт электростатических потенциалов и зарядовых распределений в рассмотренных системах обнаружил перераспределения электронной плотности, при котором при взаимодействии углеродной нанотрубки с фрагментом ПММА на атомах углерода нанотрубки, находящихся вблизи области взаимодействия, преимущественно скапливается положительный заряд, а отрицательный – на атоме кислорода фрагмента полимера. Так, на рисунке 3.1.12 представлено распределение зарядов фрагмента УНТ (9,9): а) до взаимодействия, где заряд атомов углерода практически нулевой; б) при взаимодействии с фрагментом ПММА, где усредненный заряд атомов углерода в области взаимодействия равен  $0,06$ , а заряд на атоме кислорода (реакционный центр) равен  $-0,516$ . Полученные результаты подтверждают факт возникновения дополнительного кулоновского взаимодействия.



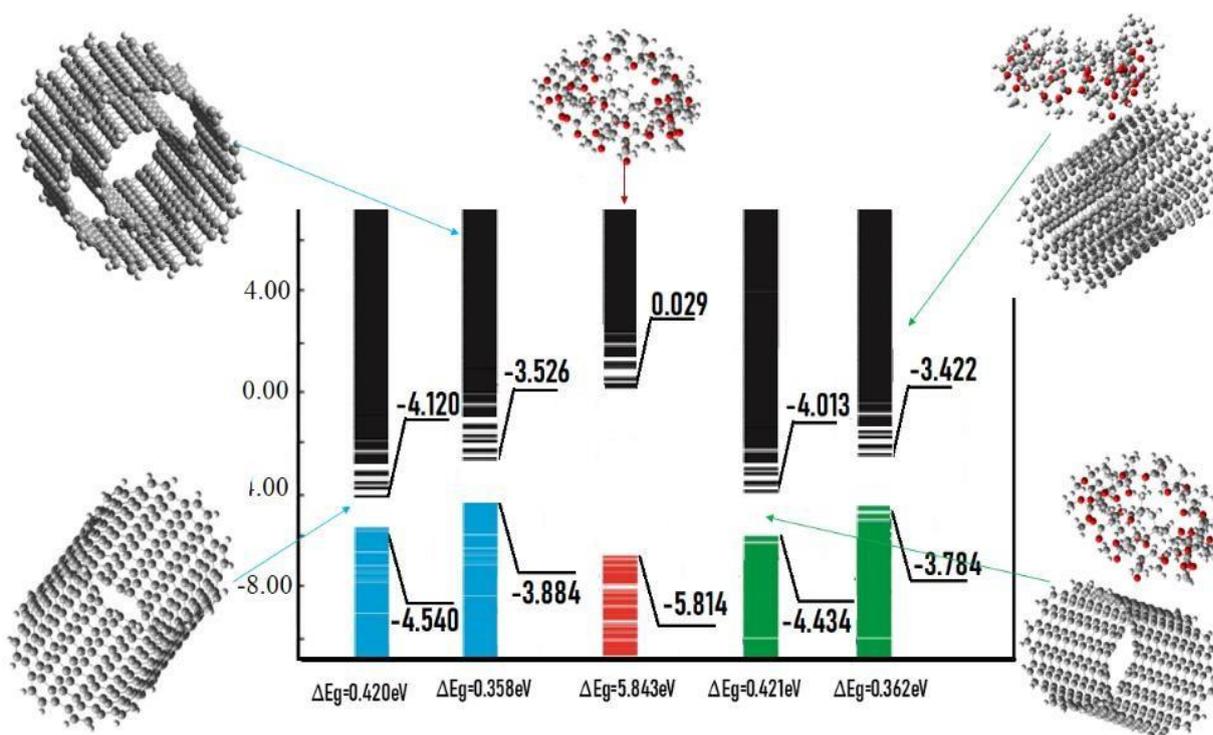
**Рис. 3.1.12. Зарядовое распределение на поверхности: а) изолированной УНТ; б) при взаимодействии с фрагментом ПММА; красные шары – атомы кислорода, серые – атомы углерода, белые – атомы водорода**

Итак, установленный факт реализации взаимодействия фрагмента полимера  $[C_5H_8O_2]_{15}$  с поверхностью одно- и двухслойных углеродных нанотрубок позволяет получить модельную структуру комплекса «ПММА - УНТ» и объясняет механизм образования композитного полимерного комплекса при реализации физического адсорбционного взаимодействия компонентов нанокompозита, сопровождающегося кулоновским взаимодействием. Во всех случаях возможно образование стабильных комплексов, однако в случае однослойных УНТ энергия адсорбции полиметилметакрилата на поверхности трубки по абсолютному значению ( $E_{ад} = 0,07$  эВ) выше, чем в случае двухслойной УНТ ( $E_{ад} = 0,05$  эВ). Это дает возможность говорить о том, что образование комплекса ПММА с однослойными углеродными нанотрубками энергетически более выгодно. Соответственно, использование ОУНТ более предпочтительно при создании композитов «ПММА – УНТ».

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

Нами выполнен анализ электронно-энергетического строения комплексов, образованных из одно-/двухслойных УНТ и фрагмента полиметилметакрилата  $[C_5H_8O_2]_{15}$  [192-193, 205]. Как известно, полимер ПММА является диэлектриком. Выполненные квантово-механические расчеты показали, что ширина запрещенной зоны, определяемая как разность энергий верхней заполненной  $E_{ВЗМО}$  и нижней вакантной  $E_{НВМО}$  молекулярных орбиталей, составила  $\Delta E_g = 5,84$  эВ. Анализ же ширины запрещенной зоны  $\Delta E_g$  смоделированной системы «ПММА - УНТ» обнаружил, что комплекс по типу проводимости представляет собой

полупроводник (величина  $\Delta E_g$  для комплексов из однослойных УНТ составила 0,421 эВ, из двухслойных - 0,362 эВ). Таким образом, введение УНТ в полимерную матрицу, являющуюся по типу проводимости диэлектриком, приводит к появлению полупроводящих свойств у моделируемого полимерного нанокompозита. Визуализация одноэлектронных уровней энергии кластеров полимера, УНТ и системы «ПММА - УНТ» представлена на рисунке 3.1.13. Анализ электронно-энергетического строения комплексов выявил, что рассматриваемые комплексы относятся к узкозонным полупроводникам.



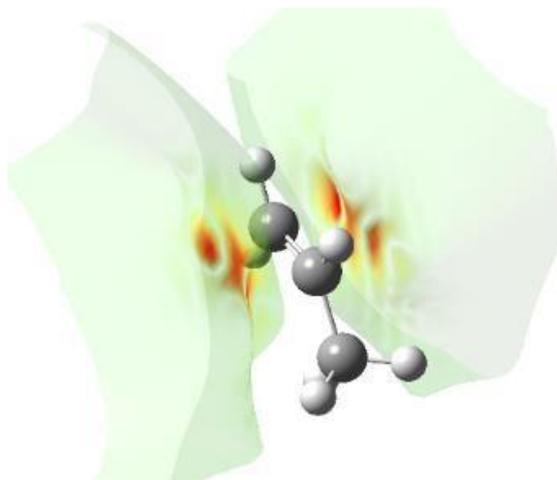
**Рис. 3.1.13. Визуализация одноэлектронных энергетических спектров кластеров однослойных УНТ, двухслойных УНТ, фрагмента ПММА и взаимодействующих систем «ОУНТ + ПММА» и «ДУНТ + ПММА», моделирующих структуру композитного полимерного материала**

Итак, полученные результаты позволяют прогнозировать возможность применения нанокompозитов на основе полиметилметакрилата, допированного углеродными нанотрубками, в качестве материала приборов микро- и наноэлектроники, обладающего полупроводниковыми свойствами. Так, материалы на основе ПММА, допированные углеродными нанотрубками, могут использоваться в качестве нанокompозитных материалов для производства энергии в солнечных батареях, микроэлектронике, оптических материалах, в инженерной фотоэлектронной промышленности на основе полимерных материалов.

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

#### **3.2.1 Процесс адсорбции структурной единицы полипропилена на поверхности однослойных углеродных нанотрубок**

Нами рассмотрен процесс адсорбции структурной единицы полипропилена – мономера пропилена – на поверхности однослойных углеродных нанотрубок различных типов [189-190, 195]. Проведены теоретические исследования адсорбционной активности пропилена в отношении углеродных нанотрубок (6,0), (7,1), (6,6), используемых для модификации полипропилена (ПП) и создания нового композиционного полимерного материала. Выбор таких УНТ обусловлен тем, что они относятся к разным типам хиральности и, как следствие, имеют различные физические свойства. Изучением распределения электростатического потенциала и анализом естественных связывающих орбиталей (NBO) выявлены активные центры пропилена, ответственные за межмолекулярное взаимодействие (рис. 3.2.1). В молекуле полипропилена таким активным центром оказался атом водорода.



***Рис. 3.2.1. Карта электростатического потенциала мономера пропилен в виде цветовой кодировки: красный цвет (отрицательный потенциал) указывает на высокую электронную плотность***

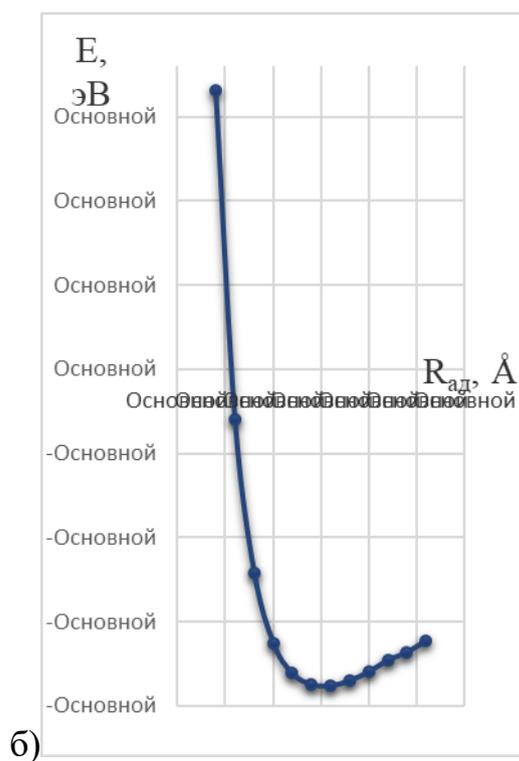
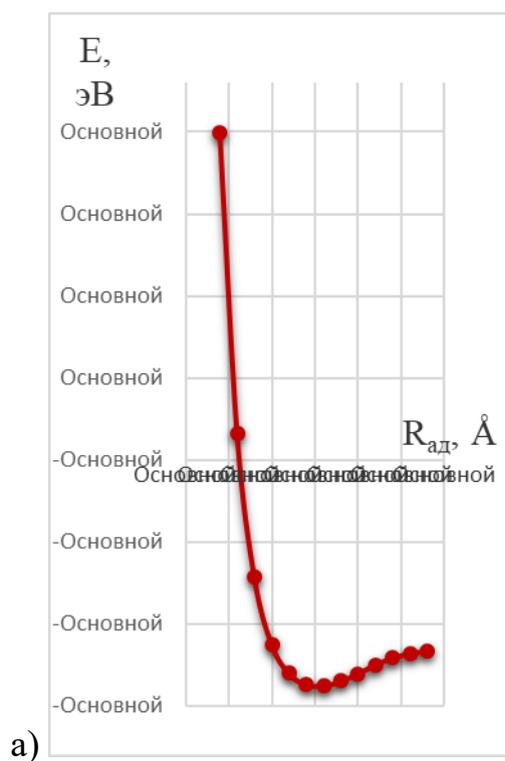
Моделирование процесса адсорбции осуществлялось посредством пошагового приближения пропилена к внешней поверхности УНТ вдоль нормали, проведенной к атому углерода, находящемуся в центре кластера. Геометрия системы оптимизировалась на каждом шаге. Выбор места адсорбции в центре молекулярного кластера позволяет избежать влияния краевых псевдоатомов, замыкающих границы кластера, на процесс взаимодействия.

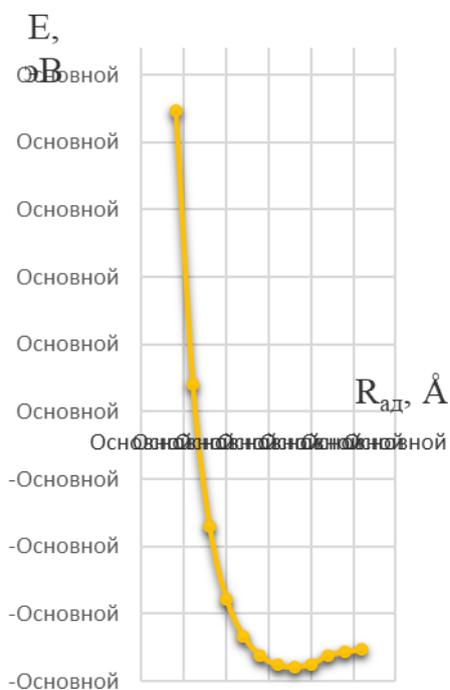
На рисунке 3.2.2 представлены профили потенциальной энергии взаимодействия углеродных нанотрубок (6,0), (6,6) и (7,1) с пропиленом (структурной единицей полимера полипропилен), анализ которых установил: 1) во всех рассматриваемых случаях наблюдается минимум энергии в отрицательной области, что подтверждает реализацию адсорбционного взаимодействия пропилена с углеродными кластерами рассматриваемых типов нанотрубок (табл. 3.2.1); 2) взаимодействие, осуществляемое на расстоянии 3,1 - 3,3 Å между УНТ и мономером полипропилена, соответствует случаю физической адсорбции.

***Таблица 3.2.1. Основные характеристики взаимодействия мономера***

**III с УНТ типов (6,0), (6,6), (7,1)**

Хиральность и размер нанотрубки	Расстояние адсорбции $R_{ад}$ , Å	Энергия адсорбции $E_{ад}$ , эВ
«zig-zag» (6,0)	3,1	-0,15
«arm-chair» (6,6)	3,1	-0,19
«chiral» (7,1)	3,3	-0,38





В)

**Рис. 3.2.2. Профили поверхности потенциальной энергии взаимодействия УНТ с пропиленом для нанотрубок типа: а) (6, 0); б) (6,6); в) (7,1)**

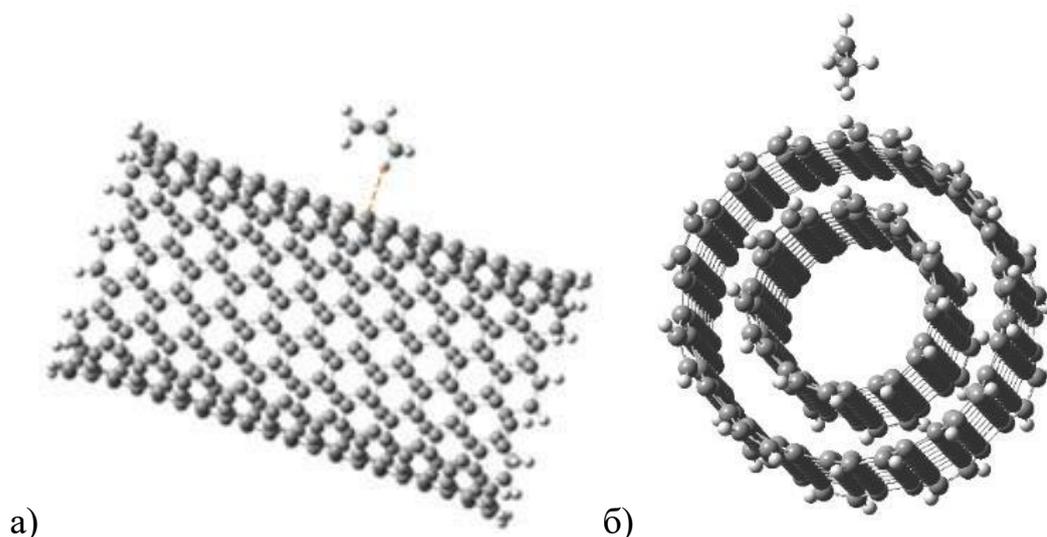
Полученные результаты взаимодействия структурной единицы полипропилена с поверхностью хиральных и ахиральных однослойных углеродных нанотрубок объясняет механизм создания стабильного комплекса композитного полимерного материала «ПП - ОУНТ» за счет адсорбции мономера ПП на поверхности УНТ.

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

Далее было изучено взаимодействие и проанализированы энергетические характеристики процессов адсорбции одного мономерного звена ( $C_3H_6$ ) полипропилена, а также фрагмента ПП  $(-C_3H_6-)_{15}$ , состоящего из 15-ти структурных единиц, на поверхности однослойных УНТ ахирального

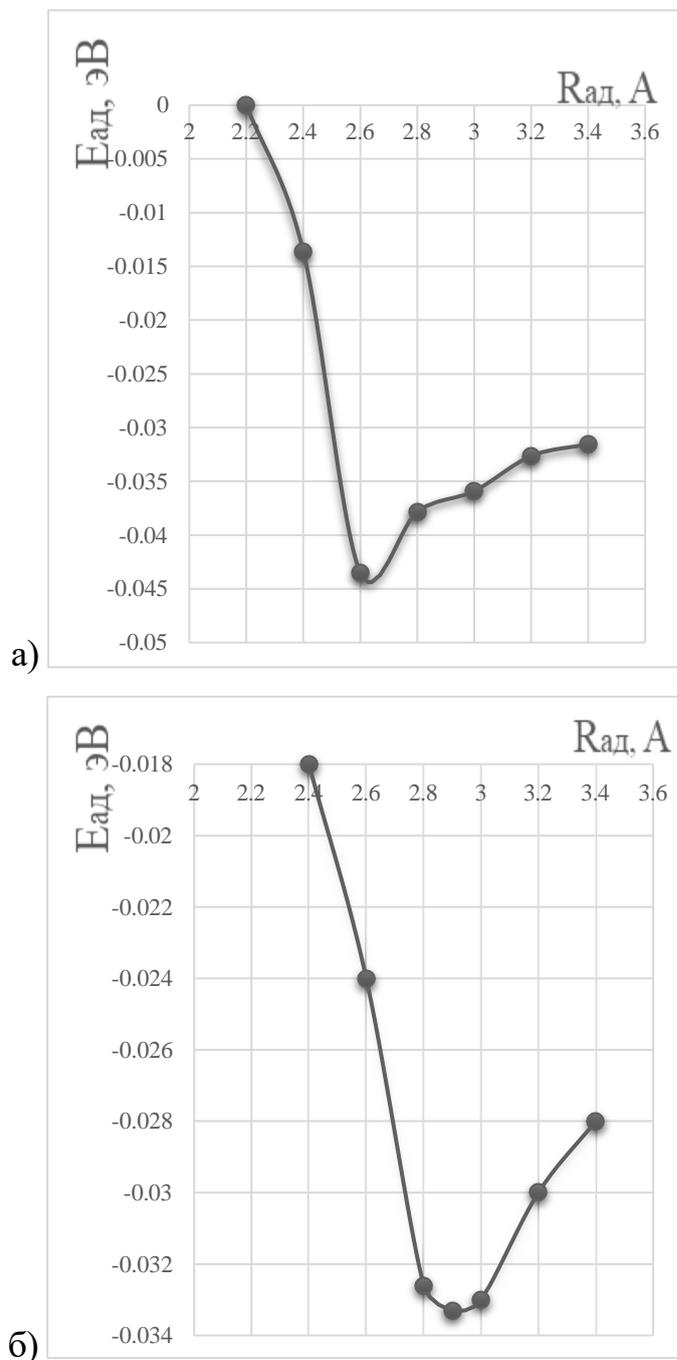
вида «arm-chair» (9,9) и двухслойных УНТ ахирального вида «arm-chair» с индексами хиральности (6,6) у внутренней нанотрубки и (9,9) у внешней. Условия выбора кластера описаны в п. 3.1.2. Как и в предыдущем исследовании, в мономере полипропилена активным центром был выбран атом водорода. На рисунке 3.2.3 представлены модели взаимодействующих компонентов (пропилена и углеродных нанотрубок) [195, 200].

В результате выполненных расчетов были получены значения энергии систем на каждом шаге, позволившие построить кривые зависимости энергии взаимодействия от расстояния между выбранным мономером и УНТ (рис. 3.2.4).



**Рис. 3.2.3. Модели вариантов ориентации мономера относительно УНТ, которые рассматриваются в исследовании, на примере: а) однослойной УНТ; б) двухслойной УНТ**

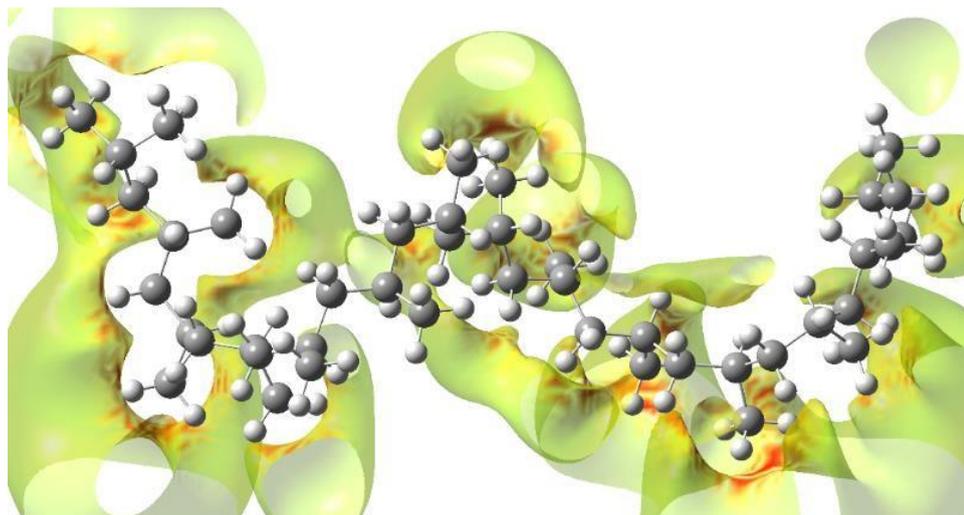
Установлено, что каждая кривая имеет минимум, соответствующий взаимодействию на определённых расстояниях. Значения  $E_{ад}$  обнаружили факт взаимодействия (адсорбции) мономера  $C_3H_6$  с кластером УНТ: 1) значение энергии при взаимодействии  $C_3H_6$  и однослойной УНТ оказалось равным 1,60 мэВ,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



**Рис. 3.2.4. Профили поверхности потенциальной энергии процесса взаимодействия между структурной единицей ПП и углеродными нанотрубками: а) ОУНТ (9,9); б) ДУНТ**

Таким образом, полученные расстояния адсорбции позволяют утверждать, что при взаимодействии мономера пропилена с однослойной УНТ и с двухслойной трубкой реализуется физическая адсорбция мономера.

Далее нами выполнены DFT-расчеты процессов взаимодействия одно- и двухслойных углеродных нанотрубок, обладающих адсорбционной активностью при взаимодействии со структурным составляющим (мономером) полиметилметакрилата, с фрагментом полиметилметакрилата  $[-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-]_n$ , состоящего из 15 структурных единиц ( $n = 15$ ). Моделирование процесса адсорбции фрагмента полипропилена производилось по принципу, описанному ранее. Также проведен анализ электростатического потенциала для фрагмента ПП (рис. 3.2.5), подтвердивший правильность выбора активного центра полипропилена – атома водорода, находящегося в середине рассматриваемого фрагмента. В результате моделирования были построены кривые зависимости энергии взаимодействия фрагмента от расстояния до атома углерода на поверхности УНТ (рис. 3.2.6).

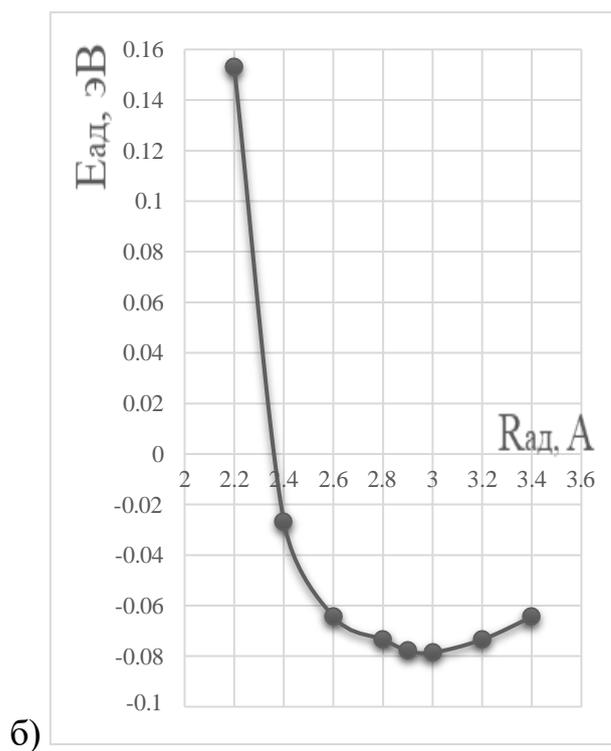
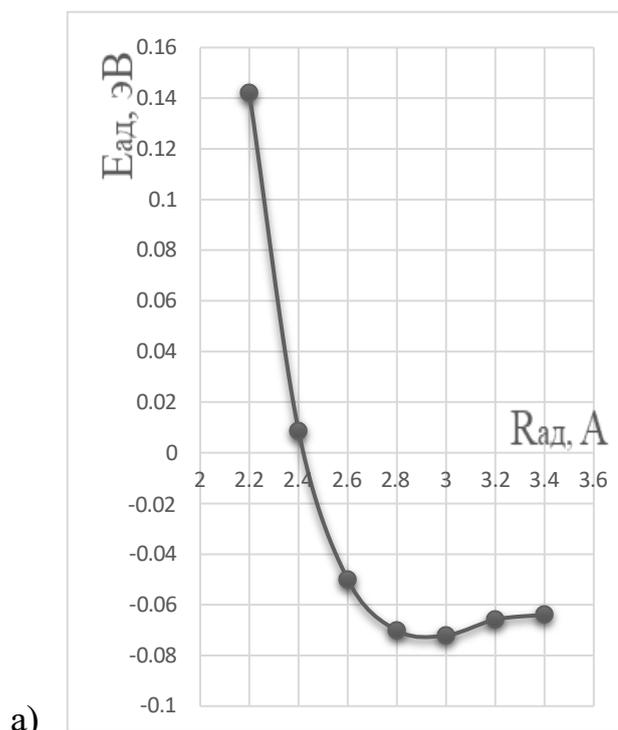


**Рис. 3.2.5. Карта электростатического потенциала фрагмента полипропилена  $[\text{C}_3\text{H}_6]_{15}$  в виде цветовой кодировки (красный — отрицательный потенциал - высокая электронная плотность)**

Значения  $E_{\text{ад}}$  обнаружили факт физического взаимодействия фрагмента  $(-\text{C}_3\text{H}_6-)_{15}$  с кластером УНТ (табл. 3.2.2) для обоих видов нанотрубок:

1) значение энергии при взаимодействии  $\text{C}_3\text{H}_6$  и однослойной УНТ оказалось равным 7,21 мэВ, расстояние адсорбции  $R_{\text{ад}} = 3,0 \text{ \AA}$ ;

2) значение энергии адсорбции при взаимодействии  $C_3H_6$  и двухслойной УНТ составило 7,86 мэВ на расстоянии  $R_{ад} = 3,0 \text{ \AA}$ .



**Рис. 3.2.6. Профили поверхности потенциальной энергии процесса взаимодействия фрагмента ПП ( $-C_3H_6-$ )<sub>15</sub> с: а) ОУНТ (9,9); б) ДУНТ**

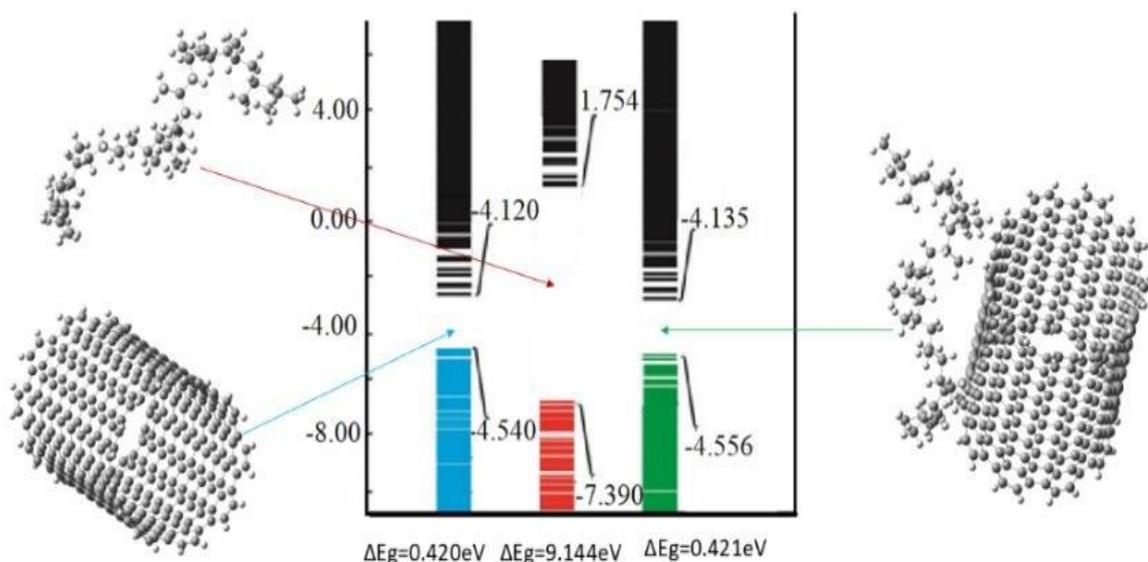
**Таблица 3.2.2. Основные характеристики взаимодействия мономера  $C_3H_6$  и фрагмента ПП  $(-C_3H_6-)_{15}$ , где  $R_{ад}$  – расстояние адсорбции,  $E_{ад}$  – энергия адсорбции**

Тип УНТ	$C_3H_6$		$(-C_3H_6-)_{15}$	
	$R_{ад}, \text{Å}$	$E_{ад}, \text{мэВ}$	$R_{ад}, \text{Å}$	$E_{ад}, \text{мэВ}$
ОУНТ	2,6	1,6	3,0	7,21
ДУНТ	2,9	3,33	3,0	7,86

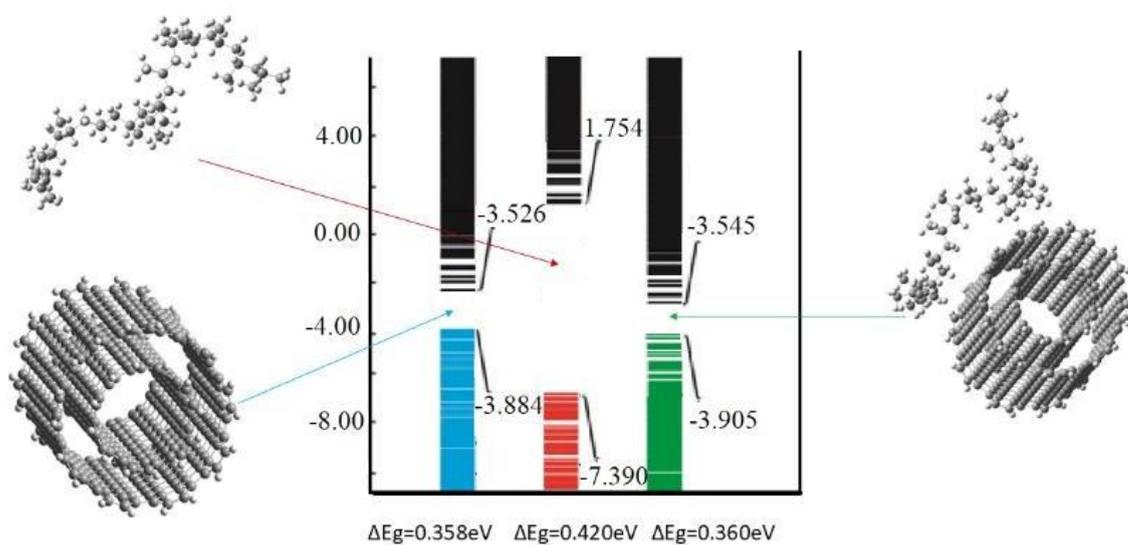
Итак, установленный факт взаимодействия структурной единицы полимера ПП с поверхностью ахиральных одно- и двухслойных углеродных нанотрубок позволяют прогнозировать возможность создания стабильных комплексов композитного полимерного материала на основе полипропилена, армированного нанотрубками. При этом значение энергии адсорбции принципиально не зависит от слойности УНТ.

### **3.2.3 Особенности электронно-энергетического строения комплексов, образованных из одно-/двухслойных УНТ и фрагмента полипропилена $[C_3H_6]_{15}$**

Выполнен анализ электронно-энергетического строения комплексов, образованных одно- и двухслойными углеродными нанотрубками и фрагментом полипропилена  $[-CH_2CH(CH_3)-]_n$ , содержащего 15 структурных единиц [200]. Анализ ширины запрещенной зоны  $\Delta E_g$  комплексов, определяемой как разность энергий верхней заполненной и нижней вакантной молекулярных орбиталей, обнаружил, что система по типу проводимости представляет собой полупроводник (величина  $\Delta E_g$  для комплексов из однослойных УНТ составила 0,421 эВ, из двухслойных - 0,360 эВ). Результаты исследования  $\Delta E_g$  представлены на рисунках 3.2.7 и 3.2.8.



**Рис. 3.2.7. Визуализация одноэлектронных энергетических спектров кластеров однослойных УНТ, фрагмента ПП и взаимодействующих ПП+УНТ, моделирующих структуру композитного полимерного материала**



**Рис. 3.2.8. Визуализация одноэлектронных энергетических спектров кластеров двухслойных УНТ, фрагмента ПП, и взаимодействующих ПП+ДУНТ, моделирующих структуру композитного полимерного материала**

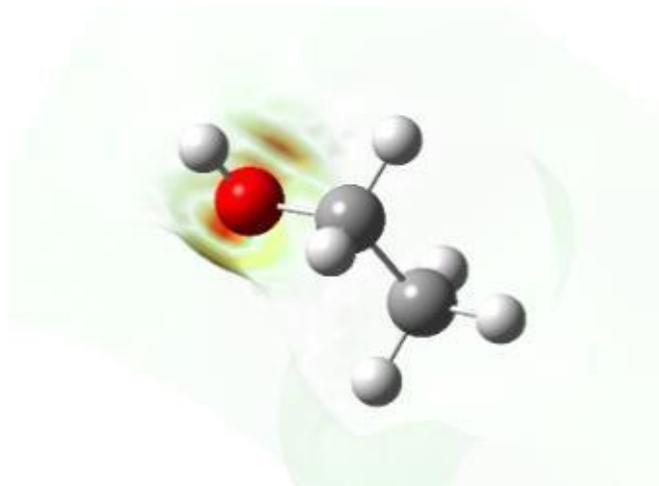
Таким образом, введение рассматриваемых нанотрубок в полимерную матрицу полипропилена, являющуюся по типу проводимости диэлектриком, приводит к появлению полупроводящих свойств у полученного полимерного нанокompозита.

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

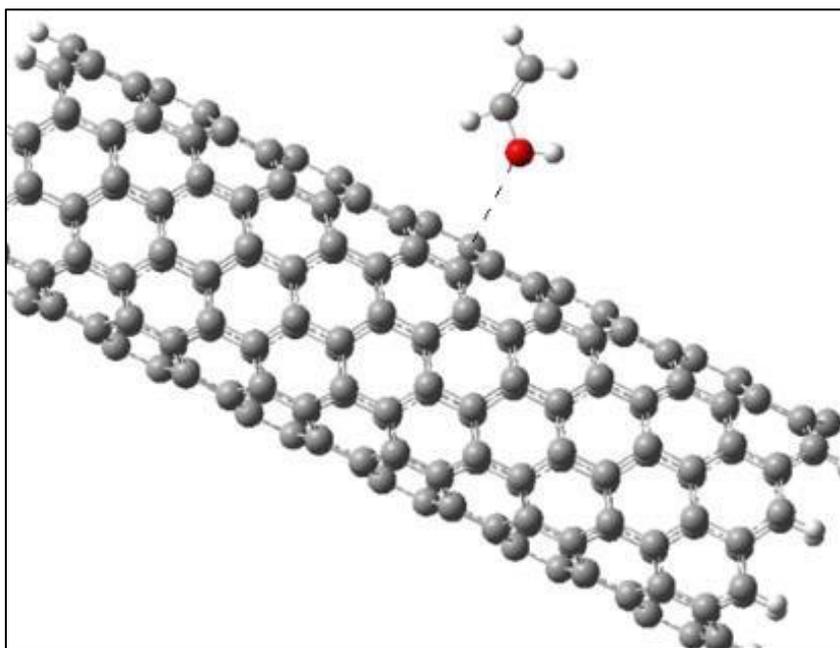
#### **3.3.1 Процесс адсорбции структурной единицы винилового спирта на поверхности однослойных углеродных нанотрубок разного типа**

Были выполнены теоретические исследования взаимодействия структурной единицы поливинилового спирта  $C_2H_4O$  с однослойными углеродными нанотрубками различных типов и диаметров [194, 197-198]. Как известно, многие изоляционные полимеры и полимерные нанокompозиты являются биосовместимыми материалами, подходящими для инженерии костной ткани и применения в электронике. Сообщалось, что повышение проводимости таких изоляционных полимерных каркасов улучшает их биосовместимость [6]. Имеется ряд работ, где экспериментально изучены биоразлагаемость, противомикробная активность и свойства гидрогелей из ПВС. Однако низкие механические и изоляционные свойства, а также высокая растворимость в воде ограничивают применение ПВС. Поэтому для улучшения механических и электрических свойств необходимо добавлять подходящий проводящий армирующий материал. В нашем случае в качестве такого материала рассмотрены углеродные нанотрубки. В структуре ПВС определен наиболее активный центр, который способен обеспечить стабильную связь мономера с поверхностью УНТ. Анализ электростатического поля показал высокое распределение электронной

плотности на атоме кислорода, подтверждая, что данный атом может выступать в качестве активного реакционного центра (рис. 3.3.1).



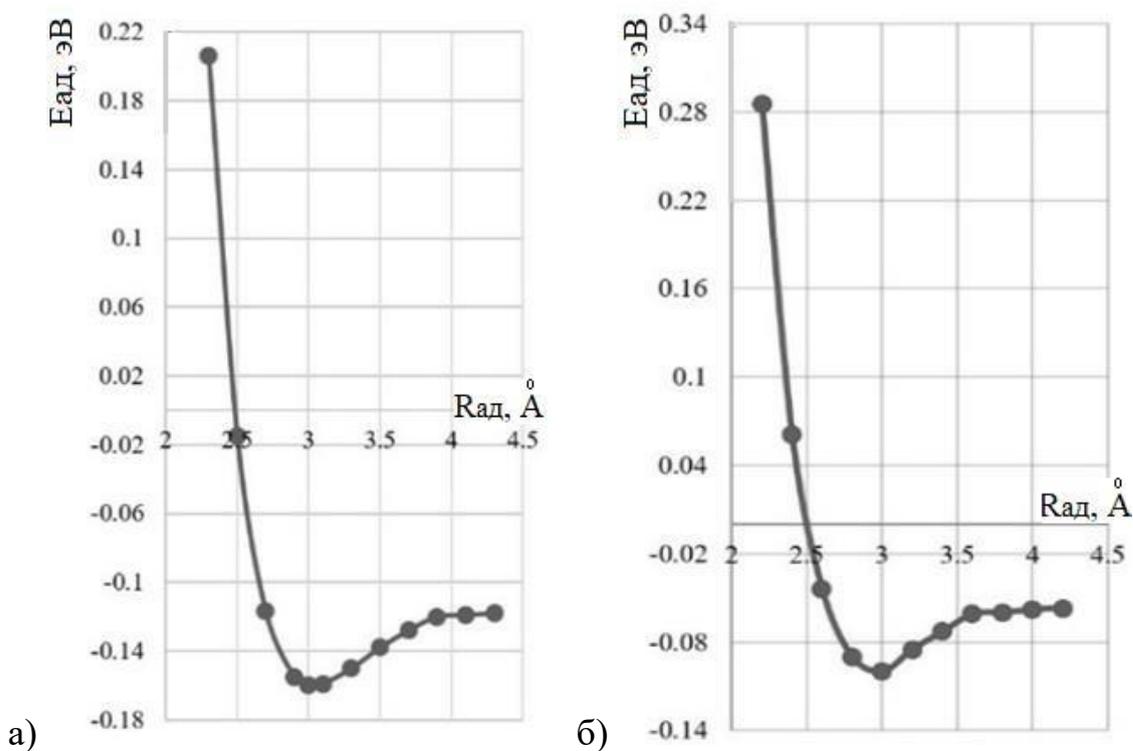
*Рис. 3.3.1. Карта электростатического потенциала мономера поливинилового спирта в виде цветовой кодировки (красный — отрицательный потенциал - высокая электронная плотность)*



*Рис. 3.3.2. Модель взаимодействия мономера ПВС с УНТ (9,0)*

Процесс адсорбционного взаимодействия моделировался аналогично предыдущим исследованиям: мономер ПВС пошагово приближался к поверхности УНТ, ориентируясь атомом кислорода на атом углерода

поверхности трубки (рис. 3.3.2). Анализ полученных результатов моделирования позволил определить значения  $E_{ад}$  и зафиксировать факт физического взаимодействия (адсорбции) мономера  $C_2H_4O$  (с использованием активного центра атома кислорода) с УНТ (табл. 3.3.1): 1) для УНТ типа (6,6) энергия адсорбции  $E_{ад}$  оказалась равной 0,16 эВ, расстояние адсорбции  $R_{ад} = 3,0 \text{ \AA}$ ; 2) для УНТ типа (9,0)  $E_{ад}$  равно 0,1 эВ, расстояние адсорбции  $R_{ад} = 3,0 \text{ \AA}$ . На рисунке 3.3.3 представлены энергетические кривые взаимодействия структурной единицы ПВС с УНТ (6,6) и (9,0).



**Рис. 3.3.3. Профили поверхности потенциальной энергии процесса взаимодействия структурной единицы поливинилового спирта: а) с УНТ типа (6,6); б) с УНТ типа (9,0)**

**Таблица 3.3.1. Основные характеристики взаимодействия мономера ПВС с ОУНТ типов (9,0) и (6,6).**

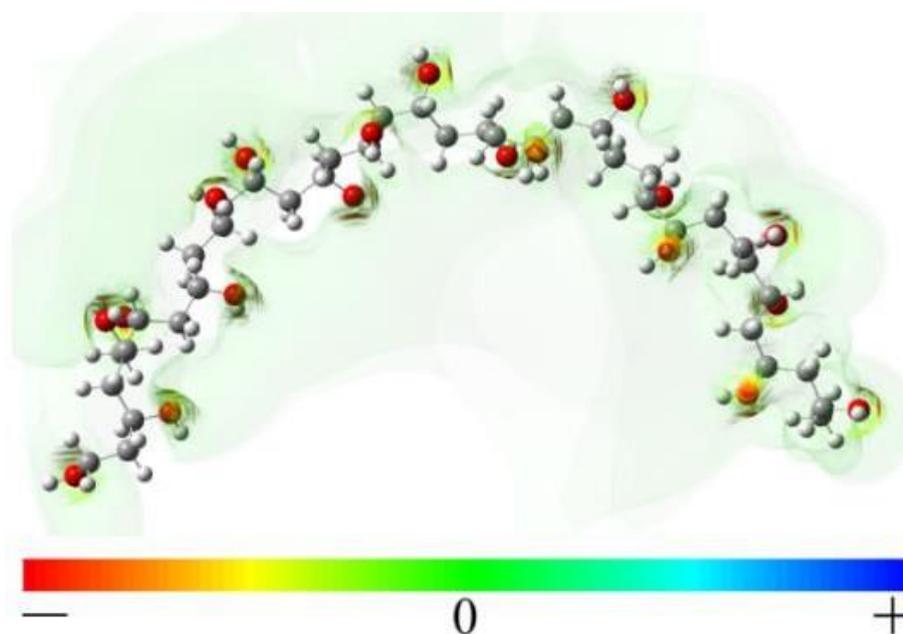
УНТ	Диаметр УНТ $D, \text{Å}$	Расстояние адсорбции, $R_{\text{ад}}, \text{Å}$	Энергия адсорбции, $E_{\text{ад}}, \text{эВ}$
(6,6)	7,05	3,0	0,16
(9,0)	8,14	3,0	0,10

Итак, установленный факт взаимодействия структурной единицы полимера ПВС с поверхностью ахиральных однослойных углеродных нанотрубок типа «arm-chair» и «zig-zag» объясняет механизм создания композитного полимерного материала на основе поливинилового спирта, армированного нанотрубками, при адсорбционном взаимодействии полимера с УНТ, приводящем к созданию стабильных комплексов.

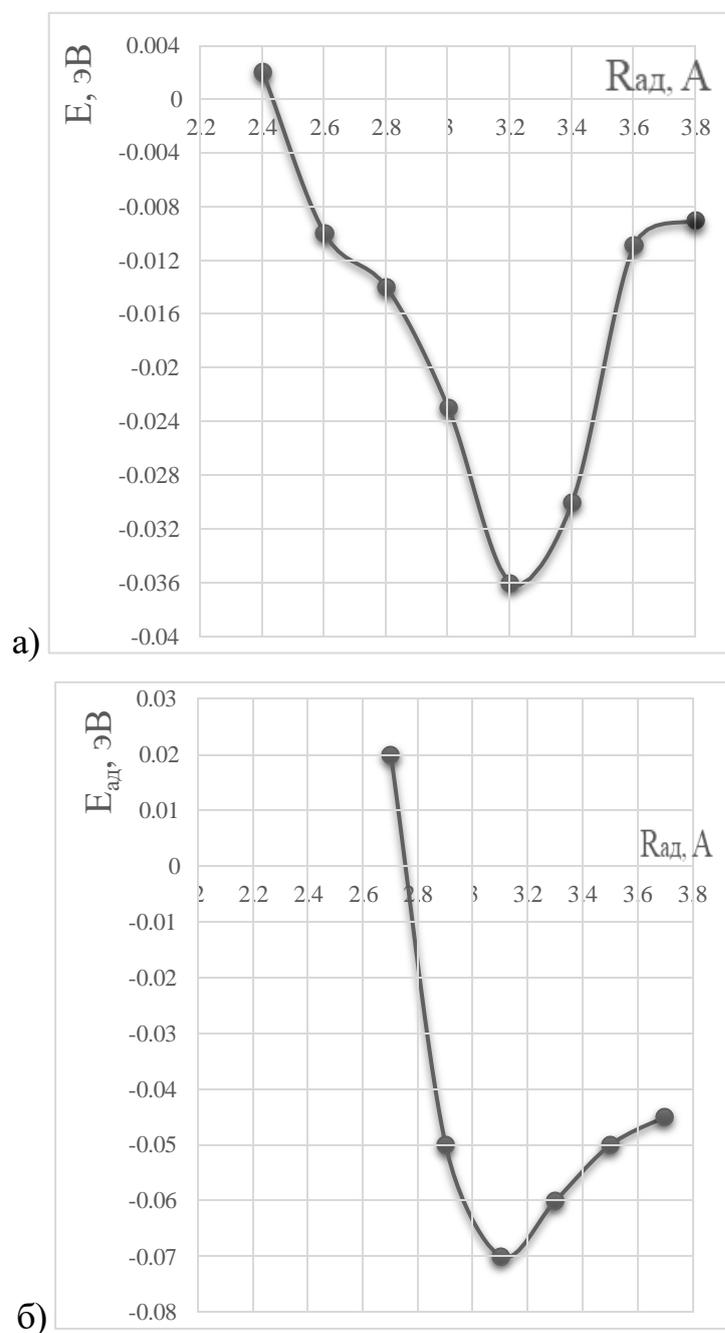
Как отмечалось ранее, важно знать, как происходит процесс взаимодействия углеродных нанотрубок с фрагментом полимера, содержащим несколько структурных единиц поливинилового спирта. С этой целью, основываясь на результатах выполненных теоретических исследований, представленных выше, нами были выполнены DFT-расчеты процессов взаимодействия однослойных углеродных нанотрубок (6,6) и (9,0) с фрагментом полимера  $[-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-]_n$ , где  $n$  - число структурных единиц. В нашем случае было выбрано  $n = 15$ . Для моделирования процесса адсорбционного взаимодействия в качестве активного центра в структуре полимерного соединения был выбран атом кислорода. Выбор активного центра обусловлен полученными ранее результатами по изучению адсорбции мономера ПВС на поверхности УНТ, которые подтверждены также анализом карты электростатического распределения для фрагмента ПВС. На рисунке 3.3.4 представлена визуализация электростатического поля в виде цветовой кодировки: красный — отрицательный потенциал (высокая электронная

плотность), синий — положительный. Видно, что вблизи атома кислорода сосредоточена высокая электронная плотность, что свидетельствует о высоком распределении электронной плотности на атоме кислорода, подтверждая, что данный атом является реакционным центром.

Процесс взаимодействия также моделировался пошаговым приближением фрагмента ПВС к атому углерода поверхности нанотрубок выбранных типов с шагом  $0,1 \text{ \AA}$ . Для моделирования нанотрубок была использована модель молекулярного кластера. Атом углерода, к которому приближался фрагмент  $[-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-]_{15}$ , находился примерно в середине кластера, что позволило избежать краевых эффектов. В результате выполненных расчетов были построены энергетические кривые процесса взаимодействия фрагмента поливинилового спирта с УНТ (рис. 3.3.5). Значение энергии адсорбции при взаимодействии ПВС с УНТ (6,6) составило  $0,04 \text{ эВ}$ , расстояние адсорбции  $R_{\text{ад}} = 3,1 \text{ \AA}$ , с УНТ (9,0) -  $0,07 \text{ эВ}$  на расстоянии  $R_{\text{ад}} = 3,1 \text{ \AA}$ . Расстояния взаимодействия характерны для физической адсорбции.



**Рис. 3.3.4. Карта электростатического потенциала фрагмента ПВС  $[\text{C}_3\text{H}_4\text{O}]_{15}$  в виде цветовой кодировки (красный — отрицательный потенциал - высокая электронная плотность)**



**Рис. 3.3.5. Профили поверхности потенциальной энергии процесса взаимодействия фрагмента ПВС: а) с УНТ типа (6,6); б) с УНТ типа (9,0)**

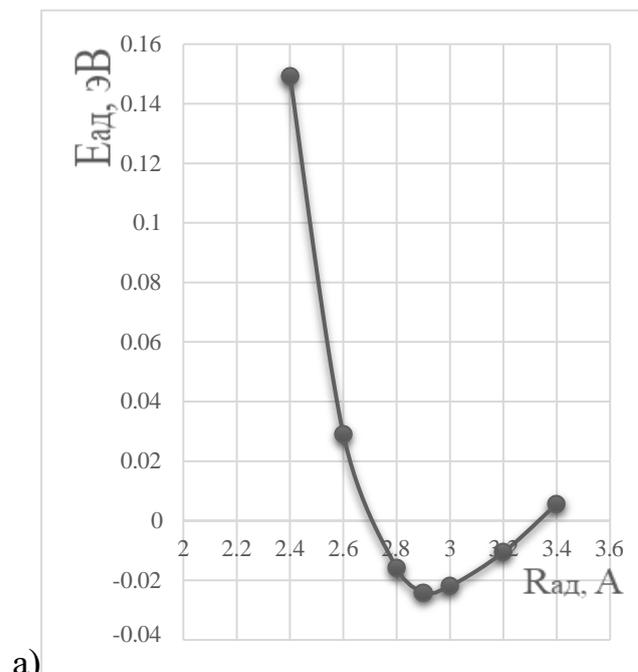
Полученные результаты свидетельствуют о том, что выбранные углеродные нанотрубки могут образовывать комплексы с фрагментом ПВС,

содержащим несколько структурных единиц, при этом образующиеся комплексы стабильны.

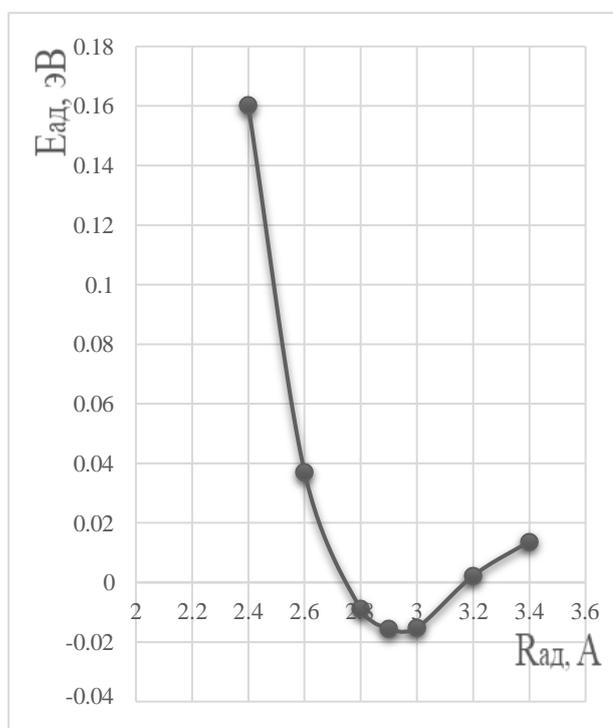
### **3.3.2 Исследования взаимодействия поливинилового спирта с углеродными нанотрубками разной слоистости**

Проведены теоретические исследования взаимодействия поливинилового спирта (ПВС) с углеродными нанотрубками разной слоистости. Рассмотрены однослойные углеродные нанотрубки типа (9,9) и двухслойные углеродные нанотрубки, состоящие из двух коаксиальных нанотрубок типов (6,6) и (9,9) [194,200].

Первоначально исследовано взаимодействие одной структурной единицы полимера поливинилового спирта. Механизм создания модели идентичен механизму, описанному ранее для ПММА и ПП. На рисунке 3.3.6 представлены энергетические кривые, описывающие процесс адсорбционного взаимодействия мономера с однослойной УНТ типа (9,9) и двухслойной УНТ с внутренней трубкой типа (6,6) и внешней – типа (9,9). Анализ кривых установил, что взаимодействие структурной единицы полимера ПВС с одно- и двухслойными УНТ энергетически выгодно: значение энергии адсорбции мономера с однослойной УНТ составило 0,024 эВ, что соответствует случаю физической адсорбции.



а)

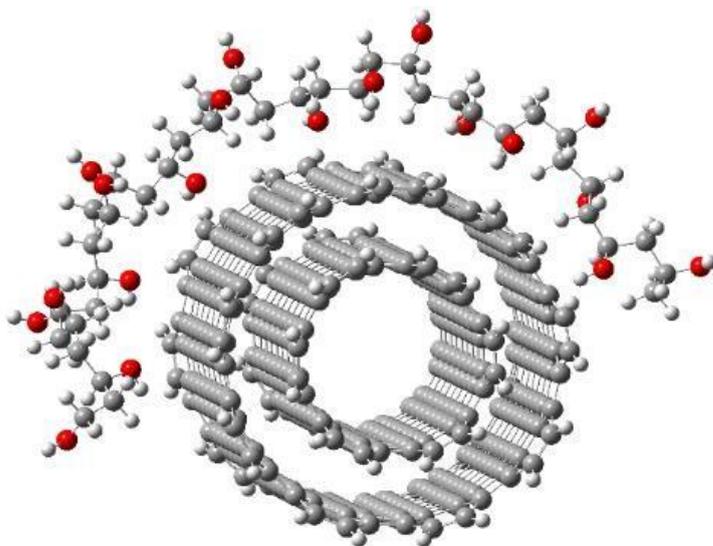


б)

**Рис. 3.3.6. Профили поверхности потенциальной энергии процесса взаимодействия структурной единицы полимера поливинилового спирта с: а) однослойной УНТ; б) двухслойной УНТ**

Далее в структуре фрагмента полимера поливинилового спирта, состоящего из 18 структурных единиц ( $[C_2H_4O]_n$ , где  $n=18$ ), основываясь на предыдущем исследовании анализа карты электростатического потенциала, в

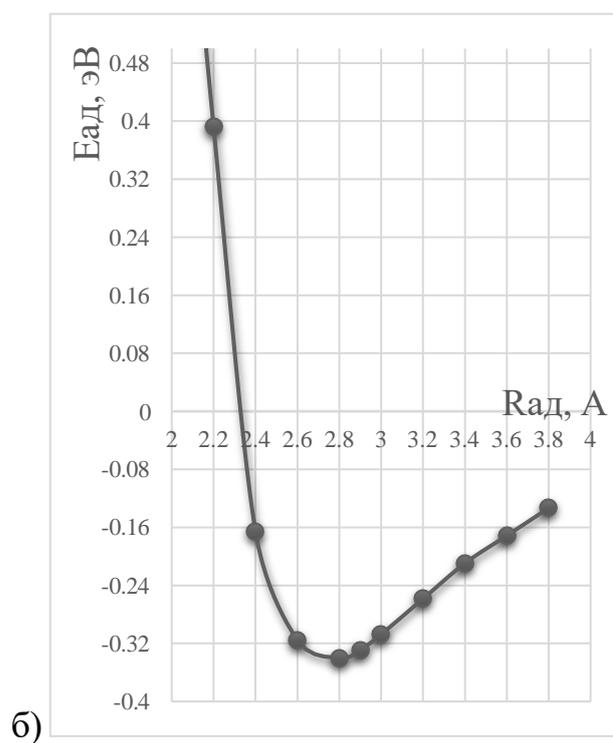
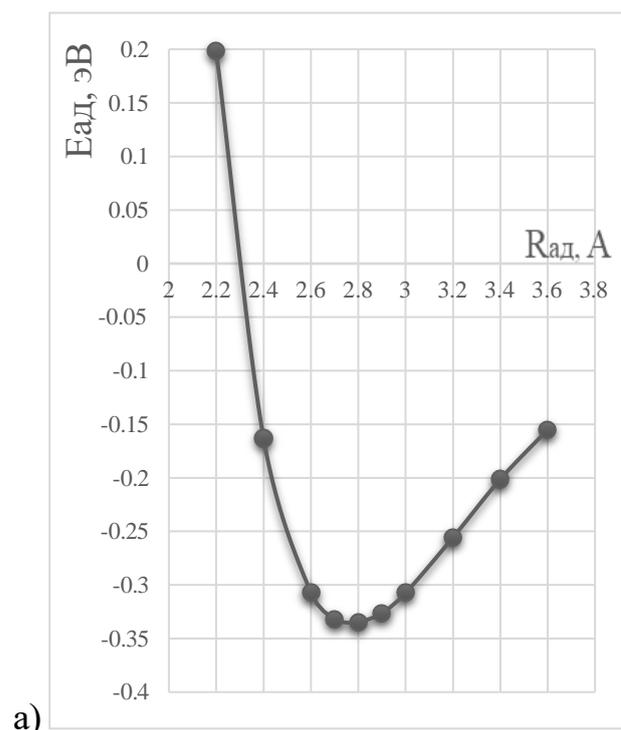
качестве наиболее активного центра, способного обеспечить стабильную связь исследуемого фрагмента с поверхностью нанотрубок, был выбран атом кислорода. Процесс взаимодействия фрагмента ПВС с УНТ моделировался пошаговым приближением фрагмента к выбранному атому углерода нанотрубки перпендикулярно к поверхности УНТ. На рисунке 3.3.7 представлен пример приближения ПВС к двухслойной УНТ.



***Рис. 3.3.7. Модель взаимодействия фрагмента поливинилового спирта  $[C_2H_4O]_{18}$  и двухслойной УНТ***

В результате выполненных расчетов были получены значения энергии систем на каждом шаге, позволившие построить кривые зависимости энергии взаимодействия от расстояния системы « $[C_2H_4O]_{18}$  – ОУНТ» и « $[C_2H_4O]_{18}$  – ДУНТ» (рис. 3.3.8). Установлено, что каждая кривая имеет минимум, соответствующий взаимодействию на определённых расстояниях. Значения  $E_{ад}$  и соответствующие расстояния свидетельствуют о факте физического взаимодействия (адсорбции) фрагмента полимера ПВС с кластером УНТ (табл. 6): 1) значение энергии при взаимодействии комплекса « $[C_2H_4O]_{18}$  – ОУНТ» с использованием активного центра атома кислорода оказалось равным 0,36 эВ, расстояние адсорбции  $R_{ад} = 2,8 \text{ \AA}$ ; 2) значение энергии при взаимодействии комплекса « $[C_2H_4O]_{18}$  – ДУНТ» с использованием активного

центра атома кислорода оказалось равным 0,33 эВ, расстояние адсорбции  $R_{ад}$  = 2,9 Å.



**Рис. 3.3.8. Профили поверхности потенциальной энергии процесса взаимодействия фрагмента поливинилового спирта  $[C_2H_4O]_{18}$  с: а) ОУНТ; б) ДУНТ**

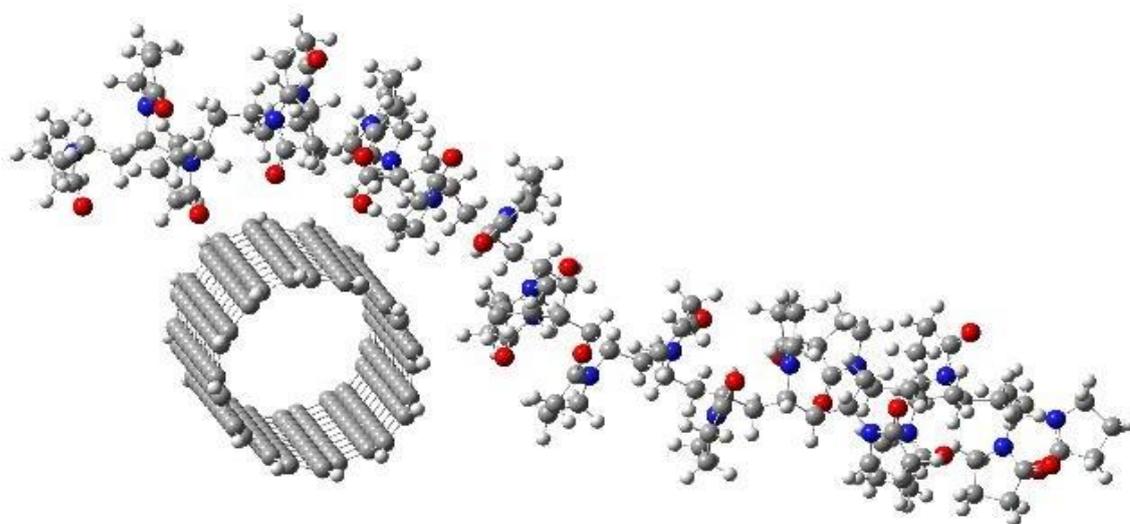
Итак, установленный факт взаимодействия фрагмента полимера ПВС с поверхностью одно- и двухслойных углеродных нанотрубок типа объясняет механизм создания композитного полимерного материала на основе поливинилового спирта, армированного нанотрубками, при физическом взаимодействии полимера с УНТ, приводящем к созданию стабильных комплексов. Причем взаимодействие с однослойными УНТ энергетически выгоднее.

### **3.3.3 Исследования взаимодействия поливинилового спирта и поливинилпирролидона с углеродными нанотрубками**

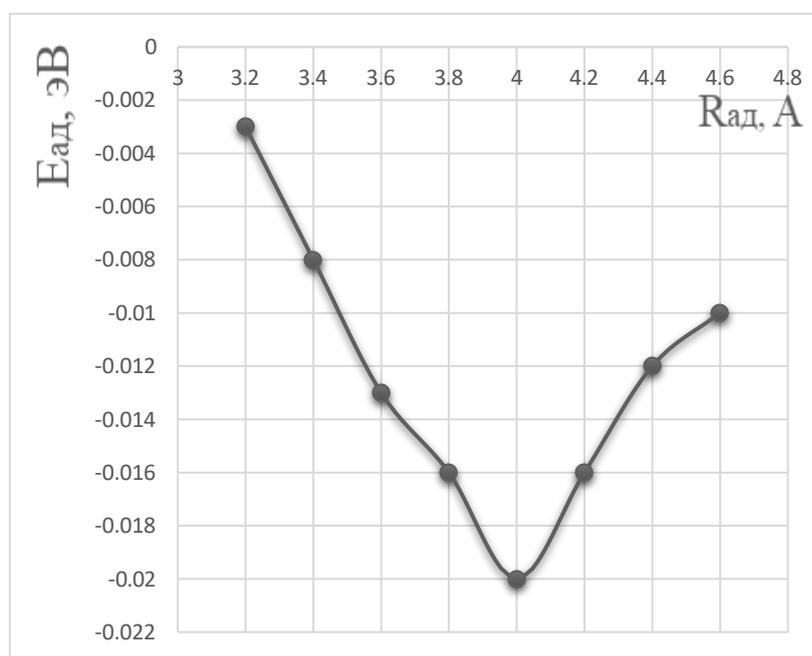
Выполнены теоретические исследования возможности получения биосовместимых проводящих композитных материалов на основе поливинилового спирта (ПВС), поливинилпирролидона (ПВП) и углеродных нанотрубок путем моделирования комплексов ПВС-УНТ и ПВП-УНТ.

В работе [118] Гёкмеше и др. были получены волокна ПВС/ПВП с 5% хитозана, которые могли бы быть использованы в качестве перевязочного материала в медицине. То есть существует возможность получения сложного полимера комплексного полимера ПВС/ПВП. Нами предложено наполнение такого полимера углеродными нанотрубками, что может привести к созданию нового композита, который может получить более широкое распространение, в том числе для создания проводящих медицинских материалов. Как было теоретически доказано (п. 3.3.2), ПВС может образовывать стабильный комплекс с УНТ. Для доказательства возможности создания комплекса ПВП-УНТ нами смоделирована такая система и выполнены теоретические расчеты взаимодействия фрагмента ПВП, содержащего 21 структурную единицу, и однослойных УНТ (рис. 3.3.9) [199]. Аналогично предыдущим исследованиям построена энергетическая кривая и найдено расстояние, где энергия взаимодействия минимальна:  $E_{ад} =$

-0,02 эВ,  $R_{ад} = 3,9 \text{ \AA}$  (рис. 3.3.10). Данный процесс соответствует физической адсорбции.



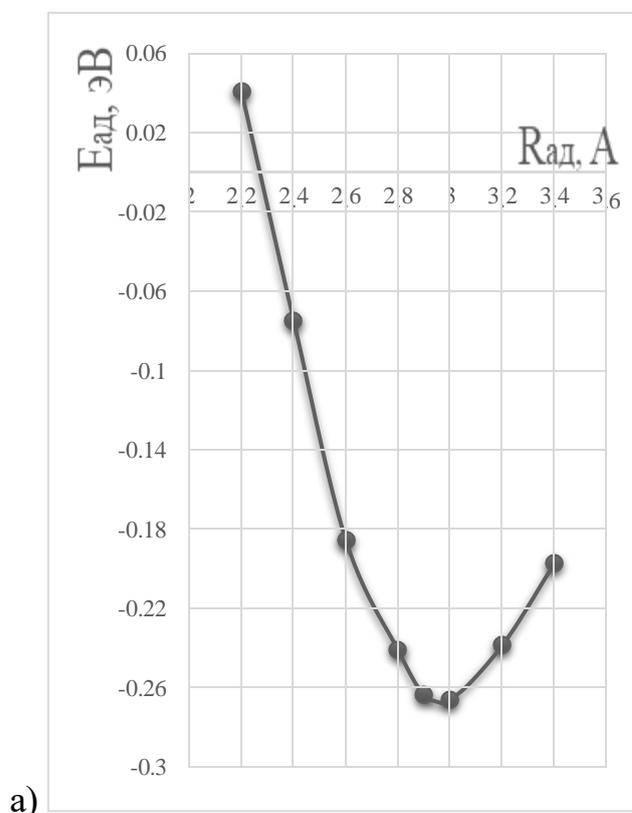
*Рис. 3.3.9. Модель взаимодействия фрагмента поливинилпирролидона с углеродной нанотрубкой.*

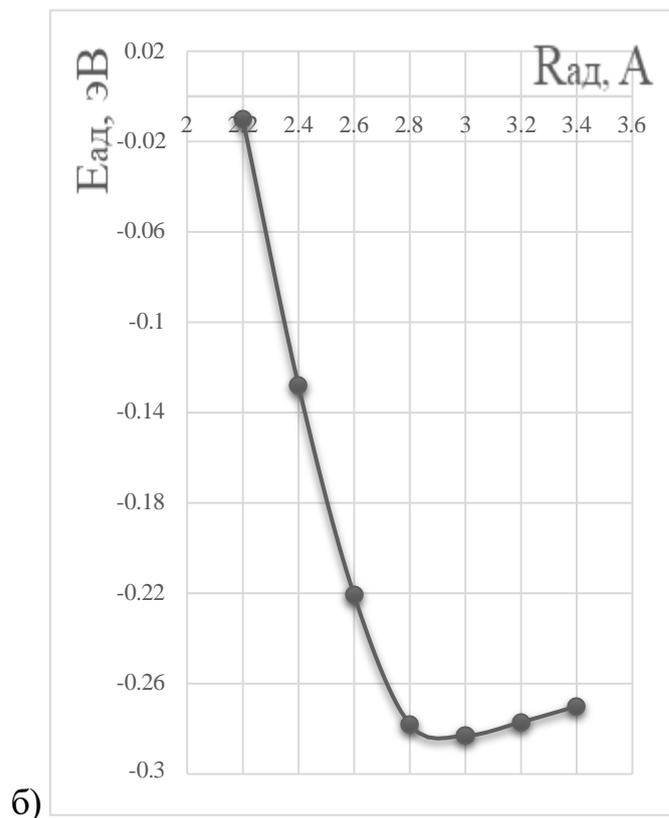


*Рис. 3.3.10. Профиль поверхности потенциальной энергии процесса взаимодействия фрагмента поливинилпирролидона и углеродной нанотрубки (б, б).*

Далее исследовано влияние слойности УНТ на адсорбционное взаимодействие комплекса «ПВП+УНТ». Механизм создания модели идентичен механизму, описанному ранее. На рисунке 3.3.11 представлены энергетические кривые, описывающие процесс адсорбционного взаимодействия фрагмента поливинилпирролидона  $[C_6H_9NO]_{15}$  с однослойной углеродной нанотрубкой типа (9,9) и двухслойной УНТ с внутренней трубкой типа (6,6) и внешней – типа (9,9).

Анализ кривых установил, что взаимодействие фрагмента полимера ПВП с одно- и двухслойными УНТ с энергетической точки зрения не имеет предпочтений: значение энергии адсорбции фрагмента на поверхности однослойной УНТ составило 0,27 эВ, на поверхности двухслойной УНТ – 0,28 эВ. Оба взаимодействия реализуются на расстоянии 3,0 Å, что соответствует случаю физической адсорбции. Таким образом, можно заключить, что для создания композита «ПВП – УНТ» принципиально, сколько слоев имеет углеродная нанотрубка.



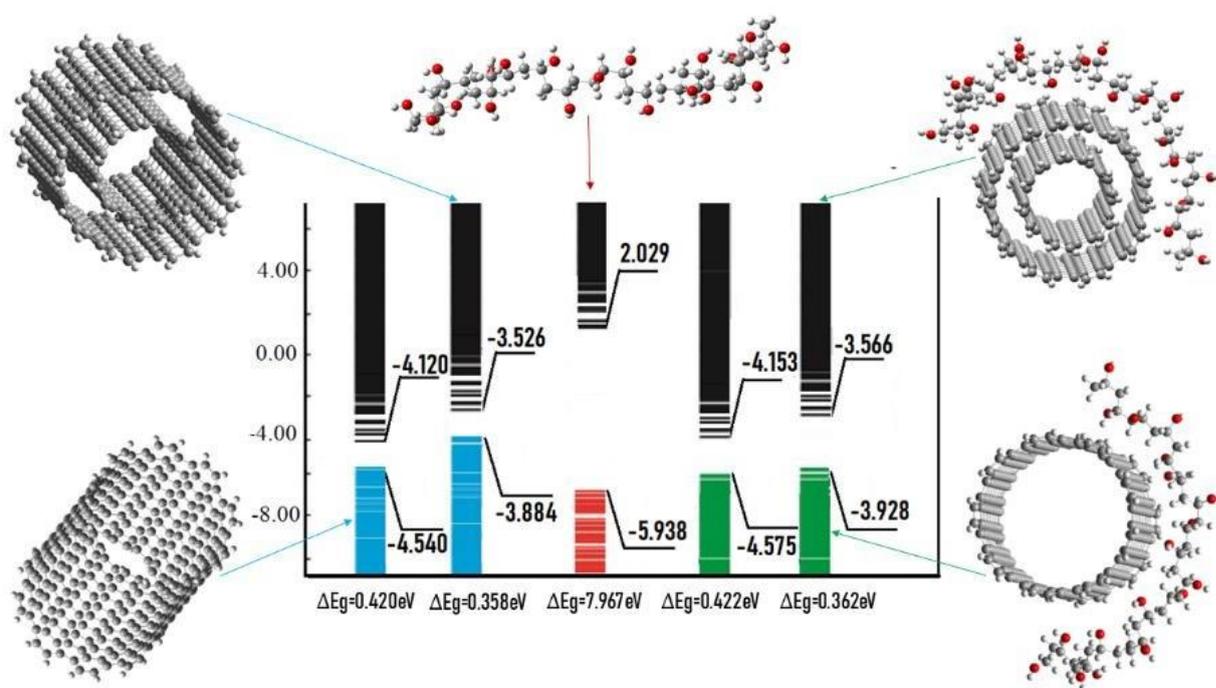


**Рис. 3.3.11. Профили поверхности потенциальной энергии процесса взаимодействия фрагмента поливинилпирролидона: а) с однослойной УНТ; б) двухслойной УНТ**

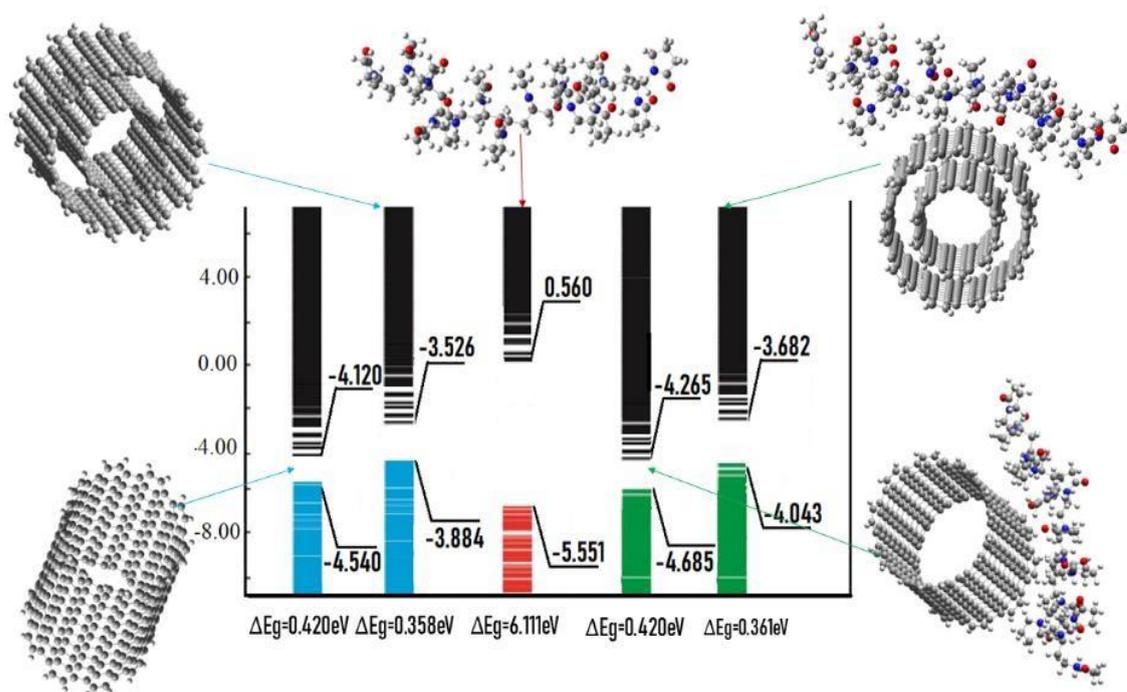
### **3.3.4 Анализ электронно-энергетического строения комплексов, образованных одно-/двухслойными УНТ и фрагментами поливинилового спирта и поливинилпирролидона**

Нами выполнен анализ электронно-энергетического строения комплексов, образованных однослойными и двухслойными углеродными нанотрубками и фрагментом поливинилового спирта  $[C_2H_4O]_{18}$  и одно-/двухслойными УНТ с фрагментом поливинилпирролидона  $[C_6H_9NO]_{15}$  [200]. Анализ ширины запрещенной щели  $\Delta E_g$  комплексов, определяемой как разность энергий верхней заполненной  $E_{ВЗМО}$  и нижней вакантной  $E_{НВМО}$  молекулярных орбиталей, обнаружил, что системы по типу проводимости представляют собой полупроводники, причем в зависимости от слоистости

УНТ величина  $\Delta E_g$ : а) для комплекса « $[C_2H_4O]_{18}$  – УНТ» в случае однослойных УНТ составила 0,42 эВ, в случае двухслойных - 0,36 эВ; б) величина  $\Delta E_g$  для комплекса « $[C_6H_9NO]_{15}$  – УНТ» в случае однослойных УНТ составила 0,42 эВ, в случае двухслойных УНТ - 0,36 эВ. Таким образом, введение УНТ в полимерные матрицы ПВС и ПВП, являющиеся по типу проводимости диэлектриками, приводит к появлению свойств полупроводника у полученных композитов. Визуализация одноэлектронных уровней энергии кластеров полимеров, УНТ и системы «ПВС+УНТ» и «ПВП+УНТ» представлены на рисунке 3.3.12.



а)



б)

**Рис. 3.3.12. Визуализация одноэлектронных энергетических спектров кластеров однослойных УНТ, двухслойных УНТ и систем «УНТ + ПВС» (а), «УНТ + ПВП» (б)**

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

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

нанокomпозитных комплексов и появлению полупроводящего состояния полимерного композитного материала.

### 3.4 Некоторые выводы

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

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

3. На основании теоретических расчетов, выполненных с использованием метода DFT, доказана сорбционная активность структурной единицы поливинилового спирта в отношении однослойных углеродных нанотрубок, а также фрагмента поливинилового спирта и фрагмента поливинилпирролидона, состоящих из 15-ти структурных единиц ПВС и ПВП, соответственно. Установлены наиболее эффективные реакционные центры полимеров: во всех случаях ими оказались атомы кислорода. Установлена сорбционная активность поливинилового спирта в отношении однослойных и двухслойных УНТ тип «arm-chair».

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

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

задаваемыми заказчиком варьируемыми значениями ширины запрещенной щели.

б. Анализ карт электростатических потенциалов, а также зарядового распределения в рассмотренных системах обнаружил перераспределения электронной плотности, при котором положительный заряд преимущественно скапливается на атоме углерода нанотрубки, а отрицательный – на атоме кислорода фрагмента полимера, что приводит к возникновению дополнительного кулоновского взаимодействия; таким образом, механизм взаимодействия компонентов полимерных композитов для всех выбранных полимерных матриц и всех типов и диаметров нанотрубок может быть объяснен совместным действием сорбционного и слабого кулоновского взаимодействия.

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

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

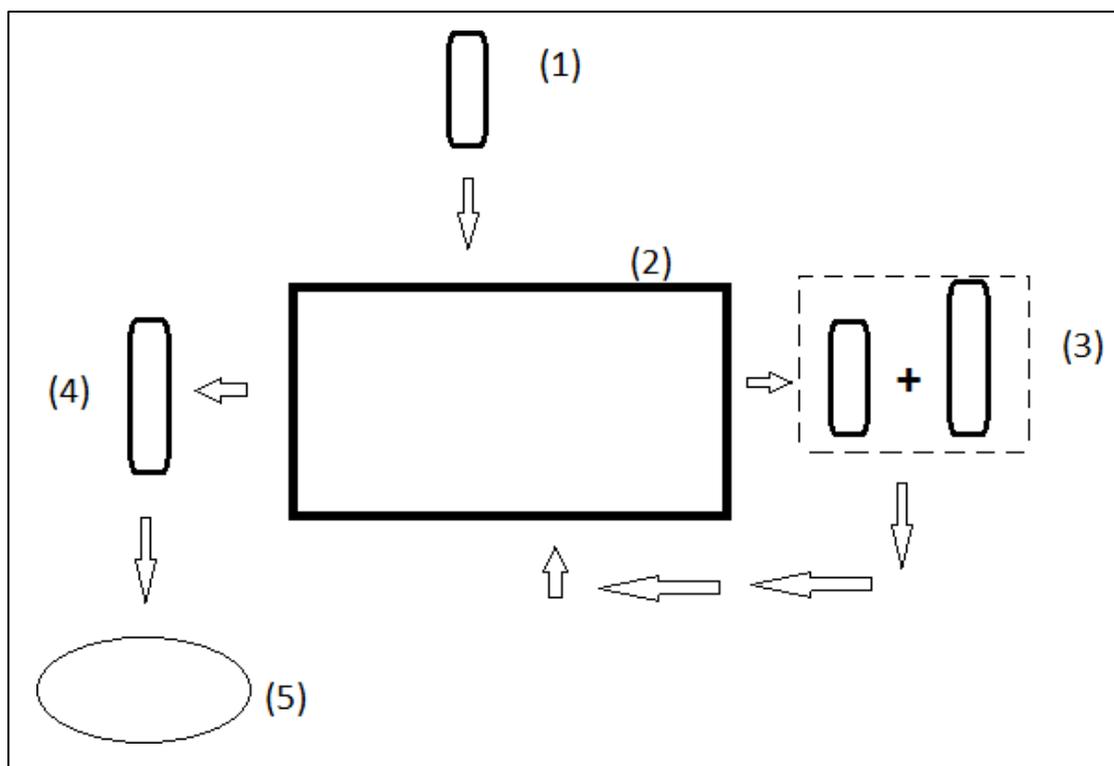
Для достижения равномерного распределения нанотрубок в полимере можно использовать различные методы смешивания, такие, как механическое перемешивание, ультразвуковая дисперсия, экструзия или инъекционное формование. Каждый из этих методов имеет свои преимущества и недостатки в зависимости от типа полимера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

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

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

Нами разработано устройство, позволяющее наилучшим образом добиться равномерного диспергирования УНТ в порошкообразной полимерной матрице [175, 202-204]. Для апробации выбран полимерный материал полиметилметакрилат, который представляет собой композицию типа "порошок — жидкость", где порошок является основным компонентом, а жидкость выступает в качестве суспензионной жидкости, после добавления которой происходит процесс полимеризации при комнатной температуре.

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



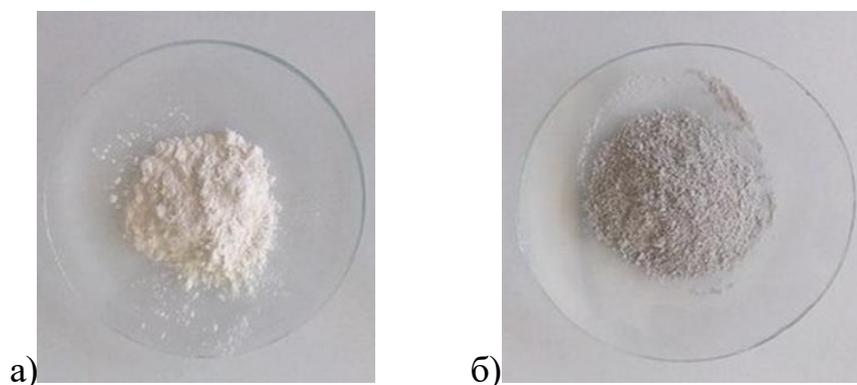
**Рис. 4.1.1. Схема ультразвукового устройства для получения композита допированием углеродных нанотрубок в полимерную матрицу.**

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

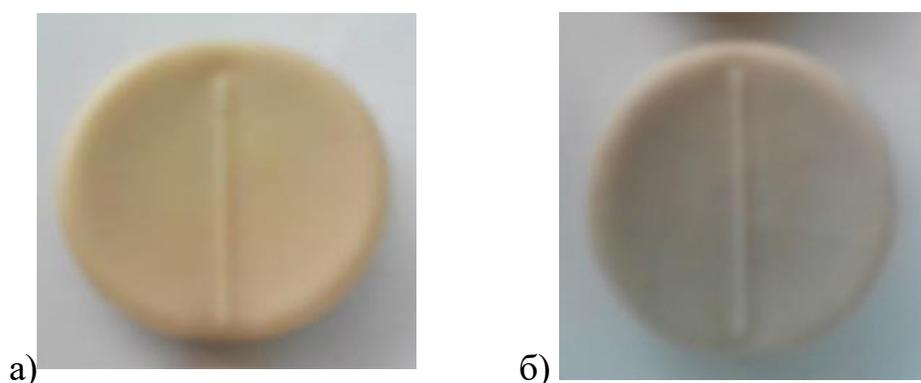
1. Диспергирование УНТ в растворителе (например, этаноле). Процесс осуществляется в ультразвуковой ванне с водой в течение 20 - 30 мин. при частоте воздействия 40 кГц и мощностью ультразвука 180 Вт. Процесс смешивания должен проводиться при оптимальных температурах, чтобы избежать термического разложения полимера. Необходимо следить за температурой воды, находящейся в ванне ( $t < 24 - 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Затем растворитель отгоняется, чтобы не происходила коагуляция УНТ (при испарении в жидкости не должны появляться пузыри).
2. Процесс диспергирования в ультразвуковой ванне системы «Полимерный порошок - УНТ» длится 7 - 10 минут.

3. Процесс высушивания полимерного нанокомпозита происходит при комнатной температуре (в пределах 18 - 25 °С), время сушки составляет 2 - 3 часа.

Опираясь на результаты теоретических исследований, доказавших возможность взаимодействия УНТ с полимером, и используя методы приготовления полимерных композитов, допированных УНТ, нами были изготовлены новые полимерные композитные материалы на основе выбранного полимера полиметилметакрилата (ПММА) с различным содержанием УНТ (рис. 4.1.2, 4.1.3).



**Рис. 4.1.2. Порошкообразный ПММА до процесса полимеризации: а) без УНТ; б) с УНТ 0,05 мас. %**



**Рис. 4.1.3. Образцы полимерных материалов ПММА: а) без УНТ; б) с УНТ 0,05 мас. %**

## **4.2 Технология получения полимерного композитного материала на основе гранулированного полимера**

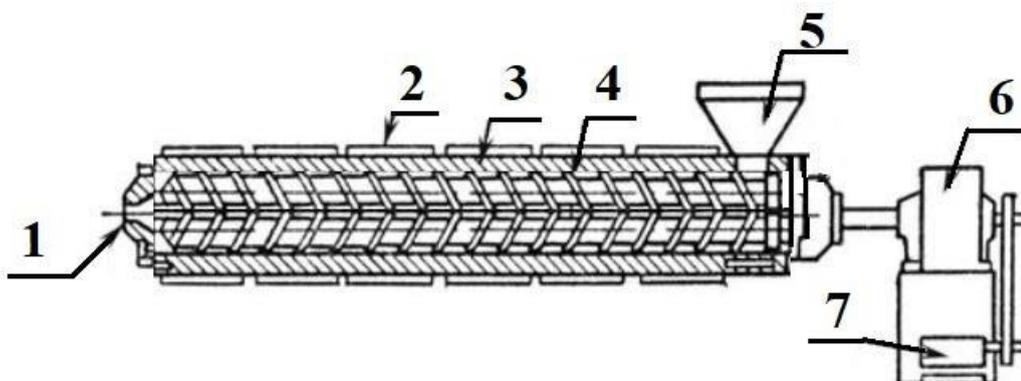
### **4.2.1 Технология получения образцов композитного материала «Полипропилен - УНТ» с помощью автоматизированной инъекционно-литьевой машины Термопластавтомат**

Нами разработана технология получения полимерного композитного материала на основе гранулированного полипропилена, размер гранул которого порядка 4 мм [188].

Принцип предложенной технологии следующий:

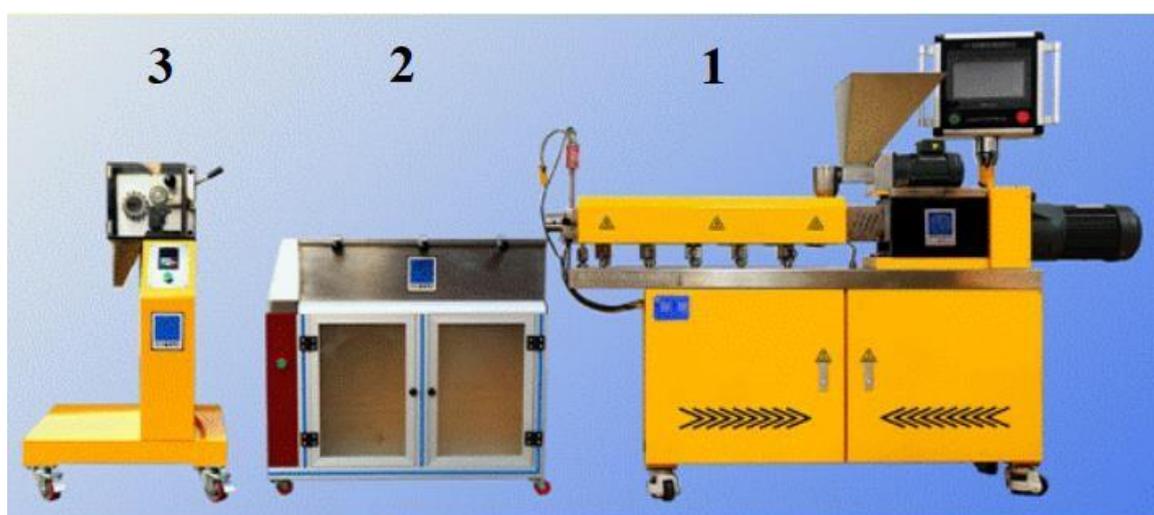
1. Предварительно УНТ подвергались диспергированию в растворителе (додецилбензолсульфонат натрия). Процесс осуществляется в ультразвуковой ванне (частота 40 кГц и мощность ультразвука 180 Вт) с водой в течение 20 - 30 мин. при температуре  $t < 24 - 25$  °С. Затем растворитель отгоняется таким образом, чтобы не происходила коагуляция УНТ.
2. Для получения композитных материалов и обеспечения максимально равномерного смешивания полипропилена (ПП) и углеродных нанотрубок (УНТ) использовался двухшнековый экструдер. Конфигурация с двумя шнеками обеспечивает максимально высокую эффективность смешения, позволяя производить продукцию с заданными характеристиками. Кроме того, двухшнековые экструдеры отличаются более точным контролем температуры и давления, а также возможностью обработки широкого спектра материалов, включая термопласты, эластомеры и наполненные композиты. Гранулированный полимер подается в зону пластификации экструдера через дозатор сырья производительностью 150 кг/ч. Экструдер имеет два питателя и семь зон нагрева. Для получения композитного материала «ПП - УНТ» подобран температурный режим от 180 °С до 200 °С. В каждой зоне нагрева подобрана определенная температура: 180 °С, 190 °С, 195 °С, 200 °С, 200 °С, 200 °С. После завершения процесса экструзии расплавленный материал

выдавливается через экструзионную головку - фильеру, где принимает форму нити диаметром 2 мм. Схема двухшнекового экструдера представлена на рисунке 4.2.1.



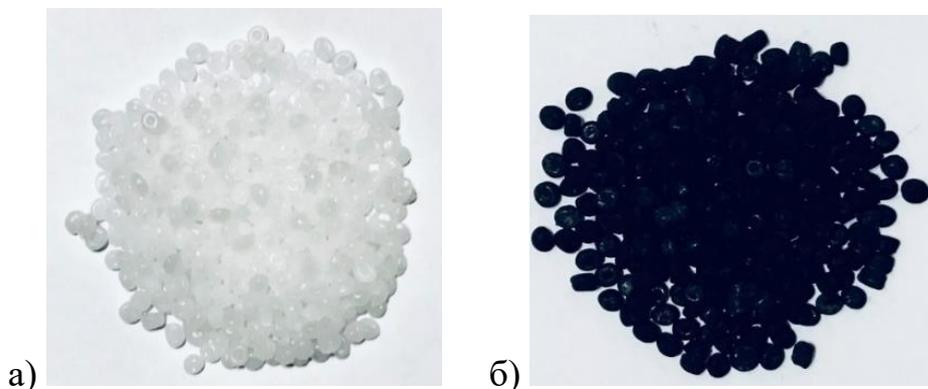
*Рис. 4.2.1. Схема двухшнекового горизонтального экструдера: 1 — экструзионная головка; 2 — нагреватели; 3 — корпус; 4 — шнеки; 5 — загрузочное устройство; 6 — редуктор; 7 — двигатель.*

На рисунке 4.2.2 представлено оборудование по получению гранулированного композиционного материала на основе полипропилена, допированного углеродными нанотрубками. Данное устройство состоит из двухшнекового экструдера (1), ванны охлаждения (2) и гранулятора (3).



*Рис. 4.2.2. Оборудования для получения композитного материала: 1) двухшнековый экструдер; 2) ванна охлаждения; 3) гранулятор*

3. Материалы смешивались в экструдере и из отверстия матрицы выдавливалась нить из композитного материала, которая охлаждалась в водяной ванне, а затем гранулировалась с помощью «Дробилки-гранулятора полимерных материалов» (рис. 4.2.3) (Приложение 1).



**Рис. 4.2.3. Гранулированный полипропилен: а) без УНТ; б) модифицированный УНТ**

4. Для удаления влаги полученные гранулированные образцы и образцы сравнения (чистый полипропилен) высушивались в вакууме с помощью сушильного оборудования в течение 4 часов при температуре 80 °С.

5. Далее из гранулированных композитов «ПП – УНТ» изготавливались пластины с использованием Термопластавтомата (ТПА) Siger Classic 160V с четырьмя зонами нагрева (рис. 4.2.4). ТПА позволяет регулировать скорость, давление и положение впрыска в соответствии с особенностями продукта. Температурный режим был установлен в следующих значениях: 200 °С, 220 °С, 250 °С и 260 °С. На рисунке 4.2.5 представлены образцы пластин полипропилена, содержащих углеродные нанотрубки, и без них (Приложение 2).



*Рис. 4.2.4. Термопластавтомат Siger Classic 160V*



a)



б)

*Рис. 4.2.5. Пластины, полученные с использованием Термопластавтомата: а) без УНТ; б) модифицированный УНТ*

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

В качестве практического приложения разработанной методики была осуществлена процедура получения строительных канатов, изготовленных из композитного материала на основе полипропилена, допированного углеродными нанотрубками [191]. Процесс осуществлялся по технологии,

описанной в п. 4.2.1 (действия 1 - 4). После высушивания в сушильном оборудовании полученные гранулированные композитные материалы «Полипропилен - УНТ» вытягивались в строительные канаты с помощью одношнекового экструдера. На рисунке 4.2.6 представлен строительный канат на основе композитного материала «ПП - УНТ» в момент вытягивания и охлаждения в ванне с холодной водой.

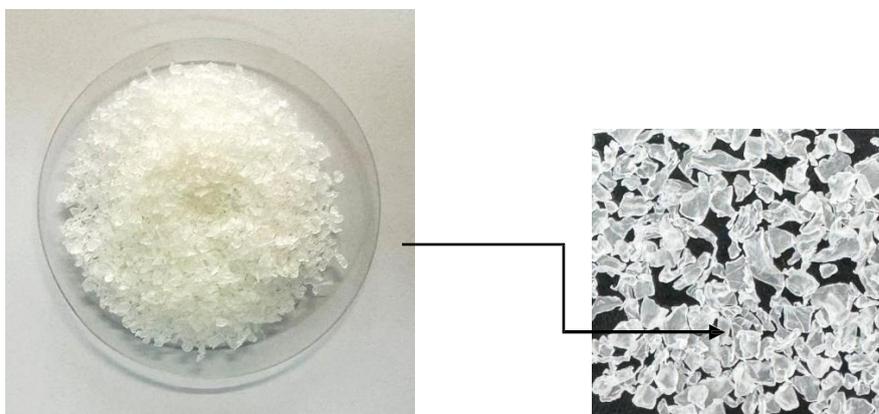


*Рис. 4.2.6. Строительный канат из композитного материала «Полипропилен-УНТ»*

### **4.3 Технология получения полимерного композитного материала на основе дробленного полимера, полимеризующегося в процессе нагревания**

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

На рисунке 4.3.1 представлен дробленный полимер на основе поливинилового спирта до процесса полимеризации.



***Рис. 4.3.1. Поливиниловый спирт до процесса полимеризации***

Принцип предложенной технологии следующий:

1. Предварительно УНТ подвергались диспергированию в воде не менее 60 мин. при температуре  $t < 24 - 25$  °С. В качестве растворителя выбрана вода, так как поливиниловый спирт готовится на водной основе.
2. К раствору с водой и УНТ добавляли ПВС. После добавления ПВС в раствор доливали нужное количество воды, чтобы достичь необходимой концентрации раствора.
3. Процесс диспергирования УНТ в полимерной матрице проводили в ультразвуковой ванне (частота 40 кГц и мощность ультразвука 180 Вт) в течение 20 - 30 минут, но уже при температуре  $t \sim 80$ °С. Полученный раствор оставляли на 12 часов для набухания поливинилового спирта.
4. Для избежания образования комков полученный раствор тщательно перемешивали с помощью магнитной мешалки при температуре  $t \sim 90 - 95$  °С в течение 60 минут.
5. Полученная суспензия наносилась на подложку (ровную поверхность), равномерно распределяясь с помощью шпателя или другого инструмента.

Сформированную пленку помещали в хорошо проветриваемое помещение или в сушильный шкаф при температуре около 40 – 60 °С. Процесс сушки продолжается до полного испарения растворителя (время сушки может варьироваться в зависимости от толщины пленки и условий окружающей среды).

б. После полного высыхания и охлаждения образуется пленка из композитного материала на основе ПВС и УНТ (рис. 4.3.2).

Схема технологии получения пленки из композитного материала на основе поливинилового спирта и углеродных нанотрубок представлена на рисунке 4.3.3.



***Рис. 4.3.2. Полимерная пленка на основе поливинилового спирта и УНТ***



Итак, разработан способ получения композиционных полимерных материалов на основе полиметилметакрилата, полипропилена, поливинилового спирта допированием углеродными нанотрубками, определены особенности введения УНТ в полимерную матрицу. Установлено, что основным условием получения композиционных полимерных материалов на основе ПММА, ПП, ПВХ, допированных углеродными нанотрубками, является максимально равномерное диспергирование углеродных наночастиц в объеме полимерной матрицы, что обеспечивается применением ультразвукового воздействия на массив углеродных нанотрубок до момента введения их в полимер, равномерным покрытием гранул полимера нанотрубками и последующей совместной полимеризацией при температурном воздействии.

#### **4.4 Некоторые выводы**

Нами разработан и апробирован способ получения композиционных полимерных материалов на основе полиметилметакрилата, полипропилена, поливинилового спирта допированием углеродными нанотрубками, заключающийся в предварительном диспергировании УНТ в заранее выбранном растворителе с помощью ультразвуковой ванны. Способ получения композитов для каждого полимера был подобран в зависимости от его вида (порошкообразный или гранулированный) и условий полимеризации (при комнатной температуре с помощью суспензионной жидкости, при высоких температурах с использованием экструдера или нагреванием). Так, для обеспечения максимально равномерного смешивания порошкообразного полиметилметакрилата и углеродных нанотрубок использовалась ультразвуковая ванна, в которой сохранялась комнатная температура, для гранулированного полипропилена применялся двухшнековый экструдер с дробилкой-гранулятором с последующим получением образцов с помощью термопластавтомата, для порошкообразного ПВХ использовалась

ультразвуковая ванна с последующим смешиванием с помощью магнитной мешалки при температуре 90 – 95 °С. С помощью разработанного метода были получены опытные образцы нанокомпозитов на основе полиметилметакрилата, полипропилена и поливинилового спирта с введенными углеродными нанотрубками, взятыми в различных количествах в интервале от 0,01 до 0,4 мас. % в зависимости от вида полимера.

Разработанная методика получения композиционных материалов на основе исследуемых полимеров, допированных углеродными нанотрубками, значительно расширяет сферу использования их в качестве полупроводниковых материалов, в том числе в области полупроводниковой электронной техники.

## **ГЛАВА 5 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, ПОЛИПРОПИЛЕНА, ДОПИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ**

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

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

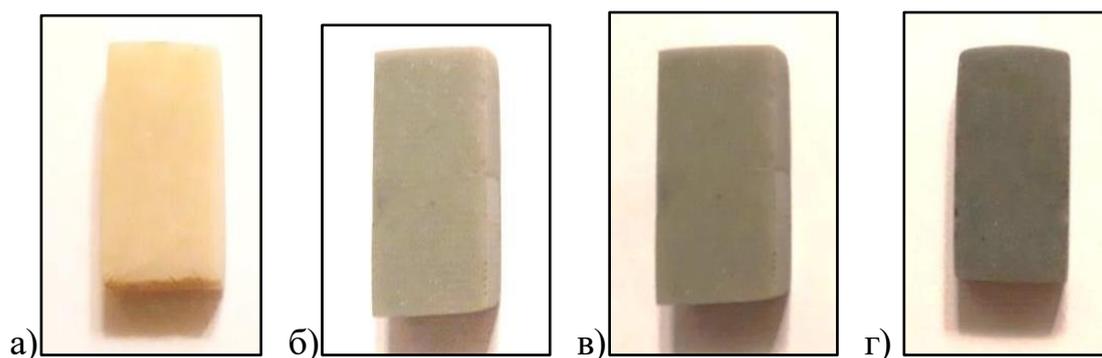
Экспериментально определена проводимость композитов, содержащих проводящие наполнители – углеродные нанотрубки, при различных частотах. Определена ширина запрещенной зоны композитного материала на основе полиметилметакрилата, допированного углеродными нанотрубками.

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

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

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

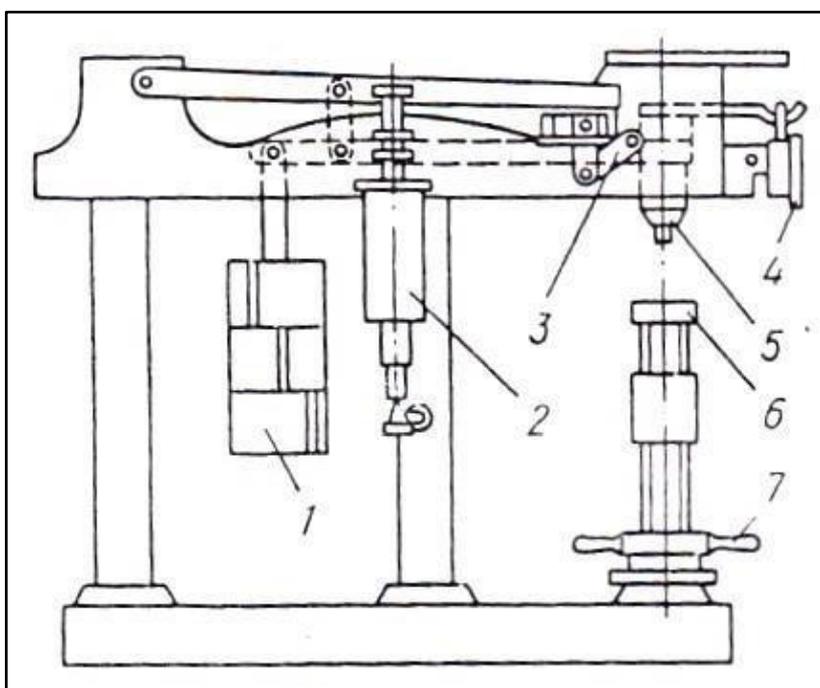
В качестве модифицирующей добавки для создания композитного полимерного материала, обладающего улучшенными эксплуатационными характеристиками, были использованы многослойные углеродные нанотрубки производства ООО «ТАУНИТ» (г. Тамбов), которые вводились в полимерную матрицу с применением технологии, описанной в п. 4.1 [181-187]. Была подготовлена серия образцов (размерами 40 x 20 x 6 мм) с различным процентным содержанием УНТ (от 0,01 до 0,05 мас. % от общей массы полимерного порошка) и образец сравнения, который представлял собой полимер без нанотрубок (0 мас. %) – так называемый базовый образец. Примеры образцов представлены на рисунке 5.1.1.



***Рис. 5.1.1. Образцы ПММА с различным процентным содержанием УНТ: а) без УНТ; б) 0,01 мас. % УНТ; в) 0,03 мас. % УНТ; г) 0,05 мас. % УНТ***

Приготовленные образцы полиметилметакрилата с различным процентным содержанием УНТ (0,01 мас. %, 0,03 мас. % и 0,05 мас. %) и без УНТ были подвергнуты испытаниям для определения некоторых наиболее значимых физико-механических характеристик [174-175].

Во-первых, образцы были подвергнуты испытанию на твердость по методу Роквелла с помощью твердомера ТКСМ-14 [68-69, 71]. На рисунке 5.1.2 представлено схематическое изображение используемого твердомера. Преимуществом данного способа определения твердости является то, что метод является неразрушающим.



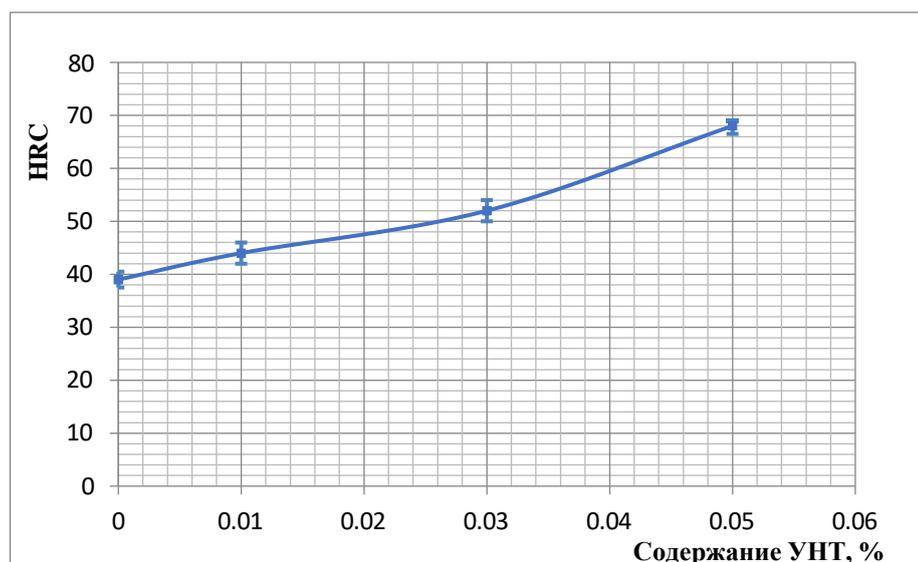
*Рис. 5.1.2. Схема прибора для измерения твердости вдавливанием алмазного конуса или стального шарика (измерение по Роквеллу): 1- прикладываемая нагрузка, 2 – регулятор, 3 – рукоятка, 4 – циферблат с двумя стрелками (большая – указатель твердости, маленькая – для контроля величины предварительного нагружения), 5 – шток, в котором устанавливается наконечник с алмазным или со стальным шариком. 6 – столик, 7 – маховик.*

Испытания проводились методом приложения внешней нагрузки, которая передается исследуемому материалу путем создания контактных напряжений при воздействии на поверхность образца специальным индентором. Согласно ГОСТ 24622-91 «Пластмассы. Определение твердости. Твердость по Роквеллу» стандартный прибор Роквелла для определения твердости состоит из жесткого корпуса, несущего подъемную платформу с рабочим столом, индентора с соответствующими крепежными деталями, устройства для плавного (без толчка) приложения необходимых нагрузок к индентору. Индентор вдавливаются в материал под определенной нагрузкой. Твердость определяется как разница между начальной и конечной глубиной вдавливания после снятия нагрузки. Измерения полимерных материалов проводятся вдавливанием полированного стального закаленного шарообразного индентора (ГОСТ 3722) в нескольких полях, не менее 5 уколов на каждом образце по всей поверхности. Полученные результаты усреднялись. Для получения правильного отпечатка были соблюдены следующие условия: образец должен иметь толщину не менее 6 мм, центр отпечатка должен быть удален от края образца и от центра соседнего отпечатка не менее, чем на 10 мм. Полученные усредненные значения твердости по Роквеллу (HRC) представлены в таблице 5.1.1.

**Таблица 5.1.1. Значения твердости (HRC) композитных образцов на основе ПММА с различным процентным содержанием УНТ,  $\sigma$  – среднеквадратичное отклонение**

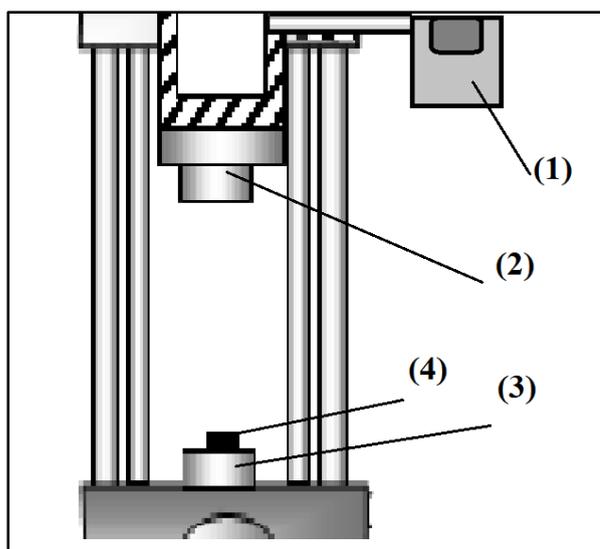
Содержание УНТ в полимерном материале, %	0	0,01	0,03	0,05
HRC $\pm \sigma$ ,	39 $\pm$ 4	44 $\pm$ 2	52 $\pm$ 4	68 $\pm$ 2

На рисунке 5.1.3 представлена графическая зависимость твердости полученных образцов от процентного содержания УНТ в них.



**Рис. 5.1.3. Зависимость твердости HRC образцов ПММА от процентного содержания УНТ в них**

Далее была измерена предельно допустимая нагрузка, т.е. определена разрушающая нагрузка приготовленных образцов с разным процентным содержанием УНТ и образца без них (базового образца сравнения) [74-76, 81]. Измерения проводились с использованием универсальной испытательной машины РЭМ-50-1. Установка состоит из двух зон проведения испытаний: верхняя на разрыв; нижняя на сжатие. На рисунке 5.1.4 представлена принципиальная схема нижней части установки. Предварительно были заданы следующие условия испытания: форма образца - прямоугольная (с указанием ширины и длины), рабочая скорость перемещения подвижной траверсы - 0,1 мм/мин, предел относительной погрешности поддержания скорости нагружения прибора  $\pm 1\%$ , предел допускаемой относительной погрешности перемещения  $\pm 1\%$ , испытание длится до разрушения образца с начальным значением нагрузки, прикладываемой к образцу, - 0,05 кН. Максимальная нагрузка установки 50 кН. Принцип действия машины основан на преобразовании кинетической энергии, вырабатываемой сервоприводом, в усилие нагрузки, прикладываемой к испытываемому образцу.



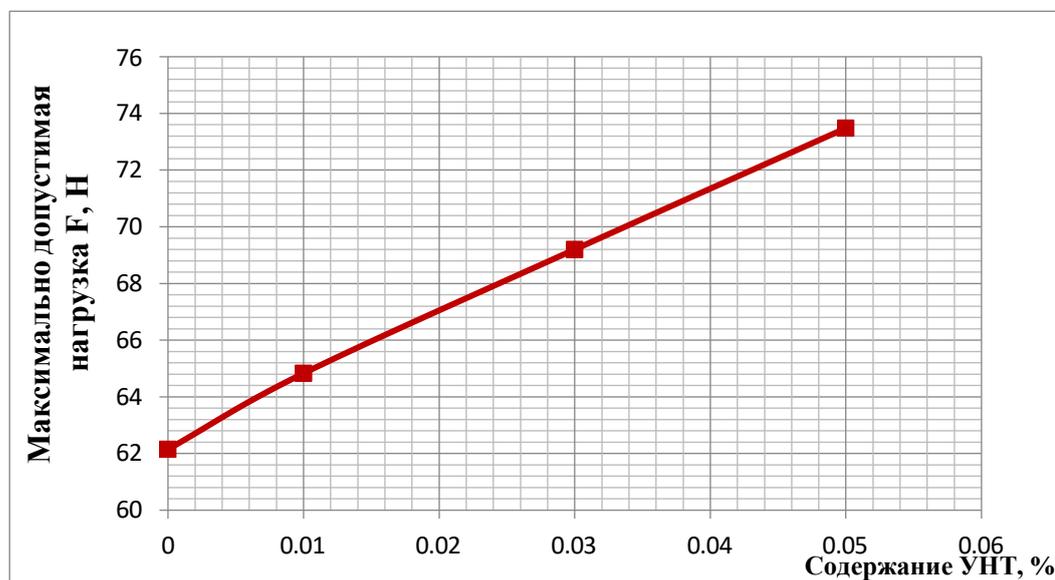
*Рис. 5.1.4. Схема нижней части универсальной испытательной машины РЭМ-50-1 при исследовании на сжатие: 1 - монитор ПК, 2 – верхняя подвижная траверса, 3 – нижняя неподвижная траверса, 4 – исследуемый образец.*

Значения максимально допустимой нагрузки и разрушающего напряжения композитных образцов на основе ПММА с разным процентным содержанием УНТ приведены в таблице 5.1.2.

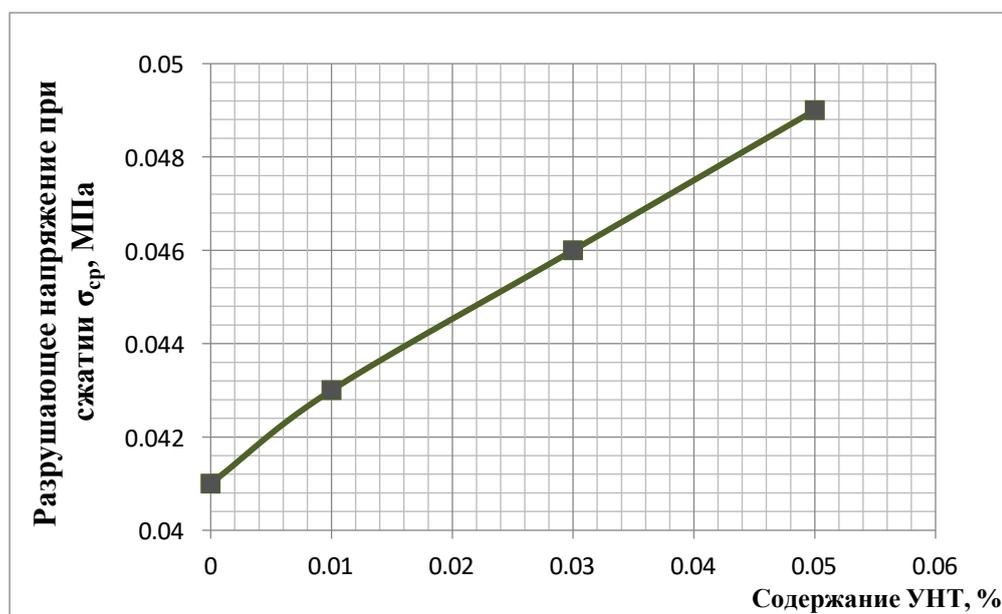
*Таблица 5.1.2. Значения максимально допустимой нагрузки и разрушающего напряжения композитных образцов на основе ПММА с разным процентным содержанием УНТ*

Содержание УНТ в полимерном материале, %	0	0,01	0,03	0,05
Максимально допустимая нагрузка F, Н	62,15	64,83	69,20	73,48
Разрушающее напряжение при сжатии $\sigma_{ср}$ , МПа	0,041	0,043	0,046	0,049

На рисунках 5.1.5 и 5.1.6 представлены следующие графические зависимости: максимально допустимая нагрузка от процентного содержания УНТ и разрушающее напряжение от процентного содержания УНТ.



*Рис. 5.1.5. Зависимость максимально допустимой нагрузки образцов композиционного материала на основе ПММА, армированного УНТ, взятыми в различном процентном содержании*



*Рис. 5.1.6. Зависимость разрушающего напряжения образцов композиционного материала на основе ПММА, армированного УНТ, взятыми в различном процентном содержании*

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

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

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

При повышении температуры увеличивается количество термально возбужденных электронов, которые могут преодолеть запрещенную зону и перейти в зону проводимости. Это приводит к увеличению проводимости полупроводника. Значение термической ширины запрещенной зоны зависит от материала и его структуры и может изменяться под воздействием различных факторов, таких как температура, примеси и электрические поля (рис. 5.1.9).



Рис. 5.1.9. Схематическое изображение ширины запрещенной зоны и

### *процессов, происходящих при увеличении температуры*

Нами экспериментально определена ширина запрещенной зоны исследуемого нанокompозитного материала на основе полиметилметакрилата, допированного углеродными нанотрубками, с помощью анализа кривой зависимости температуры от напряжения при постоянном токе [179-180].

Температурная зависимость проводимости полупроводников приближенно описывается экспоненциальной функцией:

$$\sigma(T) \sim \sigma_0 e^{-\frac{\Delta E_g}{2kT}} \quad (5.1.2)$$

$\sigma_0$  - константа, не зависящая от температуры и характерная для конкретного полупроводника,  $\Delta E_g$  - ширина запрещенной щели,  $k$  - постоянная Больцмана,  $T$  - температура.

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

$$\rho = \rho_0 e^{\frac{\Delta E_g}{2kT}} \quad (5.1.3)$$

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

$$R = R_0 e^{\frac{\Delta E_g}{2kT}} \quad (5.1.4)$$

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

$$\ln R = \ln R_0 + \frac{\Delta E_g}{2kT} \quad (5.1.5)$$

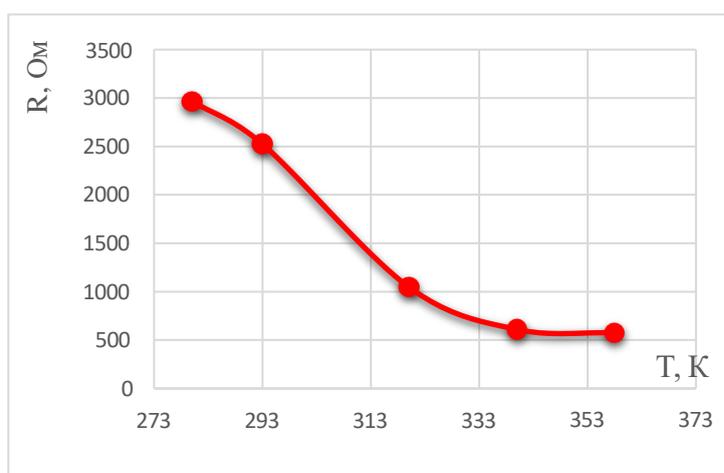
Экспериментальная установка для измерения зависимости сопротивления от температуры состоит из измерительной камеры с электронагревателем, в которую помещается образец композитного материала на основе ПММА, допированного 0,05 мас. % УНТ. Измерение

сопротивления осуществляется цифровым прибором LCR-7819. Предварительно исследуемый образец охладили, измерив сопротивление при температуре 280 °К. Дальнейшие измерения проводили с включенным термостатом, представляющим собой узкую и длинную электропечь. Были зафиксированы сопротивления при некоторых значениях температур в интервале от 20 °С до 82 °С (табл. 5.1.3).

На рисунке 5.1.10 представлен график зависимости сопротивления от температуры. Полученные результаты подтверждают зависимость сопротивления от температуры, характерную для полупроводниковых материалов. На рисунке 5.1.11 представлено графическое изображение экспериментальных точек зависимости  $\ln R(1/T)$ .

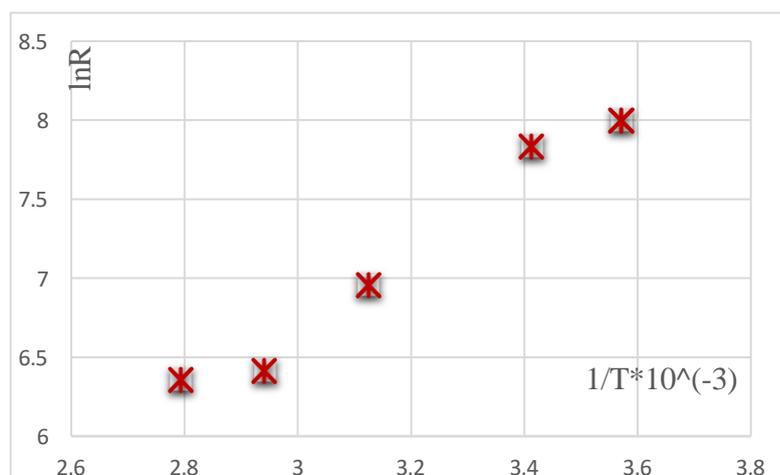
**Таблица 5.1.3. Значения сопротивления образца композита на основе ПММА, допированного 0,05 мас.% УНТ, при различных температурах.**

	T, °К	1/T	R, кОм	lnR
1	280	$3,57 \cdot 10^{-3}$	2965	12,755
2	293	$3,41 \cdot 10^{-3}$	2525	7,834
3	320	$3,11 \cdot 10^{-3}$	1048	6,955
4	340	$2,94 \cdot 10^{-3}$	610	6,420
5	353	$2,83 \cdot 10^{-3}$	575	6,354



**Рис. 5.1.10. График зависимости сопротивления образца композита на**

*основе ПММА, допированного 0,05 мас.% УНТ от температуры*



**Рис. 5.1.11. График зависимости прологарифмированного значения сопротивления образца композита на основе ПММА, допированного 0,05 мас.% УНТ, от обратной температуры**

Для повышения точности расчетов был применен метод наименьших квадратов, который основан на минимизации суммы квадратов отклонений между исходными данными и прямой линией, наиболее близкой к этим данным. По экспериментальным значениям получена линейная функция вида  $y=a+bx$ , которая наилучшим образом аппроксимирует экспериментальные данные. Значения параметров  $a$  и  $b$  были найдены по формулам:

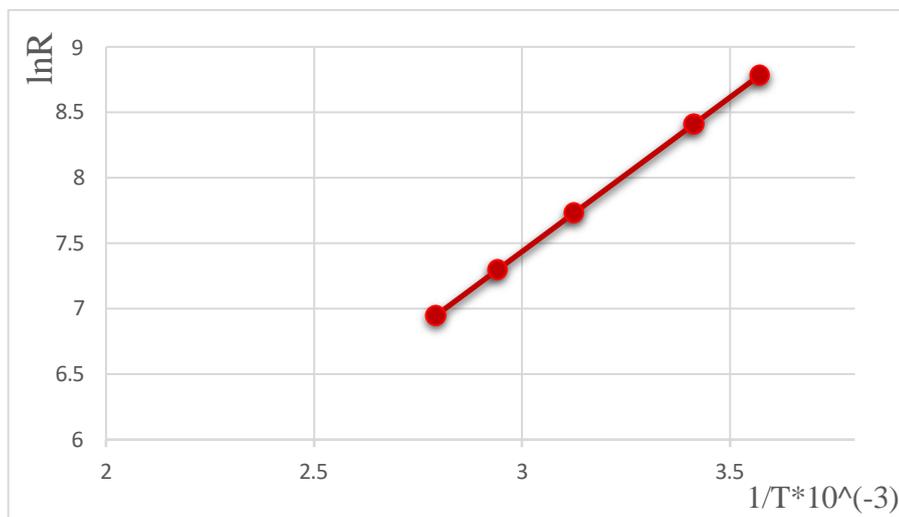
$$\begin{cases} a \cdot \sum_{i=1}^n x_i^2 + b \sum_{i=1}^n x_i = \sum_{i=1}^n x_i \cdot y_i \\ a \sum_{i=1}^n x_i + b \cdot n = \sum_{i=1}^n y_i \end{cases} \quad (5.1.6)$$

где  $n$  – число измерений (в нашем случае  $n=5$ );  $x_i$  – экспериментальные значения  $1/T$ ;  $y_i$  – экспериментальные значения  $\ln(R)$ .

Используя экспериментальные данные, определена линейная функция, которая имеет вид:

$$y = 2,374x + 0,416 \quad (5.1.7)$$

На рисунке 5.1.12 представлена сглаживающая прямая зависимости прологарифмированного значения сопротивления от обратной температуры.



**Рис. 5.1.12. Сглаживающая прямая зависимости прологарифмированного значения сопротивления от обратной температуры**

Следовательно, ширина запрещенной зоны определяется как:

$$\Delta E_g = 2k \cdot \operatorname{tg} \alpha \quad (5.1.8)$$

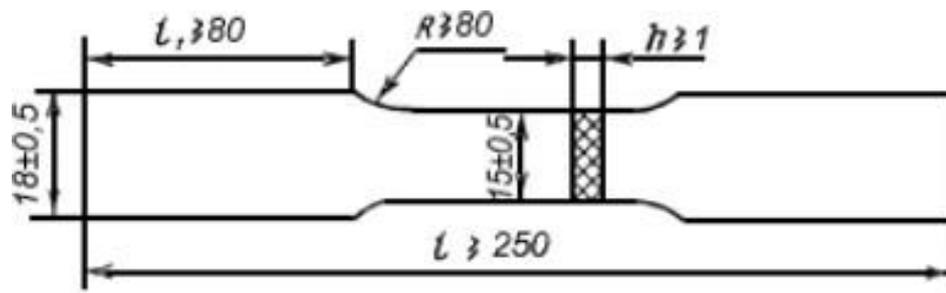
где  $\operatorname{tg} \alpha$  - тангенс угла наклона зависимости  $\ln R = f(1/T)$ . Так была экспериментально установлена ширина запрещенной зоны, которая составила  $\sim 0,406$  эВ.

Полученные нами ранее теоретически значения ширины запрещенной щели  $\Delta E_g = 0,421$  эВ согласуются с данными экспериментальных измерений  $\Delta E_{g\text{-эксп}} = 0,406$  эВ, что подтверждает возможность создания стабильного комплекса «ПММА-УНТ», обладающего свойствами узкозонного полупроводника.

Итак, установлено, что полиметилметакрилат, модифицированный УНТ, существенно превосходит полимер ПММА без добавления углеродных нанотрубок по исследованным механическим характеристикам. Введение углеродных нанотрубок в количестве 0,2% масс. в матрицу полипропилена приводит к возникновению полупроводящего состояния композита по сравнению с диэлектрическим ПММА.

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

Нами проведены экспериментальные исследования физико-механических характеристик образцов композитного материала на основе полипропилена, допированного углеродными нанотрубками. Определены прочностные характеристики образцов «ПП – УНТ», изготовленных в соответствии с ГОСТ 25.601-80 «Расчеты и испытания на прочность». Согласно данному стандарту для испытаний неорнаправленных композиционных материалов применяют образцы в виде лопатки, форма и размеры которых приведены на рисунке 5.2.1. Выбор такого типа композитных материалов объясняется тем, что в полимерной матрице армирующий компонент – углеродные нанотрубки, расположены хаотично.

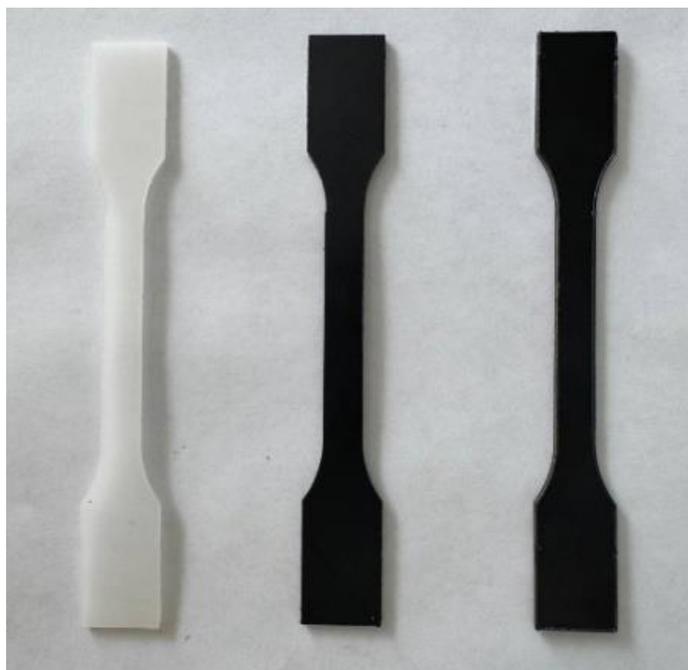


***Рис. 5.2.1. форма и размеры образца неодносторонних композиционных материалов (ГОСТ 25.601-80)***

Применены методы механических испытаний композиционных материалов с полимерной матрицей (композитов) (описано в п. 5.2.1) и полимерных канатов из полипропилена (описано в п. 5.2.2).

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

Для исследования влияния углеродных нанотрубок на механические свойства основного материала – полипропилена, были проведены экспериментальные исследования прочностных свойств образцов, полученных согласно методике, описанной в п. 4.2. Образцы были вырезаны с помощью лазера в соответствии с ГОСТ 25.601-80 (рис. 5.2.2) и подвергнуты испытанию на растяжение. Исследование проводилось на универсальной разрывной электромеханической машине РЭМ-50-1. Основные условия проведения испытания: рабочая скорость перемещения подвижной траверсы - 25 мм/мин, предел относительной погрешности поддержания скорости нагружения прибора  $\pm 1 \%$ , предел допускаемой относительной погрешности перемещения  $\pm 1 \%$ , испытание длится до разрушения образца с начальным значением нагрузки, прикладываемой к образцу, равной 0,1 Н. Максимальная нагрузка установки 50 кН.



**Рис. 5.2.2. Образцы из полипропилена с различным процентным содержанием УНТ**

Для испытания использовались 10 образцов с различным процентным содержанием УНТ. В ходе исследования получены значения максимально допустимой нагрузки и коэффициента пластической деформации. Предел прочности при растяжении определяют согласно ГОСТ по формуле:

$$\sigma_B = \frac{F_{max}}{b \cdot h} \quad (5.2.1)$$

где  $F_{max}$  – максимальная нагрузка, предшествующая разрушению образца, Н;  $b$  – ширина образца, мм;  $h$  – толщина образца, мм. Полученные усредненные результаты представлены в таблице 5.2.1.

**Таблица 5.2.1. Результаты испытаний композитов «ПП+УНТ» и образца сравнения чистого полипропилена**

№	Содержание	Максимальная	Коэффициент	Предел прочности
---	------------	--------------	-------------	------------------

	УНТ, мас. %	допустимая нагрузка F, кН	пластической деформации A, %	при растяжении, кН/мм <sup>2</sup>
1	0	0,833	9,81	0,0416
2	0,2	0,853	12,08	0,0425
3	0,4	0,881	16,90	0,0441

Анализ результатов измерений показал, что введение УНТ в микроколичествах приводит увеличению прочностных свойств полимерного материала на основе полипропилена.

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

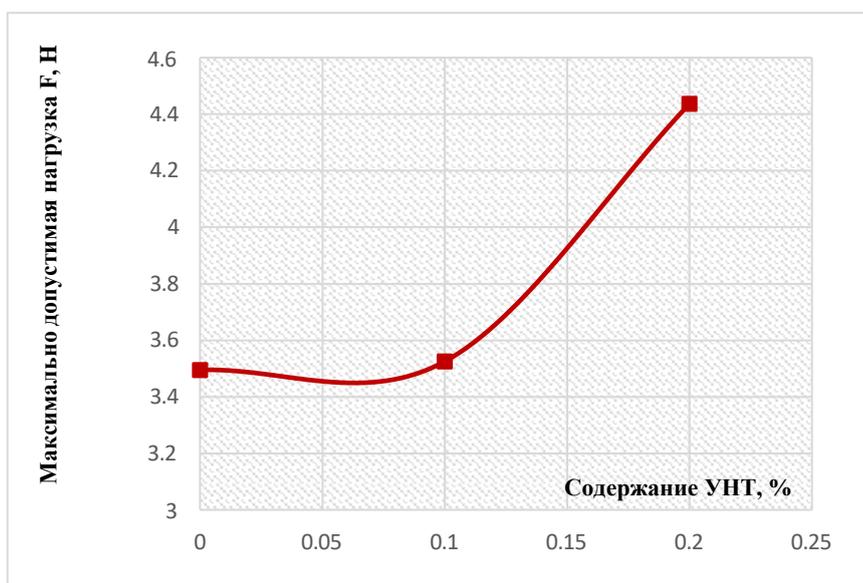
На предприятии «АО Северсталь канаты» (г. Волгоград) были получены образцы канатов с полимерными сердечниками из полипропилена. Диаметр сердечника канатов составляет 6,0 мм, диаметр самого каната (сердечника с полимерным покрытием) – 8,3 мм [191]. Для исследования приготовлена серия образцов нанокompозитного полимерного материала, допированного углеродными нанотрубками в количестве от 0,1 мас. % и 0,2 мас. %, а также образец сравнения – полимерный материал полипропилен без УНТ. Длина каждого образца составляла 15 см. Исследование проводилось на универсальной разрывной электромеханической машине РЭМ-50-1. Для проведения исследований использовались условия, описанные в п. 5.2.1. В таблице 5.2.2 представлены результаты испытаний по определению предельно допустимой нагрузки для полимерного материала без УНТ и полимерного нанокompозитного материала с оптимальным содержанием УНТ.

График зависимости максимально допустимой нагрузки композитных образцов на основе ПП с разным процентным содержанием УНТ представлен

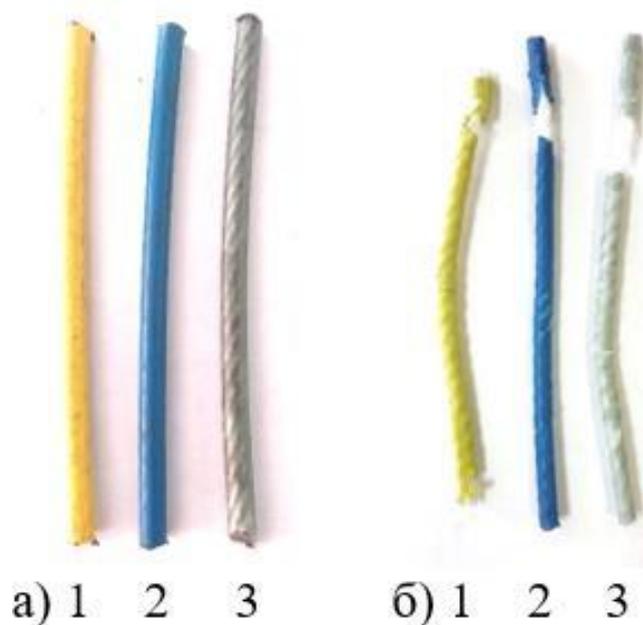
на рисунке 5.2.3. Фото образцов до и после испытаний приведены на рисунке 5.2.4.

**Таблица 5.2.2. Значения максимальной допустимой нагрузки образцов с различным содержанием углеродных нанотрубок**

Образец, №	Содержание образцов	Максимальная допустимая нагрузка F, кН
1	ПП без УНТ	3,495
2	ПП + УНТ (0,1 мас. %)	3,525
3	ПП + УНТ (0,2 мас. %)	4,437



**Рис. 5.2.2. Зависимость максимально допустимой нагрузки композитных образцов на основе ПП от процентного содержания УНТ в них.**



**Рис. 5.2.3. Опытные образцы композита с оптимальным содержанием УНТ и без УНТ: а) до испытания; б) после испытания на разрыв; 1 – образец с содержанием УНТ 0,1 %, 2 – 0,2 %, 3 – образец без УНТ.**

Анализ результатов установил, что полимеры, модифицированные УНТ, существенно превосходят полимеры без добавления УНТ по исследованным эксплуатационным характеристикам. Введение углеродных нанотрубок в количестве 0,2 масс. % в матрицу полипропилена приводит к увеличению максимально допустимой нагрузки от 3,495 кН до 4,437 кН, при этом пластичность образцов сохраняется.

### **5.3 Некоторые выводы**

1. Выполнены экспериментальные исследования наиболее значимых прочностных характеристик полиметилметакрилата (микротвердости, предельно допустимой нагрузки), полипропилена (коэффициент пластической деформации, предел прочности при растяжении) до и после введения углеродных нанотрубок с использованием прибора для измерения твердости по методу Роквелла и универсальной испытательной машины РЭМ-50-1. Установлено, что ПММА, модифицированный углеродными

нанотрубками в количестве 0,05 мас. %, и ПП, модифицированный углеродными нанотрубками в количестве 0,4 мас.%, существенно превосходят полимеры без добавления УНТ по исследуемым характеристикам, а именно при модифицировании ПММА максимально допустимая нагрузка увеличилась на 9,3 кН, разрушающее напряжение при сжатии – на 0,005 МПа, твердость – почти в 2 раза; при модифицировании ПП максимально допустимая нагрузка увеличилась на 0,5 кН, коэффициент пластической деформации - на 7 % и предел прочности при растяжении – на 0,003 кН/мм<sup>2</sup>. Таким образом, проведенные экспериментальные исследования механических свойств полученных нанокompозитных материалов показали, что предложенная модификация полимерных материалов углеродными нанотрубками приводит к улучшению физико-механических свойств полимеров даже при малых концентрациях углеродных нанотрубок (в пределах 0,01- 0,05 мас.% для полиметилметакрилата и в пределах 0,1-0,4 мас.% для полипропилена).

2. Выполнены электрофизические исследования по измерению проводимости образцов полимерных нанокompозитов на основе полиметилметакрилата 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. Это позволяет использовать полученные закономерности для контроля качества образцов и установления процентного содержания УНТ в них по данным вольтамперных характеристик, построенных для различных частот.

3. Экспериментально определена ширина запрещенной зоны нанокompозитного материала «ПММА - УНТ» с помощью кривой зависимости температуры от напряжения при постоянном токе. Изучена

температурная зависимость электропроводности или сопротивления полупроводников, которая лежит в основе одной из распространенных методик определения ширины запрещенной зоны. Ширина запрещенной зоны составила  $\sim 0,406$  эВ, что хорошо согласуется с полученным значением этой величины из выполненных теоретических расчетов ( $\Delta E_g = 0,421$  эВ), подтверждая корректность выполненного моделирования и доказывая возможность создания стабильного композитного материала «полиметилметакрилат – УНТ», обладающего свойствами узкозонного полупроводника.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

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

1. Созданы модели и подобраны наиболее оптимальные функционалы и базисные наборы для теоретических исследований в рамках теории функционала плотности выбранных модифицированных нанотрубками полимерных систем на основе полиметилметакрилата, полипропилена, поливинилового спирта и поливинилпирролидона; установлено, что для получения хорошей сходимости результатов теоретических исследований геометрии и параметров адсорбционного взаимодействия выбранных систем можно использовать функционал B3LYP и базисный набор 3-21G, при этом получающиеся параметры энергии адсорбции и значения ширины запрещенной зоны наилучшим образом отражают геометрическое строение и электронно-энергетическое состояние рассматриваемых компонентов нанокompозита, согласующиеся с экспериментальными данными. Это можно использовать для понимания взаимного расположения компонентов в системах «Полимер – УНТ» при компьютерном моделировании.
2. На основании теоретических расчетов, выполненных с использованием метода DFT, доказана адсорбционная активность структурной единицы метилметакрилата в отношении однослойных углеродных нанотрубок различных типов и диаметров ((6,0); (9,0); (12,0); (5,5); (6,6); (8,8); (7,1); (8,4); (10,5)), а также фрагмента полиметилметакрилата, состоящего из 15-ти структурных единиц MMA, с наиболее предпочтительными с точки зрения сорбционной активности нанотрубками, определенными на этапе исследования взаимодействий УНТ с мономером. Установлены наиболее эффективные реакционные центры выбранных мономера и фрагмента полиметилметакрилата: во всех случаях ими оказались атомы кислорода. Теоретические исследования выявили высокую сорбционную активность

полиметилметакрилата в отношении углеродных нанотрубок различной слойности – однослойных и двухслойных УНТ тип «arm-chair».

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

4. На основании теоретических расчетов, выполненных с использованием метода DFT, доказана сорбционная активность структурной единицы поливинилового спирта в отношении однослойных углеродных нанотрубок, а также фрагмента поливинилового спирта и фрагмента поливинилпирролидона, состоящих из 15-ти структурных единиц ПВС и ПВП, соответственно. Установлены наиболее эффективные реакционные центры полимеров: во всех случаях ими оказались атомы кислорода. Установлена сорбционная активность поливинилового спирта в отношении однослойных и двухслойных УНТ тип «arm-chair».

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

углеродными нанотрубками.

6. Изучены и проанализированы особенности электронно-энергетического строения полимерных нанокомпозитов на основе полиметилметакрилата, полипропилена, поливинилового спирта, допированных углеродными однослойными или двухслойными нанотрубками. Установлено, что ширина запрещенной зоны  $\Delta E_g$  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  $\Delta E_g$  для комплексов с однослойными УНТ составила порядка 0,42 эВ, с двухслойными УНТ - 0,36 эВ), что отличает композиты от исходных полимеров, обладающих диэлектрической проводимостью. Полученные результаты позволяют прогнозировать создание новых композитных полимерных материалов с задаваемыми заказчиком варьируемыми значениями ширины запрещенной щели.

7. Анализ карт электростатических потенциалов, а также зарядового распределения в рассмотренных системах обнаружил перераспределения электронной плотности, при котором положительный заряд преимущественно скапливается на атоме углерода нанотрубки, а отрицательный – на атоме кислорода фрагмента полимера, что приводит к возникновению дополнительного кулоновского взаимодействия; таким образом, механизм взаимодействия компонентов полимерных композитов для всех выбранных полимерных матриц и всех типов и диаметров нанотрубок может быть объяснен совместным действием сорбционного и слабого кулоновского взаимодействия.

8. Разработан и апробирован способ получения композиционных полимерных материалов на основе полиметилметакрилата, полипропилена, поливинилового спирта допированием углеродными нанотрубками, заключающийся в предварительном диспергировании УНТ в заранее

выбранном растворителе с помощью ультразвуковой ванны. Способ получения композитов для каждого полимера был подобран в зависимости от его вида (порошкообразный или гранулированный) и условий полимеризации (при комнатной температуре с помощью суспензионной жидкости, при высоких температурах с использованием экструдера или нагреванием). Так, для обеспечения максимально равномерного смешивания порошкообразного ПММА и УНТ использовалась ультразвуковая ванна, в которой сохранялась комнатная температура, для гранулированного ПП – двухшнековый экструдер с дробилкой-гранулятором с последующим получением образцов с помощью термопластавтомата, для порошкообразного ПВП – ультразвуковая ванна с последующим смешиванием с помощью магнитной мешалки при температуре 90 – 95 °С. С помощью разработанного метода были получены опытные образцы нанокомпозитов на основе полиметилметакрилата, полипропилена и поливинилового спирта с введенными углеродными нанотрубками, взятыми в различных количествах в интервале от 0,01 до 0,4% в зависимости от вида полимера.

9. Выполнены экспериментальные исследования наиболее значимых прочностных характеристик полиметилметакрилата (микротвердости, предельно допустимой нагрузки), полипропилена (коэффициент пластической деформации, предел прочности при растяжении) до и после введения углеродных нанотрубок с использованием прибора для измерения твердости по методу Роквелла и универсальной испытательной машины РЭМ-50-1. Установлено, что ПММА, модифицированный углеродными нанотрубками в количестве 0,05 мас.%, и ПП, модифицированный углеродными нанотрубками в количестве 0,4 мас.%, существенно превосходят полимеры без добавления УНТ по исследуемым характеристикам, а именно при модифицировании ПММА максимально допустимая нагрузка увеличилась на 9,3 кН, разрушающее напряжение при сжатии – на 0,005 МПа, твердость – почти в 2 раза; при модифицировании ПП максимально допустимая нагрузка увеличилась на 0,5 кН, коэффициент

пластической деформации - на 7 % и предел прочности при растяжении – на  $0,003 \text{ кН/мм}^2$ . Таким образом, проведенные экспериментальные исследования механических свойств полученных нанокompозитных материалов показали, что предложенная модификация полимерных материалов углеродными нанотрубками приводит к улучшению физико-механических свойств полимеров даже при малых концентрациях углеродных нанотрубок (в пределах 0,01- 0,05 мас.% для полиметилметакрилата и в пределах 0,1-0,4 мас.% для полипропилена).

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

11. Разработанная методика получения композиционных материалов на основе рассматриваемых полимеров (полиметилметакрилат, полипропилен, поливиниловый спирт, поливинилпирролидон), допированных углеродными нанотрубками, значительно расширяет сферу использования их в качестве полупроводниковых материалов, в том числе в области полупроводниковой электронной техники. Кроме того, биосовместимость поливинилового спирта и поливинилпирролидона в сочетании с проводящими свойствами композитов на их основе, полученных путем допирования углеродными нанотрубками, позволяют использовать их в качестве биосенсоров

(проводящие материалы для обнаружения биомолекул могут быть применены в медицине для диагностики заболеваний и др.), а также проводящих полимеров для создания гибких и биосовместимых электронных устройств, способных взаимодействовать с биологическими системами.

## ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРЫ

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

- Engineering and Science. — 2011. — Vol. 51. — P. 1286–1300. — DOI: [10.1002/pen.21938].
10. B. Ribeiro, E. C. Botelho, M. L. Costa, C. F. Bandeira Carbon nanotube buckypaper reinforced polymer composites: a review // *Polímeros*. — 2017. — Vol. 27. — DOI: [10.1590/0104-1428.03916].
  11. W. Koch, M.C. Holthausen *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. — 2nd ed. — Hoboken, NJ: Wiley, 2001. — 293 p.
  12. Y. Liu, S. Kumar Polymer/Carbon Nanotube Nano Composite Fibers— A Review // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – Vol. 6 – P. 6069-6087
  13. A. Alamry, K. Seyed Saeid Rahimian, A. Abdullah H., A. Arockiarajan Carbon nanotube characteristics and enhancement effects on the mechanical features of polymer-based materials and structures – A review. *Journal of Materials Research and Technology*. – Vol. 24 – 2023. – P. 6495-6521
  14. G. Kim, S. Kim, S.-Y. Lee, M. Hussain, Y.-H. Choa Enhancement of conductive pathway of functionalized CNT dispersed poly(methylmethacrylate) nanocomposites // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. — 2013. — Vol. 13. — P. 3936–3943.
  15. H. Jung, S. Y. An, J. S. Lim, D. Kim Transparent conductive thin film synthesis based on single-walled carbon nanotubes dispersion containing polymethylmethacrylate binder // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. — 2011. — Vol. 11. — P. 6345–6349.
  16. I. N. Mazov, V. L. Kuznetsov, S. I. Moseenkov Electrophysical and electromagnetic properties of pure MWNTs and MWNT/PMMA composite materials depending on their structure // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. — 2010. — Vol. 18. — P. 505–515.
  17. Л.П. Ичкитидзе, К.Д. Попович, В.В. Сучкова, Д.И. Рябкин, В.А. Петухов, Д.В. Тельшев, С.В. Селищев, А.Ю. Герасименко Гибкие электропроводящие пленки на основе биосовместимого композитного материала // *Журнал технической физики*. – Т. 95. – Вып.3. – 2025 – С. 644-652.

18. А.А. Лешок, И.Н. Германенко, С.В. Гапоненко, В.Е. Борисенко  
Фотолюминесцентные свойства полимерных композиций с  
нанокристаллическим кремнием // Журнал прикладной спектроскопии.  
– 1994. – Т. 61. – № 3-4. – С. 237-240.
19. А.Д. Помогайло, А.С. Розенберг, И.Е. Уфлянд Наночастицы металлов в  
полимерах // М.: Химия. – 2000. – 672 с.
20. А. Rubio Formation and electronic properties of BC<sub>3</sub> single-wall nanotubes  
upon boron substitution of carbon nanotubes // Phys. Rev. B. - 2004. - V. 69.  
- P. 245403.
21. N.P. Polikarpova, S.V. Boroznin, I.V. Zaporotzkova, I.V. Shanaev  
Investigation of the Gas Atoms Interaction with BC Nanotube // Journal of  
nano- end electronic physics. – 2015. – V. 7. - №4. – P. 04060 (3pp)
22. N.P. Polikarpova, I.V. Zaporotzkova, E.V. Perevalova Boron Nanotubes:  
Sorption Properties and Proton Conductivity // Nanoscience and  
Nanotechnology Letters. – 2011. – V. 3. – № 6. – P. 850-855.
23. I.V. Zaporotzkova, D.E. Vilkeeva, L.S. Elbakyan Sensor activity of titanium  
dioxide nanotubes in relation to acetone molecules // Journal of Physics:  
Conference Series 2021. – Ser. 1967. – 012048 DOI: 10.1088/1742-  
6596/1967/1/012048
24. B.S. Ghuman Nanocomposites—A Review // Journal of Chemical Sciences.  
– 2020. – № 5. – P. 506–510.
25. B. Le, J. Khaliq, D. Huo, X. Teng, I. Shyha A Review on Nanocomposites //  
Journal of Manufacturing Science and Engineering. – Part 1: Mechanical  
Properties. – 2020. – P. 100801. <https://doi.org/10.1115/1.4047047>.
26. M.N. Egbo A fundamental review on composite materials and some of their  
applications in biomedical engineering // Journal of King Saud University -  
Engineering Sciences. – № 33. – 2020. – P. 557–568.  
<https://doi.org/10.1016/j.jksues.2020.07.007>.
27. R. Saito, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus Physical properties of carbon  
nanotubes. - London: Imperial College Press. – 1999. – P.251

28. P. J. F. Harris Carbon nanotubes and relative structures // New materials of twenty-first century. - New York: Cambridge University Press. – 1999. – P.336
29. M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. Avouris Carbon nanotubes: synthesis, structure, properties, and application. – Berlin: Springer-Verlag. – 2000. – P.464
30. L. Yaodong, K. Satish Polymer/Carbon Nanotube Nano Composite Fibers— A Review // ACS Appl. Mater. Interfaces. – Vol. 6. – 2014. – P.6069–6087.
31. J. Chen, L. Yan, W. Song, D. Xu Interfacial characteristics of carbon nanotube-polymer composites: A review // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – Vol. 114. – 2018. – P.149–169.
32. A. Alamry, S. Saeid R. Kolor, A. H. Alshehri, A. Arockiarajan Carbon nanotube characteristics and enhancement effects on the mechanical features of polymer-based materials and structures – A review // Journal of Materials Research and Technology. – Vol.24. – 2023. – P. 6495-6521
33. И.В. Запороцкова Углеродные и неуглеродные наноматериалы и композитные структуры на их основе: строение и электронные свойства. - Волгоград: Изд-во ВолГУ, 2009. - 456 с.
34. П.Н. Дьячков Электронные свойства и применение углеродных нанотрубок. - М.: БИНОМ, 2010. - 488 с.
35. А.В. Елецкий Сорбционные свойства углеродных наноструктур // Успехи физических наук. – 2004. – Т. 174. – № 11. – С. 1191–1231.
36. И.В. Запороцкова Строение, свойства и перспективы использования нанотубулярных материалов // Нанотехника. – 2005. – № 4. – С. 21 – 30.
37. A.A. Barzinjy, S. Hamad, M.N. Rashko, A.H. Hamad Mechanical Properties of Carbon Nanotubes (CNTs): A Review // Eurasian Journal of Science and Engineering. – Vol. . – Issue 2. – 2022. – P.54-68

38. J.-Y. Hsieh, J.-M. Lu, M.-Yi Huang, Chi-Ch. Hwang Theoretical variations in the Young's modulus of single-walled carbon nanotubes with tube radius and temperature: a molecular dynamics study // *Nanotechnology*. – Vol. 17. – Issue 15. – 2006. – P. 3920 DOI 10.1088/0957-4484/17/15/051
39. A. Jorio, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus *Carbon Nanotubes: Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications* // Berlin: Springer. – 2008. – 720 p. ISBN 978-3-540-72864-1.
40. A. J. Ghaffoori, W.R. Abdul-Adheem A Review of Carbon Nanotubes Electrical Properties for Future Nanotechnology Applications // *Journal of AL-Rafidain University College for Sciences*. – Vol.45. – Issue 2. – 2019. – P.207-222 DOI:10.55562/jrucs.v45i2.123
41. P.L. McEuen, M.S. Fuhrer, H. Park, Single-walled carbon nanotube electronics // *IEEE Transactions on Nanotechnology*. – Vol.1. – Issue1. – 2002. – P.78-85 DOI: 10.1109/TNANO.2002.1005429
42. W. Bauhofer, J. Z. Kovacs A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites // *Composites Science and Technology*. – Vol. 69. – Issue 10. – 2009. – P. 1486-1498 <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2008.06.018>
43. Е.С. Сергеев Зависимость эквивалентных коэффициентов теплопроводности однослойной углеродной нанотрубки от ее хиральности // *Вестник Московского государственного технического университета им. Н. Э. Баумана. Серия «Естественные науки»*. – Issue 2. – 2018. – С.97-101
44. A.N. Volkov, L.V. Zhigilei Thermal Conductivity of Single-Walled Carbon Nanotubes: Molecular Dynamics Study // *The Journal of Physical Chemistry C*. – Vol.114. – Issue13. – 2010. – P. 5513–5523 DOI: 10.1021/jp906131w
45. I.V. Zaporotskova, A.A. Krutoyarov, L.S. Elbakyan. About adsorption of the polyethylene monomer unit on the single-walled carbon nanotubes surface // *European Polymer Congress (EPF 2013). Book of Abstracts*. – (Pisa, Italy, 16 – 21 June, 2013). – Pisa. – 2013. – P.3-6

46. I.V. Zaporotzkova, L.S. Elbakyan, N.P. Polikarpova The polymers filled with carbon nanotubes as new materials in stomatology // European Polymer Congress (EPF 2013). Book of Abstracts. – (Pisa, Italy, 16 – 21 June, 2013). – Pisa. – 2013. – P.3-31
47. И.В. Запороцкова, А.А. Крутояров, Л.С. Элбакян Исследование механизма адсорбции мономерного звена полиэтилена на поверхности углеродной нанотрубки // Материалы XIX Международного симпозиума «Динамические и технологические проблемы механики конструкций и сплошных сред» им. А.Г. Горшкова. (Москва, 18-22 февраля 2013 г). - Том 1. – Москва. – 2013. - с. 101-102
48. I.V. Zaporotzkova, L.S. Elbakyn, A.A. Krutoyarov About adsorption of the polyethylene monomer unit on the single-walled carbon nanotube surface // International Conference Advanced carbon Nanostructures ACNS'2013. Book of Abstracts (St. Petersburg, Russia, July 01-05, 2013). – St. Petersburg. 2013. - p. 2.17
49. J.P. Greene Automotive Plastics and Composites. Materials and Processing // A volume in Plastics Design Library. – 2021. – P.83-105 <https://doi.org/10.1016/C2018-0-03030-3>
50. E. A. Campo Selection of Polymeric Materials. – Norwich, NY: William Andrew Publishing. – 2008. – P. 21-50
51. N.-V. Stanciu, Felicia Stan, I.-L. Sandu, C. Fetecau, A.-M. Turcanu Thermal, Rheological, Mechanical, and Electrical Properties of Polypropylene/Multi-Walled Carbon Nanotube Nanocomposites // Polymers. — Vol. 13. — Issue 2. — 2021 <https://doi.org/10.3390/polym13020187>
52. D. Kang, S. Hwang, B. Jung, J. Shim Characterizations of Polypropylene/Single-Walled Carbon Nanotube Nanocomposites Prepared by the Novel Melt Processing Technique with a Controlled Residence Time // Processes. — Vol. 9. — Issue 8. — 2021. — P.1395; <https://doi.org/10.3390/pr9081395>

53. M. Sabet, Hassan Soleimani The Impact of Carbon Nanotube on the Thermal Properties of Polypropylene Defect and Diffusion Forum 2023 Vol. 429 191-208 DOI:10.4028/p-uUQ9pX
54. Jayvardhan Patil, H. Patil, R. Sankpal, D. Rathod, K. Patil, P.R. Kubade, H. B. Kulkarni Studies on mechanical and thermal performance of carbon nanotubes/polypropylene nanocomposites // *Materials Today: Proceedings.* — Vol. 46. — Part 17. — 2021. — P. 7182-7186
55. M. L. Sahli, Th. Barriere, X. Roizard, M. Assoul Investigating mechanical, thermal and rheological properties of polypropylene/carbon nanotubes composites // *Microsyst Technol.* — Vol. 26. — 2020. — P. 3023–3027 <https://doi.org/10.1007/s00542-020-04833-6>
56. M. Sabet Multi-walled carbon nanotube reinforcement in polypropylene nanocomposites: comprehensive analysis of thermal behavior, mechanical properties, and dispersion characteristics // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.* — Vol. 149. — 2024. — P.3165-3179 <https://doi.org/10.1007/s10973-024-12893-3>
57. F. Stan, A.-M. Turcanu (Constantinescu), C. Fetecau Analysis of Viscoelastic Behavior of Polypropylene/Carbon Nanotube Nanocomposites by Instrumented Indentation Center of Excellence // *Polymers.* — Vol. 12. — Issue 11. — 2020. — P.2535 <https://doi.org/10.3390/polym12112535>
58. P.S. Bisht, G. Arora, H. Pathak Strain-rate sensitivity analysis of microwave processed polypropylene-carbon nanotube composites // *Journal of Engineering Research.* — 2024 <https://doi.org/10.1016/j.jer.2024.04.022>
59. Yu Jia, Ke Peng, X.-L. Gong , Zh. Zhang Creep and recovery of polypropylene/carbon nanotube composites // *International Journal of Plasticity.* — Vol. 27. — Issue 8. — 2011. — P. 1239-1251 <https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2011.02.004>
60. M.K. Hassanzadeh-Aghdam, M.J. Mahmoodi, R.A. Creep Performance of CNT polymer nanocomposites -An emphasis on viscoelastic interphase and

- CNT agglomeration // *Composites Part B: Engineering*. — Vol. 168. — 2019. — P.274-281 <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.12.093>
61. Ch. Wu, R. Wu, L.-H. Tam The creep behavior of semicrystalline carbon nanotube/polypropylene nanocomposite: A coarse-grained molecular study // *Polymer Degradation and Stability*. — Vol. 196. — 2022. — P.109834 <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2022.109834>
62. B. Arash, H.S. Park, T.Rabczuk Mechanical properties of carbon nanotube reinforced polymer nanocomposites: A coarse-grained model // *Composites Part B: Engineering*. — Vol. 80. — 2015. — P. 92-100 <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.05.038>
63. M. Sabet Enhancing the thermal and crystallization properties of polypropylene through carbon nanotube integration: a comprehensive investigation // *Iranian Polymer Journal*. — Vol. 33. — 2024. — P. 727–741 <https://doi.org/10.1007/s13726-024-01278-w>
64. F.Xu, A. Sadrzadeh, Zh.Xu, B. I. Yakobson Can carbon nanotube fibers achieve the ultimate conductivity?—Coupled-mode analysis for electron transport through the carbon nanotube contact // *Journal of Applied Physics*— 114. — 2013. — P.063714 <https://doi.org/10.1063/1.4818308>,
65. A. Ameli, M. Nofar, C.B. Park, P. Pötschke, G. Rizvi, Polypropylene/carbon nanotube nano/microcellular structures with high dielectric permittivity, low dielectric loss, and low percolation threshold // *Carbon*. — Vol.71. — 2014. — P. 206-217 <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.01.031>
66. Gulrez S.K., Mohsin M.A., Shaikh H., Anis A., Pulose A.M., Yadav M.K., Qua E.H.P., Al-Zahrani S. A review on electrically conductive polypropylene and polyethylene // *Polymer Composites*.— Vol. 35. — 2014. — P. 900–914. — DOI: 10.1002/pc.22734.
67. Zhao K., Li S., Huang M., Shi X. et al. Remarkably Anisotropic Conductive MWCNTs/Polypropylene Nanocomposites with Alternating Microlayers // *Chemical Engineering Journal*.— Vol. 358. — 2018. — P. 131–140. — DOI: 10.1016/j.cej.2018.10.078.

68. Li Ch., Zhiwei J., Liangzhao X., Yang W. Electrical conductivity of carbon nanotube/polypropylene composites prepared through microlayer extrusion technology // *Journal of Polymer Engineering*. - Vol. 37. — Issue 8. - 2017. - P.1-9. - DOI: 10.1515/polyeng-2016-0040.
69. Bauhofer W., Kovacs J.Z. A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites // *Composites Science and Technology*. - 2009. - Vol. 69. - P. 1486-1498. - DOI: 10.1016/j.compscitech.2008.06.018.
70. Tiwari S.K., Mishra J., Hatui G., Nayak G.C. Conductive Polymer Composites Based on Carbon Nanomaterials // *Conducting Polymer Hybrids* / ed. by V. Kumar, S. Kalia, H. Swart. - Cham: Springer, 2017. - (Springer Series on Polymer and Composite Materials). - P. 117-142. - DOI: 10.1007/978-3-319-46458-9\_4.
71. Wang J., Kazemi Y., Wang S., Hamidinejad M. [et al.] Enhancing the electrical conductivity of PP/CNT nanocomposites through crystal-induced volume exclusion effect with a slow cooling rate // *Composites Part B: Engineering*. — Vol. 183. — 2020. — P. 107663. — DOI: 10.1016/j.compositesb.2019.107663.
72. Balam A., Pech-Pisté R., Valdez-Nava Z., Gamboa F., Castillo-Atoche A., Avilés F. A Comparative Study of the Electrical and Electromechanical Responses of Carbon Nanotube/Polypropylene Composites in Alternating and Direct Current // *Sensors*. - Vol. 22, no. 2. – 2022. — P. 484. - DOI: 10.3390/s22020484.
73. Kang D., Hwang S., Jung B., Shim J. Characterizations of Polypropylene/Single-Walled Carbon Nanotube Nanocomposites Prepared by the Novel Melt Processing Technique with a Controlled Residence Time // *Processes*.— Vol. 9, no. 8. — 2021. —P. 1395. — DOI: 10.3390/pr9081395.
74. Wang J., Kazemi Y., Wang S. et al. Enhancing the electrical conductivity of PP/CNT nanocomposites through crystal-induced volume exclusion effect

- with a slow cooling rate // *Composites Part B: Engineering*. — 2019. — Vol. 183. — P. 107663. — DOI: 10.1016/j.compositesb.2019.107663.
75. Zaccone M., Armentano I., Cesano F., Scarano D., Frache A., Torre L., Monti M. Effect of Injection Molding Conditions on Crystalline Structure and Electrical Resistivity of PP/MWCNT Nanocomposites // *Polymers*. — 2020. — Vol. 12. — Issue 8. — P. 1685. — DOI: 10.3390/polym12081685.
76. Alimoradi Y., Nourisefat M., Nazokdast H. Concurrent effect of shear flow and CNT presence on crystallization behavior and electrical properties of polypropylene based nanocomposites: A comprehensive structure-property investigation // *Journal of Composite Materials*. — 2024. — Vol. 58. — Issue 13. — P. 00219983241245998. — DOI: 10.1177/00219983241245998.
77. Coppola B., Di Maio L., Incarnato L., Tulliani J.-M. Preparation and Characterization of Polypropylene/Carbon Nanotubes (PP/CNTs) Nanocomposites as Potential Strain Gauges for Structural Health Monitoring // *Nanomaterials*. — 2020. — Vol. 10. — Issue 4. — P. 814. — DOI: 10.3390/nano10040814.
78. Tudose I.V., Mouratis K., Ionescu O.N., Romanitan C., Pachiu C., Tutunaru-Brincoveanu O., Sucheana M.P., Koudoumas E. Comparative Study of Graphene Nanoplatelets and Multiwall Carbon Nanotubes-Polypropylene Composite Materials for Electromagnetic Shielding // *Nanomaterials*. — 2022. — Vol. 12. — Issue 14. — P. 2411. — DOI: 10.3390/nano12142411.
79. Kaushal A., Singh V. Electromagnetic interference shielding response of multiwall carbon nanotube/polypropylene nanocomposites prepared via melt processing technique // *Polymer Composites*. — 2021. — Vol. 42. — Issue 3. — P. 1148-1154. — DOI: 10.1002/pc.25889.
80. Kaushal A., Singh V. Excellent electromagnetic interference shielding performance of polypropylene/carbon fiber/multiwalled carbon nanotube nanocomposites // *Polymer Composites*. — 2022. — Vol. 43. — Issue 6. — P. 3708-3715. — DOI: 10.1002/pc.26649.

81. Gao Y., Zhang J., Liang J., Yuan D., Zhao W. Research progress of poly(methyl methacrylate) microspheres: Preparation, functionalization and application // *European Polymer Journal*. — 2022. — Vol. 175. — P. 111379. — DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2022.111379.
82. Mathur R.B., Pande S., Singh B.P., Dhama T.L. Electrical and mechanical properties of multi-walled carbon nanotubes reinforced PMMA and PS composites // *Polymer Composites*. — 2008. — Vol. 29. — Issue 7. — P. 717-727.
83. Jindal P., Sain M., Kumar N. Mechanical Characterization of PMMA/MWCNT Composites Under Static and Dynamic Loading Conditions // *Materials Today: Proceedings*. — 2015. — Vol. 2. — Issue 4–5. — P. 1364–1372.
84. Kalakonda P., Bann S. Thermomechanical properties of PMMA and modified SWCNT composites // *Nanotechnology, Science and Applications*. — 2017. — Vol. 10. — P. 45–52. — DOI: 10.2147/NSA.S123734.
85. Mohamadian N., Ramhormozi M.Z., Wood D.A., Ashena R. Reinforcement of oil and gas wellbore cements with a methyl methacrylate/carbon-nanotube polymer nanocomposite additive // *Cement and Concrete Composites*. — 2020. — Vol. 114. — P. 103763. — DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2020.103763.
86. David O.B., Banks-Sills L., Aboudi J., Fourman V. Evaluation of the Mechanical Properties of PMMA Reinforced with Carbon Nanotubes - Experiments and Modeling // *Experiments and Modeling*. — 2014. — Vol. 54. — P. 175-186.
87. Navidfar A., Azdast T., Ghavidel A.K. Influence of processing condition and carbon nanotube on mechanical properties of injection molded multi-walled carbon nanotube/poly methyl methacrylate nanocomposites // *Journal of Applied Polymer Science*. — 2016. — Vol. 133. — Issue 31. — P. 43738. — DOI: 10.1002/app.43738.

88. Pahlevanzadeh F., Bakhsheshi-Rad H.R., Ismail A.F., Aziz M. Development of PMMA-Mon-CNT bone cement with superior mechanical properties and favorable biological properties for use in bone-defect treatment // *Materials Letters*. — 2018. — Vol. 240. — P. — DOI: 10.1016/j.matlet.2018.12.044.
89. Pahlevanzadeh F., Bakhsheshi-Rad H.R., Hamzah E. In-vitro biocompatibility, bioactivity, and mechanical strength of PMMA-PCL polymer containing fluorapatite and graphene oxide bone cements // *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. — 2018. — Vol. 82. — P. 257-267. — DOI: 10.1016/j.jmbbm.2018.03.016.
90. Pahlevanzadeh F., Bakhsheshi-Rad H.R., Kharaziha M., Kasiri-Asgarani M., Omidi M., Razzaghi M., Ismail A.F., Sharif S., RamaKrishna S., Berto F. CNT and rGO reinforced PMMA based bone cement for fixation of load bearing implants: Mechanical property and biological response // *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. — 2021. — Vol. 116. — P. 104320. — DOI: 10.1016/j.jmbbm.2021.104320.
91. Yuan H., Xiong Y., Shen Q., Luo G., Zhou D., Liu L. Synthesis and electromagnetic absorbing performances of CNTs/PMMA laminated nanocomposite foams in X-band // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. — 2018. — Vol. 107. — P. 334-341. — DOI: 10.1016/j.compositesa.2018.01.025.
92. Zhou D., Yu Z., Yuan H., Luo G., Hu R., Jiang X., Shen Q. Achieving wideband electromagnetic wave absorbing performance for PMMA-based composites foam by designing the alternating directional (AD) microporous structure // *Materials Today Advances*. — 2023. — Vol. 19. — P. 1-27. — DOI: 10.2139/ssrn.4450404
93. Liu H., Yang Y., Tian N., You C., Yang Y. Foam-structured carbon materials and composites for electromagnetic interference shielding: Design principles and structural evolution // *Carbon*. — 2024. — Vol. 217. — P. 118608. — DOI:10.1016/j.carbon.2023.118608

94. Zhou D., Yuan H., Yu Z., Guo W., Xiong Y., Luo G., Shen Q. Broadband electromagnetic absorbing performance by constructing alternate gradient structure (AGS) for PMMA-based foams // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. — 2021. — Vol. 149. — P. 106578. — DOI: 10.1016/j.compositesa.2021.106578.
95. Tan W.K., Matsubara Y., Yokoi A., Kawamura G., Matsuda A., Sugiyama I., Shibata N., Ikuhara Y., Muto H. Transparent conductive polymer composites obtained via electrostatically assembled carbon nanotubes–poly(methyl methacrylate) composite particles // *Advanced Powder Technology*. — 2022. — Vol. 33. — Issue 4. — P. 103528. — DOI: 10.1016/j.appt.2022.103528.
96. Li T., Zhao G., Zhang L., Wang G., Li B., Gong J. Ultralow-threshold and efficient EMI shielding PMMA/MWCNTs composite foams with segregated conductive network and gradient cells // *Express Polymer Letters*. — 2020. — Vol. 14. — Issue 7. — P. 685–703. — DOI: 10.3144/expresspolymlett.2020.56.
97. Imran S.M., Go G.M., Hussain M., Al-Harhi M.A. Multiwalled carbon nanotube-coated poly-methyl methacrylate dispersed thermoplastic polyurethane composites for pressure-sensitive applications // *Macromol.* — 2022. — Vol. 2. — Issue 2. — P. 211–224. — DOI: 10.3390/macromol2020014.
98. Blokhin A., Stolyarov R., Burmistrov I.N., Gorshkov N.V. Increasing electrical conductivity of PMMA-MWCNT composites by gas phase iodination // *Composites Science and Technology*. — 2021. — Vol. 214. — P. 108972. — DOI: 10.1016/j.compscitech.2021.108972.
99. Kuromatsu S., Watanabe T., Nonoguchi Y., Suga R., Hashimoto O., Koh S. Single-wall carbon nanotube-based flexible monopole antenna fabricated using poly(methyl methacrylate)-supported transfer technique // *Asia-Pacific Microwave Conference (APMC)*. — Yokohama, Japan, 2022. — P. 866–868. — DOI: 10.23919/APMC55665.2022.9999853.

100. Ziani D., Mohammed B., Rouissat M., Mokaddem A. Design optimization for microstrip antennas based on polymethyl methacrylate (PMMA) substrate and carbon nanotube (CNT) conductive material in sub-6 GHz band // Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences. — 2024. — Vol. 13. — Issue 1. — Art. 26. — DOI: 10.1186/s43088-024-00486-w.
101. Song W., Zhao X., Jin Z., Fan L., Ji X., Deng J., Jizhou Duan Poly(vinyl alcohol) for multi-functionalized corrosion protection of metals: A review // Journal of Cleaner Production. – Vol. 394. – 2023. - P.136390 <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.136390>
102. Santos J. de A., Valente A.J.M., Muniz E.C. Poly(vinyl alcohol) (PVA) for gene delivery: A systematic review // Journal of Drug Delivery Science and Technology. – Vol. 101, Part A. – 2024. - P. 106149 <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2024.106149>
103. Mallakpour Sh., Tabesh F., Chaudhery Hussain M. A new trend of using poly(vinyl alcohol) in 3D and 4D printing technologies: Process and applications // Advances in Colloid and Interface Science. – Vol. 301. – 2022. - P.102605 <https://doi.org/10.1016/j.cis.2022.102605>
104. Mallakpour S., Abdolmaleki A., Borandeh S. L-Phenylalanine amino acid functionalized multi walled carbon nanotube (MWCNT) as a reinforced filler for improving mechanical and morphological properties of poly(vinyl alcohol)/MWCNT composite // Progress in Organic Coatings. — Vol. 77. — Issue 11. — 2014. — P. 1966-1971. — <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.07.005>
105. Jose J., De S.K., AlMa'adeed M.A., Bhadra Dakua J., Sreekumar P.A., Sougrat R., Al-Harhi M.A. Compatibilizing role of carbon nanotubes in poly(vinyl alcohol)/starch blend // Starch - Stärke. — Vol. 67. — Issue 1-2. — 2015. — P. 147-153. — . <https://doi.org/10.1002/star.201400074>
106. Chen W., Tao X., Xue P., Cheng X. Enhanced mechanical properties and morphological characterizations of poly(vinyl alcohol)-carbon nanotube

- composite films // *Applied Surface Science*. — 2005. — Vol. 252. — Issue 5. — P. 1404-1409. — <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.02.138>
107. Yang Z., Xu D., Liu J. [и др.] Fabrication and characterization of poly(vinyl alcohol)/carbon nanotube melt-spinning composites fiber // *Progress in Natural Science: Materials International*. — 2015. — Vol. 25. — Issue 5. — P. 437-444. — <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2015.09.014>
108. Lee W.J., Clancy A.J., Fernández-Toribio J.C. [et al.] Interfacially-grafted single-walled carbon nanotube/poly(vinyl alcohol) composite fibers // *Carbon*. - 2019. - Vol. 146. - P. 162-171. - <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.01.075>
109. Fan J., Deng S., Li G. [et al.] Synergistic effect of carbon nanotubes and polyvinyl alcohol on the mechanical performance and microstructure of cement mortar // *Nanotechnology Reviews*. — 2024. — Vol.13. — P. 202400028. — <https://doi.org/10.1515/ntrev-2024-0028>
110. Hou C.-H., Liu N.-L., Hsu H.-L., Den W. Development of multi-walled carbon nanotube/poly(vinyl alcohol) composite as electrode for capacitive deionization // *Separation and Purification Technology*. - 2014. - Vol. 130. - P. 7-14. - <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.04.004>
111. Amrin S., Deshpande V.D. Dielectric relaxation and ac conductivity behavior of carboxyl functionalized multiwalled carbon nanotubes/poly(vinyl alcohol) composites // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. — 2017. — Vol. 87. — P. 317-326. — <https://doi.org/10.1016/j.physe.2016.10.045>
112. Cao L., Liu Y., Wang J. [et al.] Multi-Functional Properties of MWCNT/PVA Buckypapers Fabricated by Vacuum Filtration Combined with Hot Press: Thermal, Electrical and Electromagnetic Shielding // *Nanomaterials*. — 2020. — Vol. 10. — Issue 12. — P. 2503. — <https://doi.org/10.3390/nano10122503>
113. Mohammed M.I., Zahran H.Y., Zyoud S. et al. Simple processed polyvinyl alcohol/multi-wall carbon nanotube polymeric nanocomposites for

- high-performance optoelectronics // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. — 2024. — Vol. 35. — P. 515. — DOI: 10.1007/s10854-024-12144-z.
114. Chen M.-C., Sun Y.-C., Chen Y.-H. Electrically conductive nanofibers with highly oriented structures and their potential application in skeletal muscle tissue engineering // *Acta Biomaterialia*. — 2013. — Vol. 9. — Issue 3. — P. 5562-5572. — DOI: 10.1016/j.actbio.2012.10.024.
115. Kim G.-M., Asran A.S., Michler G.H. et al. Electrospun PVA/HAp nanocomposite nanofibers: biomimetics of mineralized hard tissues at a lower level of complexity // *Bioinspiration & Biomimetics*. — 2008. — Vol. 3. — Issue 4. — P. 046003. — DOI: 10.1088/1748-3182/3/4/046003.
116. Abd El-Mohdy H., Ghanem S. Biodegradability, antimicrobial activity and properties of PVA/PVP hydrogels prepared by  $\gamma$ -irradiation // *Journal of Polymer Research*. — 2008. — Vol. 16. — Issue 1. — P. 1-10. — DOI: 10.1007/s10965-008-9196-0.
117. Malka E., Margel S. Engineering of PVA/PVP Hydrogels for Agricultural Applications // *Gels*. — 2023. — Vol. 9. — Issue 11. — P. 895. — DOI: 10.3390/gels9110895.
118. Gökmeşe F., Uslu İ., Aytimur A. Preparation and Characterization of PVA/PVP Nanofibers as Promising Materials for Wound Dressing // *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. — 2013. — Vol. 52. — Issue 12. — P. 1259-1265. — DOI: 10.1080/03602559.2013.814144.
119. Сигал Дж. Полуэмпирические методы расчета электронной структуры. - Под ред. Дж. Сигала. Т. Т1, 2. - М.: Мир, 1980. - С. 327.
120. Попл Дж. Квантово-химические модели // *Успехи физических наук*. — 2002. - Т. 172. - № 3. С. 349 – 356.
121. Kuznetsov An.M. Ab initio quantum chemical studies of halogen atoms and halogenide ions chemisorbed on a Cu(111) surface// *Electrochim. Acta*. — 1995. — Vol. — 40. — P.2483-2485.

122. Fuchs M., Scheffler. M. Ab initio pseudopotentials for electronic structure calculations of poly-atomic systems using density-functional theory // *Computer Physics Communications*. – 1999. – Vol. 119. - P. 67-98.
123. Ибрагимов И. Б., Ковшов А.Н., Назаров Ю.Ф. Основы компьютерного моделирование наносистем. - М.: Лань, 2010. – 373 с.
124. Блатов В.А., Шевченко А.П., Пересыпкина Е.В. Полуэмперические расчетные методы квантовой химии: учебное пособие. – Изд.2.- Самара: Изд-во «Универс-групп».- 2005.- 32с.
125. Dewar M.J.S., Thiel W. Ground states of molecules.The MNDO method. Approximations and Parameters // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1977 – V. 99 – P. 4899 – 4906.
126. Stewart J.J.P. // *J. Computational Chemistry*. - 1989. - Vol. 10. - P. 221–264.
127. Dewar M. J. S., Zoebisch E. G., Healy E. F. and Stewart J.J.P. // *J. Am. Chem. Soc.* - 1985. - Vol. 107. - P. 3902–3909.
128. Полещук О.Х., Кижнер Д.М. Химические исследования методами расчета электронной структуры молекул: учебное пособие. – Томск: Издательство ТГПУ, 2006. – 146 с. – ISBN 5-222-00106-7.
129. Соловьев М.Е., Соловьев М.М. Компьютерная химия. – Москва: Солон-Пресс, 2005. – 536 с. – ISBN 5-98003-188-Х.
130. Цирельсон В.Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела: учебное пособие для вузов. – 3-е изд. – Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. – 495 с. – ISBN 978-5-9963-1668-7.
131. Bachrach S.M. *Computational Organic Chemistry*. – Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2007. – 478 p. – ISBN 978-1-118-29192-4.
132. Kohn W., Sham J.L. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // *Phys. Rev.* - 1965. - Vol. 140. - P. A1133-A1138.
133. Beckstedte M., Kley A., Neugebauer J., Scheffler M. Density functional theory calculations for poly-atomic systems: electronic structure,

- static and elastic properties and ab initio molecular dynamics // *Comp. Phys. Commun.* - 1997. - Vol. 107. - P. 187-205.
134. Perdew J.P., Zunger A. Self-interaction correction to density functional approximation for many-electron systems // *Phys. Rev. B* - 1981. – Vol. 23. – P. 5048-5079.
135. Becke A.D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior // *Phys. Rev. A.* – 1988. – Vol. 38. – P. 3098 - 3100.
136. Perdew J.P. Erratum: Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas // *Phys. Rev. B.* – 1986. – Vol. 34. – P. 7406-7406.
137. Yoshida Y. Superconducting single crystals of tac encapsulated in carbon nanotubes // *Appl. Phys. Lett.* – 1994. – Vol. 64. – P. 3048–3050.
138. Слэтер Дж. Электронная структура молекул. — М.: Мир. -1965. - С. 587.
139. Заградник Р., Полак Р. Основы квантовой химии.— М.: Мир. — 1979. — с. 504.
140. А.К. Ширяев Квантовая механика и квантовая химия: учеб.-метод. пособие. – Самара: Самар. гос. техн. университет. – 2010. – С.119
141. Curtiss L.A., Raghavachari K., Redfern P.C., Rassolov V., Pople J.A. Gaussian-3 (G3) theory for molecules containing first and second-row atoms // *J. Chem. Phys.* – 1998. – Vol. 109. – P. 7764–7776
142. Cramer C. J. *Essentials of Computational Chemistry.* — 2nd ed. — Chichester: Wiley. — 2004. — P.596. — ISBN 0-470-09182-7.
143. Pople J. A. *Theoretical Models for Chemistry* // *Nobel Lecture.* – 1998. – P.246-260
144. Игнатов С.К. Квантовохимическое моделирование атомно-молекулярных процессов. – Нижний Новгород: Нижегородский государственный университет им.Н.И.Лобачевского. – 2019. – С.94

145. Israelachvili J. N. Intermolecular and Surface Forces — 3rd ed. — Amsterdam: Academic Press, 2011. — P.704. — ISBN 978-0-12-375182-9.
146. Atkins P., de Paula J. – Physical Chemistry. — 11th ed. — Oxford: Oxford University Press. — s 2018. — P.1014. — ISBN 978-0-19-876986-6.
147. Wales D. J. Energy Landscapes and Molecular Structure. — Cambridge: Cambridge Univ. Press. —2003. — P.692. — ISBN 978-0-521-81421-3.
148. Mamedov B.A., Somuncu E., Karatas E. A general approximation method for accurate evaluation of the intermolecular potential parameters by using density functional theory // Kuwait Journal of Science. – Vol. 51. – Issue 1. – 2024. – P.100132 <https://doi.org/10.1016/j.kjs.2023.09.006>
149. Berry R. S., Beck T. L., Davis H. L. Atomic and Molecular Clusters. — London: Elsevier, 2000. — P.560. — ISBN 978-0-12-092860-4.
150. Веревкин С. П. Молекулярные кластеры: структура и свойства. — М.: Физматлит, 2010. — 288 с. — ISBN 978-5-9221-1234-5
151. Зеленский К. Л. Компьютерное моделирование нанокластеров. — СПб.: Лань, 2018. — 320 с. — ISBN 978-5-8114-2876-2.
152. Эварестов Р. А., Смирнов В. А. Методы теории групп в квантовой химии твердого тела // Л. : ЛГУ. - 1987. – С375.
153. Жидомиров Г. Д., Михейкин И. Д. Кластерное приближение в квантовохимических исследованиях хемсорбции и поверхностных структур // Итоги науки и техники ВИНТИ АН СССР. М.: ВИНТИ. - 1984. – С. 161.
154. Литинский А.О. Электронное строение апротонных и основных центров поверхностей ZnO и SiO<sub>2</sub> и особенности их взаимодействия с молекулами H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> // Сборник трудов X Всесоюзного совещания по квантовой химии. – (г. Казань, 8-11 окт. 1991 г). – Казань — 1991. – с. 47.

155. Закис Ю.Р., Канторович Л. Н., Котомин Ю. Р. и др. Модели процессов в широкощелевых твердых телах с дефектами. – Рига : Зинатне. — 1991. – С.382.
156. Elbakyan L.S., Hayrapetyan D.B., Mantashyan P.A. DFT study of GaAs quantum dot and 5CB liquid crystal molecule interaction // Journal of Molecular Graphics and Modelling. – Vol. 136. – 2025. – P.108953. <https://doi.org/10.1016/j.jmngm.2025.108953>
157. Chen Z., Nagase S., Hirsch A., Haddon R.C., Thiel W., Schleyer P.R. Side-Wall Opening of Single-Walled Carbon Nanotubes (SWCNTs) by Chemical Modification: A Critical Theoretical Study // Angew. Chem. – 2004. – V. 116. – P. 1578–1580.
158. Dinadayalane T.C., Stone L. J. –Wales defects with two different orientations in (5, 5) single-walled carbon nanotubes: a theoretical study // Chem. Phys. Lett. – 2007. – Vol. 434. – P. 86–91.
159. Budyka M.F., Zyubina T.S., Ryabenko A.G., Lin S.H., Mebel A.M. Bond lengths and diameters of armchair single wall carbon nanotubes / // Chem. Phys. Lett. – 2005. – Vol. 407. – P. 266–271.
160. Bauschlicher C.W., Ricca J.A. Binding of NH<sub>3</sub> to graphite and to a (9, 0) carbon nanotubes // Phys. Rev. B. – 2004. – Vol. 70. – P. 115409.
161. Behjatmanesh-Ardakani R. Periodic hybrid-DFT study on the N-doped TiO<sub>2</sub> (001) nanotubes as solar water splitting catalysts: A comparison with the rutile and anatase bulk phases // International Journal of Hydrogen Energy. – Vol. 48. – Issue 91. – 2023. – P. 35584-35598 <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.05.352>
162. Элбакян Л.С. Квантово-химические расчеты с применением программного пакета GAUSSIAN и графического редактора GAUSSVIEW. – Волгоград: Изд-во ВолГУ. – 2022 – 79с.
163. Элбакян Л.С. Моделирование наносистем и процессов нанотехнологий с применением программного пакета GAUSSIAN и

- графического редактора GAUSSVIEW. – Волгоград: Изд-во ВолГУ. – 2024. – 64с.
164. Zaporotskova I.V., Elbakyan L.S. The polymers with carbon nanotubes as new material in stomatology // International Conference Advanced carbon Nanostructures ACNS'2013. Book of Abstracts (St. Petersburg July 01-05, 2013). – St. Petersburg. – 2013. – p. 109
165. Zaporotskova I.V., Elbakyan L.S. The composite polymer material with carbon nanotubes as new material in stomatology // Nanoscience & nanotechnology 2013. 14th International Workshop on Nanotechnology. Frascati National Laboratories INFN. Book of abstract (Italy, Frascati, 30 September – 4 October 2013). – Italy, Frascati. – 2013. - p. 51
166. Запороцкова И.В., Элбакян Л.С. Получение новых стоматологических материалов, армированных углеродными нанотрубками // Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов. Сборник трудов XI Международной конференции. – г. Курск. – 2014. – С. 325-326.
167. Zaporotskova I.V., Elbakyan L.S. Obtaining New Dental Materials Reinforced with Carbon Nanotubes // Journal of nano- and electronic physics. – 2014. – Vol. 6. – P.03008-1-3
168. Zaporotskova I.V., Elbakyan L.S., Yarovaya K. The composite polymer material with carbon nanotubes as new material in stomatology // International Conference on NANO-structures Self-Assembly (NanoSEA 2014) Book of abstract (France 7–11 Jule, 2014). – France, Marseille, 2014. - P.146.
169. Запороцкова И.В., Элбакян Л.С. Получение новых стоматологических пластмасс, допированием углеродными нанотрубками // Физиология и медицина. Исследования, высокие технологии, стартапы: сборник статей Шестой международной научно-практической конференции “Высокие технологии, фундаментальные и

- прикладные исследования в физиологии и медицине” г. Санкт–Петербург 22–23 мая 2014 г – Санкт–Петербург: Изд-во Политехн. ун-та, 2014. – с. 33-35
170. Запороцкова И.В., Элбакян Л.С. О возможности создания полимерных нанокompозитов на основе метакриловой кислоты путем их армирования углеродными нанотрубками // Евразийский Союз Ученых. Серия: технические и физико-математические науки. – 2014. – С. 39 – 42.
171. Zaporotskova I.V., Elbakyan L.S. DFT issledovaniye mekhanizmov vzaimodeystviya osnovnikh komponentov stomatologicheskix materialov s uglerodnimi nanotrubkami [DFT investigation of the mechanisms of interaction of the basic components of dental materials with carbon nanotubes] // Materials of IX International conference «Efficient use of resources and environmental protection - key issues of mining and metallurgical complex development» and XII International science conference «Advanced technologies, equipment and analytical systems for materials and nano-materials» // Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan, (May 20-23. 2015). – Ust-Kamenogorsk. – 2015. – Part 1– P. 192-197
172. Zaporotskova I.V., Belonenko M.B., Elbakyan L.S., A.A. Krutoyarov  
Electrophysical study of methyl methacrylate reinforced with carbon nanotubes // International Conference Advanced Carbon Nanostructures ACNS'2015. Book of Abstracts (St. Petersburg June 30 - July 03, 2015). - St. Petersburg, Russia, 2015. - P. 189
173. Zaporotskova I.V., Elbakyan L.S., Vil'keeva D.E., Polikarpova N.P., Boroznin S.V., Sokolova S.S. The mechanism of amino group boundary functionalization of carbon nanotubes as method of design sensor devise // International Conference Advanced Carbon Nanostructures ACNS'2015. Book of Abstracts St. Petersburg June 30 - July 03, 2015 - St. Petersburg, Russia. – 2015 - p. 217

174. Elbakyan L.S., Zaporotskova I.V. Improvement of strength properties of dental materials by using carbon nanotubes // 31st European Conference on Surface Science ECOSS-31. Book of Abstracts (Barcelona, 31 Aug - 4 Sept 2015). – Barcelona, Spain. – 2015. – p. 367
175. Элбакян Л.С., Запороцкова И.В. Получение новых полимерных композитов на основе метилметакрилата, допированного углеродными нанотрубками // Сборник тезисов XXVII Симпозиума Современная химическая физика (г. Туапсе 20 сентября - 1 октября 2015 г.) – г. Туапсе. – 2015. – с. 211
176. Запороцкова И.В., Элбакян Л.С. Новые композитные полимеры для стоматологии: получение и свойства // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. – 2015. – № 1 (14). – С.96-107.
177. Запороцкова И.В., Элбакян Л.С. Механизм взаимодействия сложных эфиров метакриловой кислоты с углеродными нанотрубками для создания нового полимерного композитного материала // Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов. Сборник трудов XIII Международной конференции. – г. Курск. – 2016. – С. 243-247.
178. Запороцкова И.В., Элбакян Л.С., Зюзин А.К. Новые композиционные материалы на основе метилметакрилата, допированного углеродными нанотрубками: механические свойства и механизм образования // Труды международной научно-технической конференции нанотехнологии функциональных материалов (НФМ'16) (г. Санкт-Петербург 21-25 июня 2016 года). – Санкт-Петербург — 2016 - с.434-442
179. Запороцкова И.В., Белоненко М.Б., Элбакян Л.С. Электрофизические исследования нанокompозитов на основе полиметилметакрилата, допированного углеродными нанотрубками // Журнал Перспективные материалы. – 2017. – № 4. – С. 16-22

180. Запороцкова И.В., Белоненко М.Б., Элбакян Л.С. Исследование электрофизических характеристик полимерных материалов на основе полиметилметакрилата, армированного углеродными нанотрубками // XXVIII Симпозиум «Современная химическая физика» (г. Туапсе 19-30 сентября 2016г.). – Туапсе, 2016 – с.121.
181. Запороцкова И.В., Элбакян Л.С. Наноккомпозиты на основе эфиров метакриловой кислоты, армированных углеродными нанотрубками // XXVIII Симпозиум «Современная химическая физика» (г. Туапсе 19-30 сентября, 2016г.) – Туапсе, 2016г. – с.109.
182. Zaporotskova I.V., Elbakyan L.S. The mechanism of interaction of esters of methacrylic acid with carbon nanotubes to create a new polymer composite material // Journal of nano- and electronic physics. – 2016. – Vol. 8. – P. 03047. DOI: 10.21272/jnep.8(3).03047
183. Zaporotskova I.V., Elbakyan L.S. Interaction mechanisms of the structural units of methyl methacrylate, butylmethacrylate and methacrylic acid multi-component copolymeres with carbon nanotubes // 13 International Conference "Advanced carbon nanostructures" (ACNS'2017), Book of Abstracts (Saint-Petersburg, July 3 - 7, 2017). – Saint-Petersburg. – 2017. - P. 274\
184. Запороцкова И.В., Элбакян Л.С. Экспериментальные исследования прочностных характеристик тройного сополимера метилметакрилата, бутилметакрилата, метакриловой кислоты, модифицированного углеродными нанотрубками // Инновационные, информационные и коммуникационные технологии. Сборник трудов XVI Международной научно-практической конференции (ИНФО-2018) // г. Сочи (1-10 октября, 2018). – г. Сочи. – 2018. – № 1. – С. 403-406
185. Zaporotskova I.V., Elbakyan L.S. Modeling of processes of new polymer composites based on ternary copolymer of methylmethacrylate, butylmethacrylate and methacrylic acid doped by carbon nanotubes //

- Innovative Information Technologies // Praga 2018 (23-27 April, 2018). – Praga. – 2018. – P.315.
186. Zaporotskova I.V., Elbakyan L.S., Bakhracheva Yu.S. Research of strength and conducting properties of composite material modified by carbon nanotubes // Journal of Physics: Conference Series. – Vol. 1260. – Issue 6. – 2019 DOI:10.1088/1742-6596/1260/6/062027
187. Элбакян Л.С., Запороцкова И.В. Новые композитные материалы на основе полиметилметакрилата, допированные углеродными нанотрубками // «Графен и родственные структуры: синтез, производство и применение»: материалы III Международной научно-практической конференции. Под общей редакцией оргкомитета (Тамбов, 13 - 15 ноября 2019). - 2019. – г. Тамбов. – с. 245-247
188. Elbakyan L.S., Zaporotskova I.V., Vilkeeva D.E. Strengthening of polymer ropes based on polypropylene with carbon nanotubes // Journal of Physics: Conference Series 2021. – Ser. 1967. – 012047. DOI: 10.1088/1742-6596/1967/1/012047
189. Vilkeeva D.E., Zaporotskova I.V., Elbakyan L.S. Investigation of surface-functionalized CNT-based array for detection of acetone vapors // Key engineering materials. – Vol. 887 KEM. – Trans Tech Publications Ltd. – 2021. – P. 581-585 DOI:10.4028/www.scientific.net/ KEM.887.581
190. Elbakyan L.S., Zaporotskova I.V., Vilkeeva D.E. The mechanism of getting new composite polymer materials with improved hardness properties // Key engineering materials. – Vol. 887 KEM. – Trans Tech Publications Ltd. – 2021. – P. 85-90 DOI: 10.4028/www.scientific.net/ KEM.887.85
191. Запороцкова И.В., Элбакян Л.С. Новые полимерные строительные канаты на основе полипропилена с улучшенными эксплуатационными характеристиками // Инновационные, информационные и коммуникационные технологии. Сборник трудов XVIII Международной научно-практической конференции // Сочи, (1-10 октября 2021г.). – г. Сочи. – 2021г. – С. 98-102.

192. Запороцкова И.В., Элбакян Л.С. Теоретические и экспериментальные исследования композитных полимерных материалов на основе полиметилметакрилата, полибутилметакрилата, полипропилена и углеродных нанотрубок // Графен и родственные структуры: синтез, производство и применение [Электронный ресурс] : материалы V Международной научно-практической конференции / под общ. ред. оргкомитета; ФГБОУ ВО «ТГТУ» (Тамбов, 12–13 октября 2023 г.). – г. Тамбов. – 2023. – с. 457-463
193. Elbakyan L.S., Zaporotskova I.V., Boroznina N.P., Boroznin S.V., Chesheva M.F. Composite nanomaterials based on polymethylmethacrylate doped with CNT // The International Conference NanoPQIQO 2024 // Armenia, Yerevan (May 13-17, 2024). – Yerevan. – 2024.
194. Elbakyan L.S., Zaporotskova I.V., Hayrapetyan D.B. Nanocomposite Material Based on Polyvinyl Alcohol Modified with Carbon Nanotubes: Mechanism of Formation and Electronic Energy Structure // Journal of Composites Science 2024. – Vol. 8(2). – 54. <https://doi.org/10.3390/jcs8020054>
195. Elbakyan L.S., Zaporotskova I.V. Composite Nanomaterials Based on Polymethylmethacrylate Doped with Carbon Nanotubes and Nanoparticles: A Review // Polymers. – Vol. 16(9). – 2024. – P. 1242 <https://doi.org/10.3390/polym16091242>
196. Elbakyan L.S., Zaporotskova I.V. Polypropylene modified with carbon nanomaterials: structure, properties and application possibilities (a review) // // **Polymers** 2025. – Vol. 17(4). – 2025. – 517. <https://doi.org/10.3390/polym17040517>
197. Запороцкова И.В., Запороцков П.А., Элбакян Л.С. Композитный материал на основе полиамида РА-6, модифицированного углеродными нанотрубками: физико-механические свойства и механизм образования // Международная конференция "Наноуглерод и алмаз" (НиА'2024),

- Сборник тезисов докладов, (Санкт-Петербург, Россия 1 - 5 июля 2024).  
– Санкт-Петербург, Россия. – 2024. – с. 110
198. Элбакян Л.С., Запороцкова И.В., Чешева М.Ф. Теоретические исследования адсорбционного взаимодействия поливинилового спирта и УНТ с целью создания полимерных композитных материалов с усовершенствованными свойствами // IV Международная конференция "Нанотехнологии и наноматериалы: современное состояние и перспективы развития" (г. Волгоград, 25-26 апреля 2024). – г. Волгоград. – с. 68
199. Zaporotskova I.V., Chesheva M.F., Elbakyan L.S. The mechanism of interaction of a new drug coating components for medical stents based on polyvinylpyrrolidone with introduced carbon nanotubes and drugs // Journal of Advanced Materials and Technologies. – 2024. – Vol. 9, No. 4. – с. 276-285 DOI: 10.17277/jamt.2024.04.pp.276-285
200. Elbakyan L.S., Zaporotskova I.V. Investigation of the conductive properties of composite polymer materials based on polyvinyl alcohol doped with single- and double-walled carbon nanotubes // Modern Electronic materials. – №3. – 2025.
201. Элбакян Л.С., Запороцкова И.В. Механизм создания композита на основе полипропилена, модифицированного углеродными нанотрубками разной слойности // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. – № 1. – 2025. - <https://doi.org/10.17073/1609-3577j.met202501.646>
202. Элбакян Л.С. «Ультразвуковое устройство для получения композита допированием нанотрубок в полимерную матрицу». ФГАОУ ВО «Волгоградский государственный университет», 2015 г. (ноу-хау)
203. Элбакян Л.С. Способ определения процентного содержания углеродных нанотрубок в полимерных нанокompозитах // И.В. Запороцкова, Е.В. Якушко // ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский институт «МИСиС» Зарегистрировано в

Депозитарии ноу-хау «НИТУ «МИСиС» № 32-219-2017 ОСИ от 19.12.2017) (ноу-хау)

204. Элбакян Л.С. Тройной сополимер, обладающий полупроводниковыми свойствами // И.В. Запороцкова, Е.В. Якушко // ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский институт «МИСиС» Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау «НИТУ «МИСиС» № 31-219-2017 ОСИ от 19.12.2017 (ноу-хау)

205. Элбакян Л.С. Моделирование процесса взаимодействия углеродных нанотрубок различного типа, диаметра и слойности с полимером полиметилметакрилат // И.В. Запороцкова, М.Ф. Чешева // Свидетельство о регистрации базы данных (заявка зарегистрирована от 24.04.2025)

## **БЛАГОДАРНОСТИ**

Автор считает приятным долгом выразить благодарность своему научному консультанту доктору физико-математических наук, профессору Запороцковой Ирине Владимировне за большое внимание и интерес к работе диссертанта, необходимые консультации и огромное человеческое участие. Хочется также выразить искреннюю благодарность своей семье и коллективу соавторов за помощь и моральную поддержку.

## ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Акт о внедрении научных и практических результатов, изложенных в  
диссертационной работе ООО «ПК «НИТ»



ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ  
ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ  
«ПРОИЗВОДСТВЕННАЯ  
КОМПАНИЯ «НИТ»

Юридический адрес: 400127 г. Волгоград, ул. Студеная, д.11 стр.1  
Почтовый адрес: 400066, г. Волгоград, ул. Новороссийская, д.5, кв.254  
Тел: 89178321942, E-mail: sale@plastik-nit.ru  
ОГРН 1173443004701, ИНН 3459072358, КПП 345901001

### АКТ ВНЕДРЕНИЯ

научных и практических результатов, изложенных в диссертационной работе  
на тему: «Полимерные нанокомпозиты на основе метилметакрилата,  
полипропилена, поливинилового спирта и поливинилпирролидона,  
допированных углеродными нанотрубками: теоретические расчеты,  
получение и свойства»

Элбакян Лусине Самвеловны

Настоящим подтверждаем, что результаты исследования, проведенные  
в рамках исследования Элбакян Лусине Самвеловны, а именно:

- способ получения композиционных полимерных материалов на основе полипропилена, допированных углеродными нанотрубками;
- результаты экспериментальных исследований прочностных характеристик полипропилена (коэффициент пластической деформации, предел прочности при растяжении);

- результаты исследования взаимодействия полимеров (полипропилен, поливинилпирролидон) и углеродных нанотрубок для создания новых композиционных материалов;

успешно внедрены в практическую деятельность ООО «ПК «НИТ» и позволили улучшить качество выпускаемой продукции.

Директор ООО «ПК НИТ»



Сергеев Виталий Валерьевич

## ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Акт о внедрении научных и практических результатов, изложенных в  
диссертационной работе ООО «РИЦ «ТелеНово»

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

«09» 04 2025г.

### АКТ О ВНЕДРЕНИИ

результатов диссертационной работы на тему:  
«Полимерные нанокомпозиты на основе метилметакрилата, полипропилена,  
поливинилового спирта и поливинилпирролидона, допированных  
углеродными нанотрубками: теоретические расчеты, получение и свойства»  
Элбакян Лусине Самвеловны

Настоящим подтверждаем, что результаты докторской диссертационной работы Элбакян Лусине Самвеловны, посвященной теоретическим расчетам, получению и определению свойств полимерных нанокомпозитов на основе метилметакрилата, полипропилена, поливинилового спирта и поливинилпирролидона, допированных углеродными нанотрубками, а именно:

- 1) экспериментальные исследования прочностных характеристик полиметилметакрилата, модифицированных нанотрубками;
  - 2) способ получения композиционных полимерных материалов полиметилметакрилата, полипропилена, поливинилового спирта допированием углеродными нанотрубками с предварительным диспергированием УНТ в заранее выбранных растворителях с помощью ультразвуковой ванны;
- успешно внедрены и апробированы в производственном процессе работы ООО «РИЦ «ТелеНово», а также позволили существенно улучшить физико-химические свойства используемых полимерных материалов и разработать новые композитные материалы для производства филаментов.

Директор



М.Ф. Чешева