Формирование свойств структуры дисперсно-наполненных полимерных композитов

Formation of the properties of the structure of disperse-filled polymer composites

И.А. ГАБИБОВ, О.А. ДЫШИН, К.Б. РУСТАМОВА

I.A. GABIBOV, O.A. DYSHIN, K.B. RUSTAMOVA

Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности

Azerbaijan State Oil and Industry University

h.ibo@mail.ru

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

Ключевые слова: мультифракталы, фрактальный анализ, наполненный полимер, агрегация частиц, нанонаполнитель

The influence of the structure on the properties of the metal-polymer composite consisting of a polymer matrix in the form of epoxy resin (ED-20) with butadiene-styrene rubber (BSK), dispersedly filled with copper nanoparticles, is investigated. In the framework of fractal analysis, the real diameter of the aggregates of the initial filler particles was calculated for various concentrations and size of the filling particles and for different compositions of the polymer matrix.

The concept of the structure of a polymer composite as a combination of two fractals (multifractals) was substantially used, which allows to determine the principles of the polymer matrix plasticity changes and to reveal the main factors affecting the degree of perturbation of its structure. Using fractal analysis methods, the influence of factors on the fractal dimension of the surface of initial filler particles aggregates and on the pattern of its dependence both on the degree of aggregation and on the fractal dimension of the frame of the particle aggregate is investigated.

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

Keywords: multifractals, fractal analysis, filled polymer, aggregation of particles, nanofiller

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-9-10-23-26

Введение

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

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

Регулирование соотношения между полимерной матрицей и наполнителем и использование наноразмерных масштабов частиц наполнителя с адаптацией условий синтеза к заданным значениям характеристик способствует широкому применению металло-полимерных композитов в различных отраслях промышленности. Гибкость и устойчивость структуры полимерной матрицы к внешним физическим и механическим воздействиям, а также возможность изменения характеристик функциональных наполнителей в широких диапазонах их изменения, дают возможность создавать новые технологии конструирования материалов с требуемыми свойствами, включая снижение себестоимости получаемых из них изделий.

Важнейшим элементом структурных полимерных композитов является наполнитель, функции которого разнообразны – от

синтеза заданных свойств до получения особых характеристик материалов. Определяющая роль наполнителя заключается в усилении прочности и твердости материала, в свою очередь, матрица обеспечивает стойкость к разного рода воздействиям путем передачи в нанонаполнитель возникающих внутренних напряжений. Свойства композитов определяются удельной площадью граничной поверхности раздела и межфазной областью интерфейса между матрицей и наполнителем. Более высокую удельную площадь поверхности по сравнению с дисперсно-наполненными микрочастицами обеспечивают наноразмерные частицы наполнителя, существенно снижая степень наполнения композита. Переход к наноразмерным наполнителям наряду с сокращением удельного расхода позволяет намного повысить эксплуатационные характеристики материала [5].

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

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

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

1. Специфические особенности структуры дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитов

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

В разбавленном растворе неперекрывающихся клубков полимерных макромолекул в хорошем растворителе радиус инерции одного клубка R_G зависит от степени полимеризации N по скейлинговому (самоподобному) закону [6]:

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

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

В простых полимерах невозможно реализовать высокопрочное состояние [7]. Но оно с успехом реализуется в полимерных композитах, наполненных дисперсными наноразмерными частицами. Наполнение твердыми нанодисперсными частицами с «активной» поверхностью придает получаемым полимерным композитам ряд полезных для эксплуатации свойств: повышает жесткость, снижает коэффициент теплового расширения, повышает сопротивляемость ползучести и вязкость разрушения, повышает диэлектрическую проницаемость и т. д. [5–8]. В дисперсно-наполненных полимерных композитах наноразмерные частицы наполнителя, с учетом вышеуказанного скейлингового соотношения, формируют линейные пространственные структуры («цепочки»). В то же время, при наполнении полимерных композитов дисперсными микроразмерными частицами агрегаты последних образуют фрактальный каркас (аналог фрактальной решетки) [9].

Ключевым структурным аспектом для дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитов является агрегация частиц нанонаполнителя. Параметр агрегации $\kappa(r)$ частиц нанонаполнителя (r – радиус наночастиц) можно рассчитать в рамках дисперсионной теории прочности следующим образом.

Согласно дисперсионной теории прочности, предел текучести на сдвиг любого нанокомпозита зависит от содержания наполнителя и определяется как [10]:

$$\tau_{HK} = \tau_M^1 + \frac{G_{HK} \cdot b_B}{\lambda}, \quad (2)$$

Где τ_M^1 – предел текучести на сдвиг полимерной матрицы; G_{HK} – модуль сдвига нанокомпозита; b_B – модуль вектора Бюргерса; λ – расстояние между исходными частицами нанонаполнителя в нанокомпозите.

В случае агрегации исходных частиц нанонаполнителя уравнение (2) принимает вид [10]:

$$\tau_{HK} = \tau_M^1 + \frac{G_{HK} \cdot b_B}{\kappa(r)\lambda} \quad (3)$$

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

Уравнение (3) описывает влияние агрегации исходных частиц на предел текучести нанокомпозита. Этот эффект важен как с теоретической, так и с практической точки зрения в силу известной склонности наночастиц к агрегированию, выражаемой соотношением [11]

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

где S_s [м²/г] – удельная площадь поверхности нанонаполнителя, которая определяется следующим образом [12]:

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

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

$$\rho_H = \frac{W_H}{\varphi_H} \quad (6)$$

φ_H – объемная доля нанонаполнителя в нанокомпозите, W_H – массовое содержание нанонаполнителя.

Из уравнений (4) и (5) следует, что уменьшение размера частиц нанонаполнителя приводит к увеличению S_s , что усиливает склонность исходных частиц нанонаполнителя к агрегации. В свою очередь, расстояние между частицами агрегатами частиц нанонаполнителя можно рассчитать следующим образом [13]:

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

Число N частиц фрактального кластера радиуса R будет пропорционально величине R^D

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

где D – размерность Хаусдорфа, которая была вычислена путем компьютерного моделирования Мекином [14] для трехмерного пространства $D = 2,495 \pm 0,06$.

Для $d = 3$ в работе [14] получено $D = 1,7$. Однако когда в качестве наполнителя (как в нашем случае) используются частицы меди, полученные разбавлением порошка меди в электролитическом водном растворе (*copper deposited electrolytically from aqueous solution*), вышеприведенные значения фрактальной размерности D становятся неприемлемыми [15]. Плотность наполнителя ρ_H в этом случае записывается в виде

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

где ρ_{dens} – плотность твердой меди; a – нижняя граница характерных размеров кластера. Для меди $\rho_{dens} = 8930$ [кг/м³], $a = 14$ нм. Значения D в формулах (8) и (9) оцениваются экспериментально как [15]:

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

а для величины a установлено соотношение

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

где V – напряжение в электролите.

В работе [16] предложено рассматривать структуру дисперсно-наполненного полимерного композита как совокупность двух фракталов (мультифракталов) наполнителя с фрактальной размерностью D_k (в обозначениях работ [14, 15] $D_k = D$) и полимерной матрицы с фрактальной размерностью d_f . Наряду с D_k вводится в рассмотрение [13] фрактальная размерность агрегата частиц наполнителя d_H , определяемая соотношением

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

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

Подставляя в (5) $d = 3$ и для меди $\rho_{dens} = 8930$ [кг/м³], $a = 14$ нм получим

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

где D_p – диаметр частиц наполнителя.

Из (12) и (13) находим

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

Логарифмируя последнее равенство и разрешая относительно d_H , получим

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

Остальные параметры, входящие в (3), определяются следующим образом. Общее соотношение между нормальным напряжением σ и напряжением сдвига τ имеет вид [17]

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

Напряжение τ_M^1 в (3) определяется согласно уравнению [10]

$$\tau_M^1 = \tau_M (1 - \varphi_H^{2/3}), \quad (16)$$

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

Модуль сдвига G_{HK} связан с модулем Юнга E_{HK} простым соотношением [10]:

$$G_{HK} = E_{HK}/d_f \quad (17)$$

где d_f – фрактальная размерность структуры нанокомпозита, определяемая по формуле:

$$d_f = (d - 1)(1 + \nu_{HK}), \quad (18)$$

где d – размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал нанокомпозита (в нашем случае $d = 3$);

ν_{HK} – коэффициент Пуассона нанокompозита, оцениваемый с помощью соотношения:

$$\frac{\sigma_T^{HK}}{E_{HK}} = \frac{1-2\nu_{HK}}{6(1+\nu_{HK})}. \quad (19)$$

Откуда находим

$$\nu_{HK} = \frac{E_{HK} - 6\sigma_T^{HK}}{6\sigma_T^{HK} + 2E_{HK}} \quad (20)$$

Здесь σ_T^{HK} – предел текучести нанонаполнителя, определяемый по результатам механических испытаний, а модуль упругости нанокompозита E_{HK} оценивается по формуле Коунто [18]:

$$E_{HK} = E_M \left\{ \left(1 - \varphi_H^{1/2} \right) + \frac{E_M}{\left[(1 - \varphi_H^{1/2}) / \varphi_H^{1/2} \right] E_M + E_H} \right\} \quad (21)$$

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

Величина модуля вектора Бюргерса b_B для полимерных материалов определяется согласно уравнению

$$b_B = \frac{1}{10} \left(\frac{60.5}{C_\infty} \right)^{1/2}, \quad (22)$$

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

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

Для теоретической оценки величины τ_M в уравнении (16) необходим независимый метод определения параметра $k(r) \cdot \lambda$. Такой метод дает уравнение [13]:

$$k(r) \cdot \lambda = \left[\left(\frac{0.251 \cdot \pi \cdot D_p^{1/3}}{W_H} \right)^{1/3} - 2 \right] \cdot \frac{D_p}{2} \quad (24)$$

В самом деле, подставляя (24) в (3), с учетом (14), находим

$$\tau_M^1 = \tau_{HK} - \frac{G_{HK} \cdot b_B}{\left[\left(\frac{0.251 \cdot \pi \cdot D_p^{1/3}}{W_H} \right)^{1/3} - 2 \right] \cdot \frac{D_p}{2}} \quad (25)$$

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

$$k(r) = \frac{7.5 \cdot 6 \cdot 10^3}{8930 \cdot D_p} \left(\frac{D_p}{28} \right)^{d-D_k} \quad (26)$$

где D_p входит в знаменатель как безразмерная величина, равная числу нанометров в диаметре частиц наполнителя. Из (4) и (26), в условиях агрегации частиц наполнителя, имеем

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

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

$$\frac{45 \cdot 10^3}{8930 \cdot D_p} \left(\frac{D_p}{28} \right)^{d-D_k} \cdot \left[\left(\frac{4\pi}{3\psi_H} \right)^{1/3} - 2 \right] \cdot \frac{D_{ag}}{2} \left[\left(\frac{0.251 \cdot \pi \cdot D_p^{1/3}}{W_H} \right)^{1/3} - 2 \right] \cdot \frac{D_p}{2} \quad (28)$$

Разрешая последнее уравнение относительно D_{ag} , находим

$$D_{ag} = \frac{\left[\left(\frac{0.251 \cdot \pi \cdot D_p^{1/3}}{W_H} \right)^{1/3} - 2 \right] \cdot D_p}{\frac{45 \cdot 10^3}{8930 \cdot D_p} \left(\frac{D_p}{28} \right)^{d-D_k} \cdot \left[\left(\frac{4\pi}{3\psi_H} \right)^{1/3} - 2 \right]} \quad (29)$$

Формула (29) может использоваться для расчета реального диаметра агрегатов частиц наполнителя для рассматриваемого нами металло-полимерного нанокompозита при заданных значениях φ_H , W_H и D_p в нм. В частности, при $\varphi_H = 0,1157$, $W_H = 0,175$, $D_k = 2,43$ и $D_p = 60$ [нм], по формуле (29) получим $D_k = 213$ [нм].

2. Дисперсно-наполненный композит как совокупность двух фракталов.

В работах [16, 19] принята концепция структуры композита как совокупности двух фракталов – каркаса частиц наполнителя и самой полимерной матрицы. Их взаимодействие сводится в основном к «возмущению» структуры полимерной матрицы, которое

производится каркасом частиц наполнителя. Физический смысл понятия «возмущение» заключается в снижении степени ее локального порядка. Для аморфного состояния полимеров степень локального порядка структуры, определенная в рамках кластерной модели [20], осуществляет контроль важнейших свойств полимерной матрицы и, стало быть, всего композита в целом.

П. Мекин [21] получил соотношение, связывающее «меру сингулярности процесса» α с величиной удельной энергии G_{lc} :

$$G_{lc} = L_{cp}^{\alpha-2}$$

где L_{cp} – усредненный размер образца.

Мультифрактальные диаграммы обычно строятся в координатах $(\alpha-f)$, где α – скейлинговый показатель концентрации сингулярностей, а f характеризует размерность сингулярности α . При этом α представляет собой распределение «регулярностей процесса», связанное с энергетическими характеристиками процесса (например, разрушения), а величина f описывает спектр размерностей для фрактала опоры (например, поверхности разрушения). Величины α и f связаны соотношением [22]:

$$(q-1)D_q = q\alpha(q) - f(q), \quad (31)$$

где q – индекс деформации, D_q – обобщенная размерность Рени.

Из уравнения (30) следует, что пластичность композита G_{lc} определяют параметры D_k и d_f . Роль полимерной матрицы в этой ситуации заключается в том, что величина G_{lc} контролируется уровнем локальной пластической деформации, которая реализуется в полимерной матрице композита и зависит от ее характеристик. Роль каркаса частиц наполнителя состоит в видоизменении этих характеристик, т.е. в «возмущении» структуры полимерной матрицы. Для каркаса частиц наполнителя первым субфракталом с размерностью D_1 является поверхность частиц наполнителя, характер которой в основном зависит от степени агрегации исходных частиц наполнителя [23]. Поскольку D_1 соответствует условию α и f и фрактальная размерность поверхности частиц наполнителя удовлетворяет равенству $d_H = 2 + f$, то в этой ситуации $d_H = 2 + \alpha$. Сравнивая последнее соотношение с уравнением (30), заключаем, что пластичность композита определяется величиной d_H :

$$G_{lc} = L_{cp}^{d_H-4} \quad (32)$$

Учитывая важность фрактальной размерности поверхности наполнителя d_H , рассмотрим влияющие на ее величину факторы. Как известно [16, 24], в дисперсно-наполненных композитах процесс агрегации исходных частиц наполнителя можно охарактеризовать двумя параметрами – фрактальной размерностью каркаса частиц наполнителя D_k , характеризующей их распределение по размерам, и параметром агрегации $k(r)$, служащим показателем среднего увеличения размера агрегатов частиц наполнителя. Кроме того, показатель объемного содержания наполнителя φ_H также может служить одной из характеристик степени агрегации частиц наполнителя, поскольку процесс агрегации усиливается по мере роста φ_H [24].

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

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

Из рис. 1 видно, что величина d_H увеличивается с ростом диаметра частиц наполнителя D_p , что и следовало ожидать, поскольку

при агрегации частиц большого диаметра их упаковка во фрактальный кластер образует поверхность с большей фрактальной размерностью D_k вследствие ее большей шероховатости.

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

$$S_s = \frac{\kappa(r)10^3}{7,5} \quad (33)$$

Приравняв правые части равенства (4) и (33), после логарифмирования получим

$$d_H = d + \frac{1}{\lg\left(\frac{D_p}{2}\right)} \left[\lg \kappa(r) + \lg \frac{10^3}{7,5 \cdot 410} \right]. \quad (34)$$

На рис. 2 представлена вычисленная по формуле (34) зависимость d_H от $k(r)$ при фиксированных значениях $D_k = 2,43$ и $D_p = 60$ нм, при этом d_H рассчитано по формуле (14), а $k(r)$ – по формуле (26).

Рис. 2. Зависимость d_H от $k(r)$ при фиксированном значении фрактальной размерности D_k каркаса частиц наполнителя от параметра агрегации $k(r)$ для рассматриваемого композита.

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

Заключение

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

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

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

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

Литература

1. Петров В.А., Башкарев А.Я., Веттегрень В.И., Физические свойства прогнозирования долговечности конструкционных материалов. СПб: Политехника, 1993, с. 475.
2. Гуткин М.Ю., Овидко И.А. Физическая механика деформируемых наноструктур, т.1. Нанокристаллические материалы: СПб: Янус, 2003, т.2 Нанослойные структуры и покрытия.

3. Kozlov G.V., Yanovskii Yu.G., Zaikov G.E. Polymers, Composites and Nanocomposites – in Polymer Yearbook – 2011, (Ed G. Zaikov, C. Sirghei, R. Kozlowski (New-York: Nova – Science Publ. 2011, p 218).
4. Гомогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах – М.: Химия, 2000, с. 671.
5. Магерамов А.М., Рамазанов М.А., Гаджиева Ф.В. Исследование структуры и диэлектрических свойств нанокompозитов на основе полипропилена и наночастиц диоксида // Электронная обработка материалов, 2013, 49 (5), с. 1–5.
6. Flory P. Principles of Polymer Chemistry, Cornell University, Press, Ithaca, N. Y., 1971, Chaps III, IV.
7. Зуев Л.Б., Данилов В.И. Физические основы прочности материалов. Учебное пособие - Долгопрудный: Изд-дом "Интеллект" 2012 – с. 376.
8. Астахов М.В., Сорокина И.И. Исследование влияния наночастиц оксидов алюминия на механические свойства полимерных композитных материалов // Изв. вузов. Машиностроение, 2011, №11, с 56–60.
9. Козлов Г.В., Яновский Ю.Г., Карнет Ю.Н. Структура и свойства дисперсно-наполненных композитов: фрактальный анализ. М.: Альянстрасантом, 2008, 363 с.
10. Баланкин А. С., Синергетика деформируемого тела. М. : Изд-во МШ СССР, 1991, 404 с.
11. Микитаев А.К., Козлов Г.В., Заиков Г.Е. Полимерные нанокompозиты: многообразие структурных форм и приложений – М.: Наука, 2009, 208 с.
12. Бобрышев А.Н., Козомазов В.Н., Бабин Л.О., Соломатов В.И. Синергетика композитных материалов. – Липецк: НПО ОРИУС, 1994 – 154 с.
13. Козлов Г.В., Яновский Ю.Г., Карнет Ю.Н. Физико-механические свойства наноструктурированных полимерных композитов в рамках фрактального и мультифрактального описаний. – М.: One Book, 2013.
14. Meakin P. // Phys. Rev. A. 1983, vol. 27 (3), pp 1495–1507.
15. Brady R.M. and Ball R. C. Fractal growth of copper electrodeposits/ Nature vol 309, 17, May, 1984 pp. 225–229.
16. Козлов Г.В., Микитаев А.К. Новый подход к фрактальным размерностям структуры полимерных дисперсно-наполненных композитов. //Механика композиционных материалов и конструкции. 1996, Т.2, №3–4, С.144–157.
17. Honeycombe R.W. The Plastic deformation of metals (London: Edward Arnold, 1986): Хоникомб Р. Пластическая деформация металлов. М.: Мир, 1972.
18. Козлов Г.В., Заиков Г.Е. Структура и свойства дисперсно-наполненных полимерных нанокompозитов. – Lambert Academic Publishing, 2012, 112 с.
19. Козлов Г.В., Довбня Л.А., Долбин И.В., Лижтов Ю.С. Взаимодействие основных компонент в дисперсно-наполненных композитах /cybernetica.ru/article /vzaimodeystviye-osnovnyh component-v-dispersno-napolnennyh-kompozitah, P. 140–144.
20. Sanditov.D.S., Kozlov G.V., Belousov V.N., Lipatov Yu S. The model of fluctuation free volume and cluster model of amorphous polymer // Ukrain. Polymer J. 1992. v.1 №3–4. P. 241–258.
21. Mecekin P. Stress distribution for a rigid fractal embedded in a two-dimensional elastic medium//Phys.Rev.A. 1987.v.36 №1. P. 325–331.
22. Halsey T.C., Jensen M.N., Kadanoff L., Protaccia 1 Shraiman B.I. Fractals measures and their singularities the characterization of strange sets //Phy.Rev.A. 1986. v.33 №2. p. 1141–1151.
23. Avnir D., Farin D., Pfeufer P. Chemistry in noninteger dimensions between two and three. // Fractal surface of adsorbents // J.Chem. Phys. 1983. V. 79 № 7. p. 3566–3571.
24. Козлов Г.В. Овчаренко Е.Н., Липатов Ю.С. Моделирование процессов агрегации частиц наполнителя в полимерных композициях в рамках моделей необратимой агрегации // НАН Украины. 1999. №11. С. 128–132.