

Показатель $\mu = \eta_f/\eta_c$ для композиций ПА-ПЭ, обработанных УЗ, равен 0,7; без обработки – 0,5. Как указано в [10], высокая дисперсность частиц полимерного наполнителя в матрице достигается при μ равном $0,6 \div 1,0$.

Таким образом, УЗ обработка уже после первого цикла приводит к равномерному распределению компонентов смеси, состоящих из термодинамически несовместимых полимеров, ультразвук, воздействуя на расплав смеси полимеров, осуществляет разрушение цилиндров дисперсной фазы по механизму астабилизации жидкого цилиндра. С увеличением кратности обработки наблюдается уменьшение размеров частиц дисперсной фазы и ее диспергирование в полимерной матрице. Приближенная картина структуры смесей ПЭ-ПА, полученных без УЗ, наблюдается только на 4 цикле переработки.

Литература

1. Казале А. Реакции полимеров под действием напряжений. /Казале А., Портер Р. /Ленинград: Химия, 1983, 255с.
2. Ганиев М.М. Повышение эксплуатационных характеристик полимерных композиционных материалов ультразвуковой обработкой/ М.М. Ганиев/ Казань: КГТУ, 2007-81с.
3. Friedman M.L., Peshkovsky S.L. Changing the polymers properties under the ultrasonic. Advance in Polymer Science. Berlin. 1993, p. 256
4. Кирш И.А. Исследование влияние ультразвука на реологические свойства полимеров различной химической природы для создания нового способа повторной переработки полимерных композиций/ Кирш И.А., Чалых Т.И., Ананьев В.В., Заиков Г.Е./ Вестник КНТУ, 2015, т.18, вып.4, с.182-186
5. Кирш И.А. Ультразвуковая обработка расплавов полимеров различной химической природы / Кирш И.А., Чалых Т.И. /Известия ВУЗов. Издание Ивановского государственного химико-технологического университета. Химия и химическая технология. 2015, №3, с.65-69
6. Кирш И.А. Изучение влияния ультразвуковой обработки на реологические свойства полимеров при их многократной переработке / Кирш И.А., Ананьев В.В., Чалых Т.И., Согра Д.А., Помохова Д.А./ Пластические массы, 2014, №11-12, с.45-48
7. Кирш И.А. Изучение свойств вторичных полимерных материалов на основе полипропилена и полиэтилентерефталата, полученных при воздействии ультразвуковых колебаний на расплавы полимеров. / Кирш И.А., Помохова Д.А. /Пластические массы № 1, 2012, с.48-51
8. Кирш И.А. Изучение воздействия ультразвуковых колебаний на свойства и структуру вторичных полимерных материалов на основе полипропилена и полиэтилентерефталата./ Кирш И.А., Помохова Д.А., Согра Д.А. /Пластические массы. 2012, №10, с.62-64
9. Барамбойм Н.К. Механохимические явления при экструзии смеси полипропилена и поликапроамида. /Барамбойм Н.К., Ракитянский В.Ф./ Пластические массы, 1971, № 11, с.34-36
10. Кулезнев В.Н. Смесей полимеров / Кулезнев В.Н. / М., "Химия", 1980, 232 с.
11. Пол Д. Полимерные смеси/ Пол Д., Ньюмен С. / М.: "Мир", 1981, 481с.

УДК 678

Наноструктурированные композиты и полимерное материаловедение

Н.Т. КАХРАМАНОВ, А.Г. АЗИЗОВ, В.С. ОСИПЧИК, У.М. МАМЕДЛИ, Н.Б. АРЗУМАНОВА*

Институт Полимерных Материалов НАН Азербайджана, г.Сумгаит

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, г.Москва
najafl946@rambler.ru

Приводится обзор состояния проблемы получения, исследования и переработки нанокompозитных материалов на основе полимерной матрицы.

Ключевые слова: нанокompозит, наноструктура, нанотрубка, наполнитель, материаловедение.

The review of a condition of a problem of reception, research and processing nanocomposite materials on the basis of a polymeric matrix is considered.

Keywords: nanocomposite, nanotube, nanostructure, filler, materials technology.

Сам процесс формирования такого научного направления, как получение и исследование полимерных нанокompозитов был довольно сложный и не всегда поддавался научно обоснованной интерпретации при оценке их структурных особенностей и свойств. Связано это было с тем, что ученые и специалисты различных стран в процессе анализа полимерных нанокompозитов имели отличающиеся друг от друга научные подходы. Сложилась ситуация, когда обычные научные трактовки, применяемые для наполненных композитов, без каких-либо изменений применялись для анализа структуры и свойств нанокompозитов. В связи с чем, используемые терминологии не всегда точно характеризовали рассматриваемые объекты исследования, что соответственно вноси-

ло дополнительное затруднение для интерпретации в целом процесса формирования надмолекулярной структуры нанокompозитов и, как следствие, свойств. Весьма ограничены исследования по изучению влияния технологических параметров переработки нанокompозитов на их конечные свойства. Эти проблемы весьма остро ощущаются тогда, когда речь идет о полимерном материаловедении и получении на их основе конструкционных изделий специального назначения.

В развитых странах огромную роль придает разработке и производству нанокompозитов. Например, в США приоритетными направлениями развития наноматериалов в рамках Национальной программы "Нанотехнологическая инициатива" являются нанокатализаторы, тонкая конструкционная

керамика, высокопрочные сплавы, магнитные наносистемы, материалы с особыми электретыми свойствами и наноструктурированные покрытия. В странах ЕС (Германия, Великобритания, Италия, Швеция, Швейцария) это – нанокатализаторы, полимерные и металлополимерные нанокомпозиты, жаропрочные сплавы, сплавы сверхбыстрого затвердевания. В Японии – конструкционная тонкая керамика и нанокомпозиты [1–3].

Поэтому, в данном обзоре мы попытались проанализировать имеющиеся в литературе исследования в этой области и внести некоторые коррективы в интерпретацию обнаруженных закономерностей в изменении структуры и свойств полимерных нанокомпозитов.

Начнем с того, что нанокомпозиты – это материалы, полученные в процессе введения наноразмерных частиц (наполнителей) в полимерную матрицу. Они отличаются от обычных наполненных композитов, тем, что наночастица характеризуется размером в нанометрическом диапазоне (1–100 нм) и значительно более развитой площадью поверхности. В связи с этим, свойства нанокомпозитов в значительно большей степени зависят от морфологии частиц наполнителя и характера взаимодействия компонентов на поверхности раздела фаз. При этом, нанокомпозиционные материалы подразделяются на нанокомпозиты и наноструктурированные композиты. Нанокомпозиты характеризуются наличием наночастиц в составе полимерной матрицы в количестве свыше 5 % масс. Наноструктурированные композиты представляют собой материалы, в которых содержание наноразмерных частиц наполнителя не превышает 5 % масс. В этом случае, процесс охлаждения расплава сопровождается формированием надмолекулярной структуры, отличной от структуры чистого материала матрицы. Наиболее распространенным эффектом является значительное увеличение механической прочности нанокомпозита. Наибольший эффект наноструктурирования преимущественно возникает при использовании наночастиц, имеющих протяженную и сложную по геометрии форму (нанотрубки, нановолокна, нанозвездочки и др.), а следовательно – более развитую поверхность [1–3].

Природные наночастицы использовались еще с давних времен, несмотря на то, что сам термин "нанокомпозиты" появился сравнительно недавно. Подтверждением сказанному является то, что долгое время наночастицы использовались в косметике в качестве наполнителей для изготовления всевозможных масел, кремов и т.д. Гальванический метод нанесения металлов на металлическую поверхность, вакуумная металлизация пластмассовых изделий являются одним из ярких примеров нанотехнологии, которая на протяжении длительного периода успешно используется в промышленности.

Различают композитные наноматериалы, состоящие из несвязанных нано- или субмикроразмерных частиц в виде нанопорошка для формирования тонкослойных покрытий, а также объемные нанокомпозиты – конструкционные изделия, включающие в свой состав наночастицы диспергированные в твердой полимерной матрице [3].

Проблема заключается в том, что научная база по созданию и исследованию наполненных полимерных композитов изучена довольно подробно, а принципы подхода к интерпретации обнаруженных закономерностей при переходе от микро- на нано-уровень практически не претерпели серьезных изменений. Возможно, это связано с тем, что независимо от размера частиц наполнителя, механизм влияния этого фактора на процесс формирования надмолекулярной организации в полимерной матрице остается практически неизменным. Разница проявляется в основном в процессе формиро-

вания мелкосферолитной структуры, которая существенным образом сказывается на улучшении прочностных характеристик.

Понимая сложность и недостаточную изученность рассматриваемой проблемы, представлялось интересным более подробно остановиться на достижениях различных ученых в области получения, исследования и переработки нанокомпозитов.

С некоторых пор в литературе появилось ряд обзорных работ по наноструктурам в различных системах: металлических [4], углеродных [5], в полимерных материалах [6–8]. Перед тем, как приступить к анализу процесса формирования наноструктур в полимерных системах необходимо располагать достаточно полными данными относительно особенностей их строения. Так, например, в результате комплексного изучения нанокомпозитов стали выкристаллизовываться два основных понятия в области нанохимии – "наночастица" и "нанореактор". Принципиальная особенность этих понятий проявляется в том, что наночастица характеризуется микро-размерами, а нанореактор характеризует лишь функциональные особенности наночастицы, т.е. реактор предназначен для осуществления химических реакций в ограниченном объеме, размер которого не превышает 100 нм [6].

В сравнении с природными материалами полимеры отличаются многообразием надмолекулярной структуры и соответственно различным характером взаимодействия между ними. Следует особо отметить, что свойства полимеров в значительной степени зависят от строения макроцепей, проявляя тем самым свои индивидуальные особенности, через сформированные ими надмолекулярные образования. Надмолекулярная структура полимеров, сформированная из наночастиц на гетерогенных центрах кристаллизации, как правило, представляют собой кристаллиты размером 10–20 нм [6].

На протяжении долгого времени наука о структуре полимеров по сути своей основывалась на понятии естественной наноструктурной системы. Рассматривая полимеры, как "естественный нанообъект", представлялось интересным определить возможные пути использования особенностей наноструктур полимеров для направленного изменения их свойств. При этом, возникала необходимость получения нанореакторных структур с учетом условий их формирования. Несмотря на то, что нанохимия, как наука сформировалась сравнительно недавно уже можно сделать следующие основные заключения. Во-первых, формирование молекулярной структуры полимеров в самый начальный период происходит на стадии синтеза полимеров по ионно-координационному механизму на комплексных катализаторах. В этом случае, морфология, состав и структурные особенности макроцепи формируется за счет типа используемой каталитической системы. Во-вторых, надмолекулярная структура полимеров окончательно формируется в процессе их переработки и получения конструкционного изделия. Каждый метод переработки – экструзия или литье под давлением, прессование, вакуум-пневмоформование, вносит свои коррективы в процесс формирования надмолекулярной структуры в полимерах, которая в конечном итоге и предопределяет их основные эксплуатационные характеристики [7, 8].

В статье [9–12] дано объяснение активности наноразмерных систем. Предложены способы оценки активности наноструктур и наноразмерных интервалов их эффективности в зависимости от размера и формы. Приведено обоснование использования параметров активности наноструктур, полученных при квантово-химическом моделировании процессов их формирования в нанореакторах полимерных матриц. Рас-

смотрены экспериментальные подходы регулирования процессов в нанореакторах, а также вопросы модификации с помощью наноструктур композиций и активных сред.

В работе [13] предложена количественная скейлинговая модель для предсказания степени усиления нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки. Специфической особенностью этой модели является использование радиуса кольцеобразных структур, формируемых нанотрубками в полимерной матрице для определения фактора приведения. При расчете степени усиления нанокомпозитов, предложенная модель не учитывает модуль упругости нанонаполнителя.

Часто наполнитель вводится в полимер с целью увеличения жесткости последнего. Одним из наиболее сильно влияющих факторов на степень усиления нанокомпозитов является агрегация частиц исходного нанонаполнителя [14]. Реализация этого фактора для рассматриваемых классов нанокомпозитов имеет различный характер. Так, для дисперсно-наполненных нанокомпозитов сферические исходные наночастицы формируют такие же по форме агрегаты с большим диаметром. Для нанокомпозитов полимер/органогилина наблюдается формирование пачек (тактоидов) пластин слоевого силиката [15]. В этом отношении углеродные нанотрубки (нановолокна) имеют две специфические особенности. Во-первых, они изначально получаются в форме пучков перепутанных нанотрубок, диспергирование которых достаточно затруднительно [16]. Во-вторых, углеродные нанотрубки обладают очень высокой продольной жесткостью (высоким модулем упругости) и очень низкой поперечной. Это свойство определяет искажение (отклонение от прямолинейности) геометрии исходных нанотрубок, а именно, их свертывание в кольцеобразные структуры [13, 14]. В то же время формирование агрегатов указанных выше пучков нанотрубок маловероятно, особенно при их малых концентрациях, используемых в настоящее время для получения полимерных нанокомпозитов.

Технология получения полимерных нанокомпозитов не стоит на месте, ее развитие направлено на упрощение и удешевление способов получения композиционных материалов, содержащих в своем составе наночастицы [17]. Углеродные нанотрубки представляют собой полые цилиндрические структуры диаметром от десятых до нескольких десятков нм и длиной от одного до нескольких сотен микрометров, образованные атомами углерода и представляющие собой свернутую в цилиндр графеновую плоскость. Несмотря на то, что углеродные нанотрубки являются идеальным армирующим материалом для полимеров их практическое использование на уровне промышленного производства еще не реализовано в достаточной полной мере. Одной из главных причин является отсутствие совершенной технологии равномерного диспергирования нанотрубок в термопластичной матрице. Безусловно, совершенство технологии смешения нанокомпозитов может быть достигнуто путем использования различных модифицирующих добавок, которые предотвращали бы возможность образования агломератов нанотрубок [17, 18]. Потенциал использования углеродных нанотрубок в качестве составного армирующего наполнителя в основном зависит от двух факторов: эффективного распределения нанотрубок в полимерной матрице и уровня взаимодействия наполнитель-полимер. В ходе проводимых исследований было установлено, что зависимость прочностных показателей от содержания нанотрубок в ПП носит экстремальный характер. При введении 0.1% масс. углеродных нанотрубок (УНТ) в ПП наблюдается значительное увеличение прочности при изгибе и возрастание ударной прочности на

40%. При этом авторы падение прочности образцов, содержащих свыше 0.1% масс. УНТ, связывали с ограничением подвижности макроцепей полимера на высокоразвитой поверхности наполнителя. При введении микроталька в ПП, наоборот, наблюдается повышение прочности при разрыве и уменьшение прочности при изгибе и ударной прочности по сравнению с исходным ПП, что отличает его от УНТ и углеродных нанотрубок (УНВ). Оптимальное содержание микроталька в композиции с ПП составляет 5 % масс. Характерно, что в процессе исследования реологических характеристик нанокомпозитов, содержащих 1 % масс. УНВ и 0,1 % масс. УНТ, было установлено увеличение скорости течения этих образцов. Авторы объясняют это обстоятельство тем, что УНВ и УНТ в расплаве выполняют своеобразную функцию структурообразователей [17].

В работе [19] рассчитаны структурные параметры полимерных композиционных материалов на основе полиэтилена, содержащих от 0.5 масс.% до 50 масс.% нанокристаллического кремния (ncSi). Для (ncSi) характерно ряд уникальных оптических и электрофизических свойств, что делает его весьма перспективным наполнителем полимерных материалов, предназначенных для применения в различных областях техники и технологии. Полимерные материалы на основе ncSi характеризуются новыми и полезными свойствами, позволяющими их использовать в качестве солнцезащитных пленок и покрытий, фотолуминесцирующих и электролуминесцирующих композитов, светостойких красителей. В связи с чем, первостепенное значение приобретает определение влияния состава полимерного композиционного материала на закономерность изменения его структурных параметров и свойств [19–21].

Методом гетерофазной полимеризации стирола синтезированы композиционные полимерные микросферы с наночастицами оксида цинка на поверхности. Гетерофазная полимеризация является одним из наиболее эффективных методов введения (иммобилизации) твердых частиц в субмикронные частицы [22–27]. Таким способом иммобилизовывали в полимерную матрицу глину, известняк, окись алюминия, диоксид кремния, сажу и магнитные материалы [28]. Неорганические частицы использовали в качестве зародышей для формирования полимерных частиц. Цель работы заключалась в получении методом гетерофазной полимеризации полимерных микросфер с наночастицами оксида цинка на их поверхности. Актуальность работы связана с необходимостью расширения методов синтеза полимерных материалов, содержащих неорганические наночастицы различной морфологии. Наночастицы оксида цинка получали методом химической конденсации, т.е. щелочным гидролизом соли цинка в спирте. При этом установлено, что размер и форма наночастиц оксида цинка зависит от типа используемого растворителя. Изучены кинетические закономерности полимеризации стирола в присутствии наночастиц оксида цинка. Показано, что полимерные микросферы имеют структуру "ядро (полистирол) – оболочка (наночастицы ZnO)" и обладают антибактериальной активностью [22, 23]. В результате иммобилизации в полимерные микросферы неорганических наночастиц представляется возможным: защитить неорганический материал полимерной оболочкой (магнетит, кремнезем); создать маркеры, в качестве которых может выступать неорганический материал, содержащийся на поверхности или в объеме частицы-носителя (магнетит); создать новые фотoinициаторы; повысить агрегативную устойчивость дисперсий пигментов; увеличить механические свойства материалов (кремнезем); уменьшить газопроницаемость материала за счет

упрочненных полимерных пленок (глина) и т.д. [22–25]. Имобилизацию наполнителей в полимерные микросферы часто проводят в процессе гетерофазной полимеризации мономеров, при этом неорганические частицы используются в качестве затравочных при формировании полимерных сфер [26–28]. Методом динамического светорассеяния было установлено, что средний диаметр полимерных микросфер, содержащих наночастицы оксида цинка, составил 65 нм. Авторы полагают, что процесс формирования полимерных микросфер с имобилизованными в них наночастицами оксида цинка протекает в несколько этапов. На первом этапе формируется устойчивая дисперсия наночастиц оксида цинка в углеводороде. Второй этап предполагает обеспечение устойчивости микрокапель мономера, содержащих наночастицы и увеличение поверхностно-активных свойств для их локализации в поверхностном слое полимерных частиц. Третий этап заключается в проведении полимеризации с использованием в качестве инициатора персульфат калия [22].

В работе [29] показана зависимость объемной доли межфазного слоя в дисперсно-наполненной полимерной композиции от дозировки наполнителя, размера его частиц и плотности их упаковки. Найдено влияние дозировки и плотности упаковки частиц наполнителя на содержание межфазного полимерного слоя. В качестве параметров дисперсной структуры, как правило, рассматривают форму и размер частиц, удельную поверхность, максимально плотное заполнение полимерной матрицы частицами и т.д. [30–32]. Отмечается, что одним из основных критериев, определяющих фазовую структуру и свойства композитов с дисперсными наполнителями, является наличие межфазного взаимодействия на границе полимер-наполнитель. Это способствует тому, что определенный объем полимерной матрицы, прилегающей непосредственно к границе раздела полимер-наполнитель, имеет структуру и свойства, отличающуюся от таковых в объеме. Таким образом, на поверхности частиц формируется межфазный слой (МФС) определенной толщины [31]. Представленные в работе [29] данные показывают, что при разработке по установленным параметрам дисперсной структуры наполнителя и полимерной матрицы базовых составов новых полимерных композиций, можно в определенной степени прогнозировать оптимальные дозировки основных ингредиентов. Графические зависимости позволяют сделать вывод о том, что при изучении морфологии межфазных слоев в полимерных композиционных материалах необходимо, чтобы изменение исследуемых свойств композиций от содержания наполнителя происходило симбадно изменению объемной доли МФС.

Авторами [33, 34] проведено сравнительное исследование молекулярной и надмолекулярной структуры, а также физико-механических свойств линейного полиэтилена, содержащего дисперсный кварцевый песок и наноразмерный пиро-генный кремнезем при УФ-облучении композиционных материалов. В качестве добавок использовали кварцевый песок с размером частиц 1–7 мкм околосферической формы, удельной поверхностью 3–7 м²/г и пиро-генный кремнезем "Асил 300" с удельной поверхностью 329 м²/г, размером частиц 20–40 нм. Добавки в ПЭ вводились в количестве 0.1–3.0 об.%. Показано, что химическое взаимодействие макромолекул ПЭ с введенными в процессе термомеханического и фотохимического взаимодействий добавками, в значительной мере зависит от природы поверхности их частиц. Наибольшая активность проявляется в случае наноразмерного диоксида кремния. При этом, в процессе охлаждения расплава структурообразование ПЭ и кристаллизация макромолекул в

начальный момент протекает на поверхности частиц неорганической природы, химически связанных с полимерной матрицей. Ранее такое предположение было подтверждено на примере ПЭ и высокодисперсного TiO₂ [35].

Изучены возможности использования наноразмерных наполнителей для повышения физико-механических свойств пенопластов на основе кремнийорганических связующих. Показана целесообразность использования УНТ в небольших количествах (0.05–0.2 масс.%) для повышения максимальной прочности при сжатии и относительной деформации сжатия при максимальной нагрузке [36]. В этой работе изучена возможность повышения физико-механических свойств пенопластов на основе термостойких и негорючих кремнийорганических полимеров путем введения наноразмерных наполнителей. В качестве наполнителей использовали углеродные нанотрубки (УНТ), нанокремний, нанокристалл кремния и нанокристалл железа. Выбор наиболее изученных и применяемых УНТ обусловлен установленным эффектом одновременного повышения жесткости, прочности и пластичности модифицированных УНТ композитов (например, на основе эпоксидных олигомеров и фенилона [37]). Формирование плотноупакованных межфазных областей на поверхности нанотрубок и, как следствие, изменение молекулярных и структурных характеристик полимерной матрицы сопровождается увеличением ее упруго-деформационных свойств. Введение в состав кремнийорганических пенопластов на основе олигоорганосилоксанов таких нанонаполнителей, как УНТ, нанопорошки карбида кремния, кремния и оксида железа в незначительных количествах (до 0.5 масс.%) позволяет улучшить их физико-механические и эксплуатационные характеристики. Вместе с тем, следует отметить, что данный эффект улучшения свойств может быть индивидуален для каждой вводимой добавки и, видимо, не может быть спрогнозирован только, с учетом их средних размеров и удельной поверхности.

Авторами [38] представлены данные о влиянии обобщенных параметров, состава и структуры на свойства дисперсно-наполненных наноконпозиционных материалов (ДННК). Приведены характеристики различных нанонаполнителей и рассчитаны обобщенные параметры структуры ДННК, которые определяют их технологические и эксплуатационные свойства, а также выбор эффективного метода их переработки в изделия. Показаны различия в построении дисперсно-наполненной структуры для дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) и ДННК. Рассматриваются основные закономерности структурообразования в (ДНПКМ) с использованием наночастиц с позиций описания их структуры в обобщенных параметрах. Все расчетные параметры структуры приводятся для ДНПКМ при идеальном (равномерном) распределении наночастиц в полимерной матрице. Вопросы распределения и диспергирования наночастиц в высоковязких полимерных матрицах и растворах здесь не рассматриваются, так как это представляет самостоятельную технологическую проблему получения и переработки ДНПКМ. Для описания структуры ДНПКМ используются как основные, так и обобщенные параметры [38, 39]:

• основные параметры – k_c – коэффициент формы частиц, d_{cp} – средний диаметр частиц, $S_{уд}$ – удельная поверхность частиц, P – пористость частиц наполнителя, r – радиус пор, ϕ_m – максимальная доля наполнителя, ϕ_n – содержание наполнителя;

• обобщенные параметры – a_{cp} – среднестатистическое расп-

ределение между частицами в ДНПКМ, ϕ_f – свободная доля наполнителя, θ – свободная полимерная часть, пошедшая на раздвижку частиц в ДНПКМ, B – недоступная полимерная часть между частицами при

$$\phi_m = \phi_n.$$

Введение обобщенных параметров ДНПКМ позволило авторам [39] впервые на количественном уровне провести их классификацию по структурному принципу и разделить на 4 основные группы: низконаполненные, средненаполненные, высоконаполненные и сверхвысоконаполненные. Следует при этом отметить, что технологические и эксплуатационные свойства, а также выбор метода и режима переработки ДНПКМ в значительной степени зависят от различия в параметрах структуры групп в их составе. На примере таких нанонаполнителей, как диоксид кремния, оксида алюминия и белой сажи марки БС-50, приводятся достаточно полные сведения относительно параметров структуры ДНПКМ по их составу и сравнительные данные по их структурообразованию.

Таким образом, предлагаемые авторами работ [38, 39] модели и методы расчета параметров дисперсно-наполненной структуры является общим подходом для описания структурообразования дисперсных систем и позволяет создавать составы дисперсно-наполненных и нанокомпозитных полимерных материалов с требуемыми технологическими и эксплуатационными свойствами.

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) относится к числу перспективных полимеров, отвечающих повышенным эксплуатационным требованиям и предназначенных для применения практически во всех областях современной техники и технологии. СВМПЭ активно используется как самостоятельно, так и в составе композиций с другими разнообразными полимерами и наполнителями. Высокая молекулярная масса обеспечивает СВМПЭ хорошие физико-механические характеристики, морозостойкость, износостойкость, стойкость к агрессивным средам, низкий коэффициент трения [40]. Наряду с этим, композиционные материалы на основе СВМПЭ, содержащие наполнители и функциональные добавки, характеризуются значительно лучшими эксплуатационными свойствами по сравнению с чистым полимером. При этом следует особо отметить, что использование нанодисперсных наполнителей является сравнительно новым и весьма эффективным способом модифицирования структуры и свойств СВМПЭ, позволяющим получить материал с уникальным сочетанием физико-механических характеристик. Следует отметить, что адгезия на границе раздела полимер - неорганический наполнитель оказывает существенное влияние на возможность равномерного диспергирования наполнителя в матрице полимера [41]. Для улучшения адгезии в системе полимер-наполнитель большое внимание уделялось модификации поверхности частиц аэросила алкилоксисилильными группами в парах соответствующего спирта методом молекулярного наслаивания.

Принимая во внимание специфические особенности переработки СВМПЭ, согласно которой при его плавлении переход кристаллической фазы в вязкотекучее осуществляется через область высокоэластического состояния, формование образцов композиционного полимерного материала проводилось методом термопрессования при температуре 180°C, давлении в прессформе 10 МПа и времени выдержки 20 минут. Это объясняется тем, что ПЭ с молекулярной массой выше 1000000 практически не экструдруется и сдвиговое течение переходит в пристенное скольжение упругого расплава. К наиболее распространенным методам переработки СВМПЭ в изделия следует отнести горячее прессование, хо-

лодное прессование с последующим спеканием, плунжерную экструзию, а также напыление в электрическом поле или газопламенное напыление [40].

Традиционное оборудование для смешения полимеров с наполнителями в расплаве также не подходит в случае СВМПЭ, поэтому обычно применяют сухое смешение порошка полимера с порошкообразными наполнителями и модификаторами. Часто для смешения СВМПЭ с модификаторами успешно применяются скоростные лопастные смесители, в которых используется принцип перевода сыпучего материала в псевдооживленное состояние. В частности, такой способ смешения был успешно применен для получения огнестойкой композиции на основе СВМПЭ [42]. Однако подходы, ставшие уже традиционными для смешения обычных полимеров с макро-, микро- и наноразмерными наполнителями и модификаторами, не могут быть в полной мере применены для СВМПЭ. Связано это, прежде всего, с трудностью равномерного диспергирования наночастиц в вязком полимерном объеме, вследствие их сильной тенденции к агрегации. С целью увеличения сродства наночастиц к полимерной матрице и разрушения образующихся агрегатов представлялось интересным смешение наноразмерного порошка с полимерным порошком проводить в шаровой мельнице [43]. Вследствие разрушения агломератов нанонаполнителя, увеличения эффективной поверхности полимерных частиц и изменения надмолекулярной организации СВМПЭ без разрыва внутримолекулярных связей происходит механоактивация полимерной матрицы, повышение его структурной активности и обеспечение равномерного диспергирования частиц в объеме полимера. Вместе с тем, равномерность распределения частиц нанонаполнителя в полимерной матрице позволяет максимально использовать потенциал межфазных взаимодействий полимер-наполнитель, способствующий повышению физико-химических и эксплуатационных характеристик материалов при более низких концентрациях частиц нанонаполнителя. При наполнении модифицированным аэросилом модуль упругости материала возрастает до степени наполнения около 10%, после чего наблюдается резкое снижение. Полученные данные открывают новые возможности получения композиционных материалов на основе СВМПЭ, содержащих различные неорганические нанодисперсные наполнители [42].

В работе [44] линейные аморфные полимеры рассматриваются как естественные нанокомпозиты в рамках кластерной модели структуры аморфного состояния полимеров. Обнаружено, что между нанокластерами и рыхлоупакованной матрицей отсутствует адгезия, но существует сильное трение. Этот эффект предполагает достаточно слабое усиление указанных полимеров нанокластерами. Стало уже очевидным, что полимерные системы в силу особенностей своего строения всегда являются наноструктурными системами [6, 45]. При этом интерпретацию данного факта авторы трактуют по-разному. Так, например, использованная авторами [46] кластерная модель структуры аморфного состояния полимеров [47] предполагает, что указанная структура состоит из областей локального порядка (кластеров), погруженных в рыхлоупакованную матрицу. Последнее обстоятельство позволяет рассматривать эту структуру, как матрицу естественного нанокомпозита, а кластеры – как нанонаполнитель. Поэтому, на примере таких аморфных стеклообразных полимеров, как поликарбонат и полиарилат целью работы [44] являлось исследование механизма упрочнения модуля упругости (E_n) по мере роста относительной доли нанокластеров ($\phi_{кл}$). Был использован поликарбонат на основе бисфенола-

А (ПК), полиарилат на основе смеси изо- и терефталевой кислот (ПАр). При рассмотрении аморфных стеклообразных полимеров, как естественных нанокомпозитов было установлено, что в исследуемом интервале температур отсутствовала адгезия между нанокластерами и рыхлоупакованной матрицей ПК и ПАр. Вместе с тем наблюдается большой коэффициент трения между ними. Повышение степени усиления по мере роста относительного содержания нанокластеров обеспечивается сильным трением между указанными компонентами структуры естественных нанокомпозитов. Есть основание полагать, что реальный способ повышения модуля упругости в этих полимерах может быть связан только с совершенной адгезией, существующей между их структурными компонентами [44].

В полимерном трибологическом материаловедении проблема размерности частиц наполнителя всегда занимает одно из центральных мест. По мере совершенствования техники и усложнения задач, которые возникают обычно перед материалами при создании композиционных полимерных материалов, возникала одна и та же проблема, связанная с оптимизацией размерности частиц наполнителя. Все в большей степени тенденция была направлена на использование наполнителей, отличающихся ультрадисперсными размерами. В связи с этим, за последние годы в полимерной трибологии все больше внимания стало уделяться использованию наноразмерных наполнителей [48]. С учетом перспективных возможностей использования нанонаполнителей нанотрибологическое материаловедение решало в основном специфические задачи, открывая и развивая тем самым новые пути и методологические подходы для получения высококачественных конструкционных изделий.

Как было отмечено в работе [48], ряд авторов [49–51], исходя из химической природы нанонаполнителей, используют "естественную" их систематизацию. Согласно этому, классификация нанонаполнителей подразделяется на – металлосодержащие, керамические, углеродные и наноглины. Характерно, что в биомедицинской трибологии получение нанонаполненных композитов связано с дополнительными сложностями. Объясняется это с тем, что введение в состав полимерной матрицы твердых частиц с размером менее 30 нм таит в себе большую опасность для здоровья человека, так как они могут проникать через стенки клетки. Создавшаяся ситуация требовала изыскания особых и контролируемых подходов для создания наноразмерных материалов, используемых в медицине, в особенности для получения на их основе эндопротезов для суставов [48]. Основа данного направления была заложена ранее в работе [52], где рассматривались вопросы систематизации нанонаполнителей полимерных композитов. Одним из интересных и малоизученных направлений полимерной нанотрибологии является формирование на поверхности трения дискретного контакта. При фрикционном взаимодействии дискретный контакт представляет собой чередование на поверхности одного из контактирующих тел участков с резко отличающимися физико-механическими свойствами. Дискретный контакт возможен в том случае, когда трущаяся поверхность представляет собой поле с непрерывно чередующимися участками с резко отличными свойствами. Это возможно только при высоких концентрациях нанонаполнителя, которое приводит не только к формированию дискретного контакта, но и способствует снижению основных физико-механических характеристик материала. Последнее обстоятельство создает довольно сложную проблему для получения износостойких нанокомпозиционных материалов, особенно при создании биосовместимых

антифрикционных материалов.

Решение этой проблемы стало возможным благодаря использованию метода получения "нанопористого сверхвысокомолекулярного полиэтилена" с применением сверхкритического диоксида углерода (scCO_2) [53]. Получение модифицированного СВМПЭ с улучшенными смазывающими свойствами, в основном за счет формирования при его трении дискретной микропористой поверхности, постепенно при передеформировании превращалась в сплошную поверхностную пленку.

Введение в состав СВМПЭ (scCO_2) незначительных количеств наноразмерного Ag либо дисперсного гидроксиапатита (ГАП) стабилизирует дискретный контакт. Влияние такого "твердого" стабилизатора сказывается на существенном улучшении антифрикционных свойств наноматериала, причем по эффективности действия наносеребра значительно превосходит ГАП [48].

Одним из перспективных направлений в области создания новых химико-фармацевтических препаратов является разработка лекарственных форм биоразлагаемых полимерных пленок, содержащих наночастицы серебра. Такие пленки, как правило, обладают пролонгированными лечебными и бактерицидными свойствами [54]. При этом, синтез стабильных наночастиц серебра заданной формы и синтеза размера, длительное время сохраняющих высокую химическую и биологическую активность, является одной из важнейших проблем. Авторами [55] синтезированы наночастицы серебра, стабилизированные в растворе натрий-карбоксиметилцеллюлозы со степенью замещения 0,85 и степенью полимеризации 600. Изучены структура, физико-химические, механические свойства и микробицидная активность пленок, полученных из раствора натрий-карбоксиметилцеллюлозы, содержащих наночастицы серебра. Методами просвечивающей электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии и УФ-спектроскопии, определены форма, количество и размеры наночастиц серебра, присутствующие в пленках натрий-карбоксиметилцеллюлозы. Установлено, что с возрастанием концентрации нитрата серебра в растворах натрий-карбоксиметилцеллюлозы, а также в пленках в процессе фотооблучения изменяются размер и форма наночастиц серебра. Форма, размер и количество наночастиц серебра определяют их биологическую активность. Показано, что с увеличением количества наночастиц серебра с размером 5–25 нм способствует повышению микробицидной активности пленок карбоксиметилцеллюлозы [55].

Исследованы механические и термомеханические свойства пленок металлосодержащих эпоксидных композитов на основе наночастиц серебра, синтезированного *in situ* [56]. Установлена немонотонная зависимость механических свойств от концентрации прекурсора-миристата серебра. Впервые обнаружено увеличение прочности при разрыве и модуля упругости в 1,8–1,5 раз по сравнению с немодифицированной матрицей при малой концентрации прекурсора наночастиц (порядка 0,1 мас.%). Методами ДСК и термомеханики показано незначительное снижение температуры стеклования модифицированной эпоксидной матрицы на 5–6°C с повышением концентрации прекурсора до 0,5 мас.%, свидетельствующее о ее слабой пластификации. На основании данных спектроскопии в области поверхностного плазменного резонанса наночастиц серебра (420–425 нм) и данных СЭМ сделан вывод о том, что упрочнение эпоксидного нанокомпозита *in situ* на основе эпоксидной смолы ЭД-20, триэтилоламина и миристата серебра достигается за счет формирования в процессе отверждения наночастиц, которые по

размеру менее 20 нм и характеризуются узким распределением по размеру.

Авторами работы [57] исследованы электретенные свойства короноэлектродитов на основе ПТФЭ, которые были подвергнуты ориентационной вытяжке в адсорбционно-активной среде (ААС). Показано, что ориентационная вытяжка в ААС приводит к образованию на поверхности пленки крейзов наноразмерного уровня. Эти образования могут выступать в роли энергетически глубоких центров захвата в полимерах. Большое значение при зарядке полимерных пленок коронным разрядом имеет их поверхностное состояние. В непolarных полимерных пленках стабильность электретенного состояния определяется локализованными состояниями центров захвата, т.е. концентрацией энергетически активных ловушек на поверхности и объеме. При этом, в композитных и структурированных материалах поверхностные ловушки иногда оказываются более глубокими, чем объемные [57–59]. Ориентационная вытяжка пленок толщиной 20 мкм проводилась в среде 30% раствора изопропанол-вода при различных временах экспозиции и постоянной нагрузке, равной 7,5 МПа. Структура и электретенные свойства коронированных образцов ПТФЭ до и после вытяжки оценивалась методом атомно-силовой микроскопии. Сопоставляя данные АСМ, было установлено, что поверхность пленок, ориентированных в течение 4 часов, имеют воронкообразную структуру с глубиной 90 нм, а пленки, подвергнутые длительной вытяжке (24 час), имеют относительно более глубокие (120 нм) поры в виде "канавок". При этом, поверхность исходной пленки имеет относительно гладкую поверхность с глубиной 40 нм.

Таким образом, пористая наноструктура на поверхности ПТФЭ формируется по механизму образования крейзов, что приводит к увеличению эффективной поверхности и к росту концентрации поверхностных ловушек для электретенных зарядов. Последнее обстоятельство, собственно, и способствует улучшению его электретенных свойств в результате повышения локализованных состояний центров захвата в приповерхностном слое полимера [56].

В работе [60–64] рассматриваются результаты исследования влияния концентрации наночастиц и графтсополимера (модификатора) на основные физико-механические характеристики стирольных пластиков. Определены предельные концентрации наночастиц, при которой достигаются максимальные прочностные свойства. Дается интерпретация механизма разрушения наполненных полимерных композитов.

Известно, что при производстве конструкционных изделий к числу широко используемых пластмасс можно отнести такие стирольные пластики, как полистирол (ПС), ударопрочный полистирол (УПС), а также, акрилонитрил-бутадиен-стирольный сополимер (АБС), промышленное производство которых с каждым годом растет. Однако, существующие свойства промышленных образцов стирольных пластиков оказываются не всегда достаточными для удовлетворения возросших эксплуатационных требований. Поэтому предпринимаются действия по улучшению свойств стирольных полимеров путем введения в их состав различных модификаторов – пластификаторов, стабилизаторов, наполнителей и т.д. Весьма ограничены исследования по получению наполненных композитов стирольных полимеров, в особенности с использованием наночастиц. Часто это объясняется относительной хрупкостью исходных стирольных полимеров. Полимерные нанокомпозиты характеризуются изотропией свойств, оптимум которого достигается при степени наполнения, достаточной для обеспечения адсорбции всего объема связующего на поверхности частиц наполнителя [63–67].

С целью улучшения свойств промышленных образцов УПС и АБС в качестве модификаторов использовали наночастицы на основе смеси оксидов меди ($\text{CuO/Cu}_2\text{O}$), полученные по методике [68], а также, синтезированный графтсополимер (ГС), представляющий собой графткаучуки – привитой сополимер атактического полипропилена (ПП) с привитыми звеньями стирола – поли(пропилен-пр-стирол), привитой сополимер атактического полипропилена с привитыми звеньями стирола с акрилонитрилом (САН) – поли(пропилен-пр-САН).

Принимая во внимание, что информативным методом исследования стеклообразных полимерных композитов является термомеханический метод анализа их деформационных характеристик были определены температурные области перехода аморфных полимеров из стеклообразного в высокоэластическое состояние и далее в вязко-текучее. Было установлено, что введение наночастиц $\text{CuO/Cu}_2\text{O}$ приводит к заметному увеличению температуры их стеклования. Так, например, при 20 % масс. содержании нанонаполнителя в составе ПС, УПС и АБС температура стеклования повышается на 18–23°C. Температура стеклования не является термодинамической точкой, и она связана в основном с началом проявления подвижности макроцепей. Полученные результаты можно интерпретировать тем, что взаимодействие макромолекул и глобулярной надмолекулярной структуры с поверхностью наночастиц приводит к образованию дополнительной структурной сетки. Последнее обстоятельство, собственно, и доказывает снижение подвижности полимерных макроцепей на поверхности частиц наполнителя. Введение высокодисперсных наполнителей (наночастиц) в аморфный и стеклообразный полимер приводит к тиксотропному структурированию: частицы наполнителя, связанные друг с другом через прослойки чистого полимера, образуют цепочки и сетки, усиливающие материал [69]. Ориентационные явления вблизи поверхности частиц способствуют усилению межмолекулярных взаимодействий и ведут к изменению термомеханических свойств полимера. В результате этого взаимодействия макромолекул с поверхностью наполнителя происходит затруднение их конформационной подвижности и как следствие повышение температуры размягчения и текучести полистирола [21, 64, 70].

В работе [71] рассмотрено влияние концентрации наночастиц и модификатора (графтсополимера) на комплекс свойств промышленных образцов УПС и АБС- сополимера в зависимости от технологических параметров переработки. Установлено влияние температурного режима, давления литья, времени выдержки под давлением, температуры прессформы на прочностные свойства и объемную усадку наполненных наночастицами $\text{CuO/Cu}_2\text{O}$ полимерных композиций. С повышением давления и температуры литья намечается общая тенденция к увеличению всех прочностных показателей образцов на основе УПС. Наибольшие значения прочностных показателей установлены в тех образцах, которые были получены под давлением литья 150 МПа и при более высокой температуре переработки. Это объясняется тем, что, во-первых, с повышением давления литья увеличивается скорость заполнения прессформы и, во-вторых, при более высоких значениях температурного режима улучшается текучесть расплава. В совокупности все эти факторы одновременно способствуют более быстрому и полному заполнению прессформы и уплотнению материала. Согласно полученным экспериментальным данным с увеличением температуры и давления литья прочностные свойства возрастают на 9–12%. В то же время, с повышением температуры прессформы и вре-

мени выдержки под давлением наблюдается закономерное снижение объемной усадки практически в 10 раз. Влияние вышеуказанных технологических параметров литья выражается в некотором изменении значений прочностных характеристик наполненных композиций. Так, например, с увеличением температуры прессформы от 298 до 348 К и времени выдержки под давлением от 5 до 30 сек. разрушающее напряжение, прочность на изгиб и ударная прочность возрастают на 9,0, 9,0 и 3,0% соответственно.

При исследовании влияния технологических параметров литья под давлением на основные эксплуатационные свойства наполненных композиционных материалов на основе АБС, модифицированного 10 % масс. наночастицами $\text{CuO/Cu}_2\text{O}$ было найдено, что с увеличением температуры прессформы и времени выдержки под давлением наблюдается повышение разрушающего напряжения, прочности на изгиб и ударной прочности соответственно на 5,0, 5,0 и 3,0%.

Таким образом, подытоживая достижения, полученные различными авторами в области получения и исследования нанополимерных композитов можно полагать, что индустрия пластмасс будет испытывать постоянную потребность в совершенствовании технологии их производства и потребления. Многочисленные исследования, проводимые учеными и специалистами в этой области, еще раз подтверждают не до конца раскрытые потенциальные возможности целенаправленного улучшения качества полимерных нанокompозитных материалов. Объясняется это тем, что для регулирования структуры, а соответственно свойств полимерных материалов мы должны, прежде всего, правильно сформулировать цели и задачи проводимых исследований с учетом ожидаемого улучшения их эксплуатационных характеристик. Уместно отметить, что наночастицы не следует рассматривать, как "панацею от всех бед" и поэтому к их практическому применению в составе полимерной матрицы следует подходить продуманно и с учетом конечной цели исследования. Если мы будем наблюдать улучшение в изменении одного или двух характеристик нанокompозитов, то это в некоторых случаях может сопровождаться и с некоторым ухудшением других свойств. И это вовсе не недостаток, а закономерный ожидаемый процесс. Поэтому, при разработке стратегии исследования мы должны определиться, прежде всего, с выбором приоритетных свойств нанокompозитов и осуществлением системного селективного подхода для улучшения их качества. Следует принять к сведению и то обстоятельство, что научная база по разработке и исследованию новых полимер-матричных композитов сравнительно хорошо развита, а вот принципы планирования экспериментальных исследований и разработок при переходе от микроразмерных к наноразмерным частицам наполнителя еще не претерпели какие-либо фундаментальные изменения.

Сегодня острая потребность в использовании новых типов композитных материалов ощущается в таких отраслях промышленности, как электронная, машиностроительная, радиотехническая, авиационная, автомобильная, медицинская, космическая и т.д. [72] Стало уже очевидным, что будущее развитие человечества будет неразрывно связано с нанотехнологией и применением высококачественных нанокompозитных конструкционных изделий.

Литература

1. <http://en.wikipedia.org/wiki/Nanomaterials>
2. http://www.nanometer.ru/2008/10/18/quantum_dots_54302.html#
3. Гороховский А.В. Композитные материалы. Саратовский государственный технический университет. - 2008. - 73с.

4. Сергеев Г.Б. Нанохимия. М.: МГУ. - 2003. - 345с.
5. Кахраманов Н.Т., Кахраманлы Ю.Н. Нанотехнология в области материаловедения. // "Ученые Записки". Национальная Авиаци. Академия Азербайджана, 2009, т.11, №3. С. 7-15.
6. Иванчев С.С., Озерин А.Н. Наноструктуры в полимерных системах. //Высокомолекул.соед.-2006.-т.48.-№8Б.-с.1541-1544.
7. Раков Э.Г. Методы получения углеродных нанотрубок. //Успехи химии.-2000.-т.69.-№1.-С.41.
8. Помогайло А.Д. Гибридные полимер-неорганические нанокompозиты. //Успехи химии.2000.-т.69.-№1.-С.60.
9. Smalley R.E., Cole R. Initiatives in Nanotechnology. 1995: <http://pcheml.rice.edu/nanoinit.html>.
10. Кодолов В.И., Хохряков Н.В., Тринева В.В. и др. Активность наноструктур и появление ее в нанореакторах полимерных матриц и в активных средах. //Химическая физика и мезоскопия, 2010, т.10, №4, С.448-460.
11. Кодолов В.И., Хохряков Н.В., Кузнецов А.П. К вопросу о механизме влияния наноструктур на структурно изменяющиеся среды при формировании "интеллектуальных" композитов // Нанотехника. 2006. № 3(7). С. 27-35.
12. Кодолов В.И., Хохряков Н.В., Кузнецов А.П. и др. Перспективы применения наноструктур и наносистем при создании композитов с прогнозируемым поведением // В кн. Space challenges in 21 century. V. 3. Novel materials and technologies for space rockets and space development. М.: Топус пресс, 2007. С. 201-205.
13. Жирикова З.М., Козлов Г.В., Алоев В.З. Прогнозирование степени усиления для нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки. //Пластические массы.-2013. №7.-С.29-31.
14. Микитаев А.К., Козлов Г.В., Заиков Г.Е. Полимерные нанокompозиты: многообразие структурных форм и приложений. М.: Наука.-2009.-278с.
15. Sheng N., Boyce M.C., Parks D.M. Multiscale micromechanical modeling of polymer/clay nanokompозites and the effective clay particle. //Polymer.-2004.-v.45.-№2.- p.487-506.
16. Раков Э.Г. Получение тонких углеродных нанотрубок каталитическим пиролизом на носителе. //Успехи химии.-2007.-т.76.-№1.-С.3-19.
17. Шитов Д.Ю., Кравченко Т.П., Осипчик В.С., Раков Э.Г. Композиционные материалы на основе полипропилена с углеродными нанонаполнителями. //Пластические массы.- 2013.-№3.-С.29-32.
18. Ханнинг Р., Хилл А. Наноструктурные материалы. М.: Техносфера. -2009.-488с.
19. Ольхов А.А., Румянцев Б.М., Гольштрах М.А. и др. Структурные параметры полимерного композиционного материала на основе полиэтилена и нанокристаллического кремния. // Пластические массы, 2013, №10.-С.6-8.
20. Симонов-Емельянов И.Д., Кулезнев В.Н. Принципы создания композиционных материалов. М.: МИХМ.-1986.-85с.
21. Берлин А.А., Вольфсон С.А., Ошман В.Г., Ениколопов Н.С. Принципы создания композиционных полимерных материалов. М.: Химия.-1990.-240с.
22. Прокопов Н.И., Грицкова И.А., Серхачева Н.С. и др. Получение композиционных полимерных микросфер с наночастицами оксида цинка на поверхности. //Пластические массы, 2013, с.27-32.
23. Шириякина Ю.М., Серхачева Н.С., Прокопов Н.И. и др. Синтез полистирольных микросфер в присутствии наночастиц оксида цинка. //Пластические массы, 2011, №9, С.60-64.
24. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.:Химия, 2000, 672с.
25. Landfester K. Encapsulation by miniemulsion polymerization. // Adv.Polymer Sci., 2010, 229, p.1-49.
26. Sheng W., Kim S., Lee J. In-situ encapsulation of quantum dots into polymer microspheres. //Langmuir, 2006, Vol.22, p.3782-3790.
27. Shim J., Kim J.W., Han S.H. Zinc oxide/polymethylmethacrylate composite microspheres by in situ suspension polymerization and their morphological study. //Colloids and Surfaces A:physicochemical and engineering aspects, 2002, vol.207, p.105-111.
28. Hamley I.W. Nanotechnology with soft materials. // Angew. Chem. Int. Ed., 2003, Vol.42, P.1692-1712.

29. Петрюк И.П. Влияние параметров дисперсной структуры на содержание межфазного слоя в наполненных полимерах. // Пластические массы, 2014, №5-6, с.7-13.
30. Симонов-Емельянов И.Д., Кулезнев В.Н., Трофимичева Л.З. Обобщенные параметры дисперсной структуры наполненных полимеров. // Пластические массы, 1989, №1, с.19-22.
31. Власов С.В., Кандырин Л.Б., Кулезнев В.Н. и др. Основы технологии переработки пластмасс. М.: Химия, 2004, 600 с.
32. Гайдадин А.Н., Анкудинова Н.В., Навроцкий В.А. Формирование межфазного слоя в смесевых термоэластопластах на основе олефиновых полимеров. // Пластические массы, 2011, №7, с.9-12.
33. Гордиенко В.П., Сальников В.Г. Влияние диоксида кремния различной природы на структуру и свойства линейного полиэтилена при УФ-облучении. // Пластические массы, 2014, №5-6, с.9-13.
34. Гордиенко В.П., Сальников В.Г. Действия УФ-облучения на структуру и свойства при повышенной температуре кристаллизующейся системы: линейный полиэтилен-наноразмерный диоксид кремния. // Пластические массы, 2013, №6, с.5-10.
35. Акутин М.С., Озеров Г.М., Каргин В.А. О механизме взаимодействия структурообразователей с кристаллическими полимерами. // Пластические массы, 1966, №12, с.32-33.
36. Рыбалко В.П., Дьяченко П.Б., Никитюк А.И., Писаренко Е.И., Киреев В.В. Влияние нанонаполнителей на физико-механические свойства кремнийорганических пенопластов. // Пластические массы, 2012, №5, с.57-60.
37. Микитаев А.К., Козлов Г.В., Заиков Г.Е. Полимерные нанокompозиты. М.: Наука, 2009, 278с.
38. Симонов-Емельянов И.Д., Апексимов Н.В., Трофимов А.Н. и др. Структурообразование, составы и свойства дисперсно-наполненных полимерных нанокompозитов. // Пластические массы, 2012, №6, с.7-13.
39. Симонов-Емельянов И.Д. Основные характеристики наполнителей пластмасс, в сб. "Наполнители полимерных материалов", МДНТП им. Ф.Э.Дзержинского, 1983, с.147-157.
40. Зорин И.М., Земцова Е.Г., Макаров И.А. и др. Получение композиционного материала на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена и модифицированного нанодисперсного аэросила. // Пластические массы, 2012, №9, с.40-42.
41. Функциональные наполнители для пластмасс /под ред. М.Ксантоса, пер. с англ. Под ред. Кулезнева В.Н. - СПб.: Научные основы и технологии, 2010, 462с.
42. Библибин А.Ю., Зорин И.М., Дариенко И.Н. и др. Огнестойкий материал // Патент РФ RU2350642, 2009.
43. Панин С.В., Корниенко Л.А., Дариенко И.Н. и др. Влияние механической активации полимерного связующего на фрикционно-механические свойства сверхвысокомолекулярного полиэтилена. // Трение и износ.- 2010, т.31, №2, с.13-20.
44. Башоров М.Т., Козлов Г.В., Тленкопачев М.А., Микитаев А.К. Полимеры как естественные нанокompозиты: механизм усиления. // Пластические массы, 2010, №12, с.32-34.
45. Рыбин В.В., Кузнецов П.А., Улин И.В. и др. Наноматериалы конструкционного и функционального класса. // Вопросы материаловедения. 2006. № 1(45). С. 169-178.
46. Маламатов А.Х., Козлов Г.В., Микитаев М.А. Механизм упрочнения полимерных нанокompозитов. // М.: Изд-во РХТУ им. Д. Менделеева, 2006, 240 с.
47. Козлов Г.В., Новиков В.У. Кластерная модель аморфного состояния полимеров. // Успехи физических наук, 2001, т.171, №7, с.717-764.
48. Краснов А.П., Осипчик В.С., Клабукова Л.Ф. и др. Нанонаполненные полимерные системы для биомедицинской трибологии. // Пластические массы, 2010, №10, с.43-48.
49. Briscoe B.J., Sinha S.K. Tribological applications of polymers and their composites: Past, Present and future prospects. // in "Tribology of Polymeric Nanocomposites" Friedrich K., Schlarb A.K. (Ed.): Elsevier, Tribology and Interface Engineering Series, v.55\$ Series-Editor: B.J.Briscoe (2008), Amsterdam, 1-14.
50. Песецкий С.С., Богданович С.П., Мышкин Н.К. Триботехнические свойства нанокompозитов, получаемых диспергированием наполнителей в расплавах полимеров. // Трение и износ, 2007 (28), №5. С.500-524.
51. Охлопкова А.А., Виноградов А.В., Пинчук Л.С. Пластики наполненные ультрадисперсными неорганическими соединениями. Гомель: ИММС НАН Беларуси, 1999, 257с.
52. Краснов А.П., Адерица В.Н., Афоничева О.В. и др. К вопросу о систематизации нанонаполнителей полимерных композитов. // Трение и износ, т.31, №1, с.48-53.
53. Naumkin A.V., Krasnov A.P., Said-Galiev E.E. Carbon dioxide in the surface layers of ultrahigh molecular weight polyethylene. // Doklady Physikal Chemistry, 2008 (419), No.5, 641-645.
54. Жубанов Б.А., Батырбеков Е.О., Исаков Р.М. Полимерные материалы с лечебными свойствами. Алматы: Комплекс, 2000, 217с.
55. Юнусов Х.Э., Сарымсаков А.А., Рашидова С.Ш. Структура и свойства биоразлагаемых пленок карбоксиметилцеллюлозы, содержащих наночастицы серебра. // Высокомолекул.соед., 2014, т.56А, №3, с.276-281.
56. Богданова Л.М., Кузуб Л.И., Джавадян Э.А. и др. Механические свойства эпоксидных композитов на основе наночастиц серебра, синтезированных IN SITU. // Высокомолекул.соед., 2014, т.56А, №3, с.289-295.
57. Нуриев М.А., Магеррамов А.М., Шукюрова А.А. Электретные свойства наноструктурированных пленок политетрафторэтилена. // Пластические массы, 2012, №10, с.7-9.
58. Кузнецов А.Е., Рычков Д.А. Электретный эффект в неполярных полимерах с элементсодержащими нанокompлексами на поверхности. // VI Всероссийский Межвуз. Конф. Молодых ученых, Санкт-Петербург, 2009, Вып.3. с.82-87.
59. Рычков А.А., Пак В.Н., Кузнецов А.Е., Рычков Д.А. и др. Эффект стабилизации электретного заряда в пленках тетрафторэтилена с химически модифицированной поверхностью. // Изв. РГПУ им. А.И.Герцена, №7 (26), 2007. с.137-142.
60. Кахраманов Н.Т., Багирова Ш.Р. Свойства нанокompозитов на основе стирольных пластиков. // Пластические массы, 2015, №1-2.
61. Алиева Р.В., Азизов А.Г., Мартынова Г.С., Кахраманов Н.Т. и др. Металл-полимерные нанокompозиты на основе различных полиолефиновых матриц. // Перспективные материалы, специальный выпуск (6), часть 2, 2008, с.207-212.
62. Алиева Р.В., Кахраманов Н.Т., Мартынова Г.С. и др. Нанокompозиты на основе полимеризационно-наполненного полиэтилена продуктами метилалюмоксана. // VII Бакинская Международная Мамадалиевская Конференция по нефтехимии, посвященная 80-летию Института нефтехимических Процессов НАН Азербайджана, 2009, с.229-230.
63. Алиева Р.В. Продукты полимеризации этилена и полимеризационно-наполненные нанокompозиты, полученные в присутствии новых титан-фенольных прекурсоров и различных сокатализаторов. // Пластические массы, 2010, №12, с.27-32.
64. Кахраманов Н.Т., Аббасов А.М. Химическая модификация полимеров, Баку: Элм, 2005, 334с.
65. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. 1977, 304с.
66. Кравченко Т.П., Ермаков С.Н., Кербер М.Л. Научно-технические проблемы получения композиционных материалов на основе конструкционных термопластов. // Пластические массы, 2010, №10, с.32-37.
67. Сергеев Г.Б. Нанохимия. М.: МГУ, 2003, 345с.
68. Патент Азербайджана, I 2011 0058 от 28.06.2011г. /Алиева Р.В., Азизов А.Г., Кахраманов Н.Т. и др.
69. Кириченко Э.А., Дамаева А.Д., Алексеева А.А. Свойства наполненных АБС сополимеров. // Пластические массы, 1984, №4, с.60-64.
70. Ермаков С.Н., Кравченко Т.П. Молекулярные полимер-полимерные композиции. Некоторые аспекты получения. // Пластические массы, 2003, №12, с.21-25.
71. Кахраманов Н.Т., Азизов А.Г. Влияние технологического режима литья под давлением на физико-механические свойства нанокompозитов на основе стирольных пластиков. // Пластические массы, 2015, №1-2, с.
72. Коротеев А.С., Ризаханов Р.Н. Нанотехнологии в космической технике. // ж-л "Полет", 2008, №8, с.9-14.