

ТАДЖИКСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

УКД: 539.18

АВАЗИ МИРЗО

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ФУЛЛЕРЕНОВ И УГЛЕРОДНЫХ  
НАНОТРУБОК НА СТРУКТУРУ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
НЕКОТОРЫХ АМОРФНЫХ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Диссертация на соискание учёной степени кандидата физико-математических  
наук по специальности 01.04.07 - физика конденсированного состояния

Научный руководитель: доктор  
физико-математических наук,  
профессор Рашидов Джалил

Душанбе - 2024

СОДЕРЖАНИЕ		Стр
	Введение	5
	ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ .....	14
1.1	Краткий обзор по созданию наноуглеродсодержащих композитных полимерных материалов и методы их исследования .....	14
1.2	Характерные особенности применения углеродных наночастиц в качестве модифицирующих компонентов .....	17
1.3	Влияние углеродных наночастиц на физико-химические свойства полимерных материалов .....	19
1.4	Перспективы создания новых наноуглеродсодержащих композитных полимерных материалов и методы их исследования .....	22
	ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ДИССЕРТАЦИИ .....	24
	ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	
2.1	Объекты и методы исследования нанокomпозиционных материалов .....	26
2.1.1	Объекты исследования .....	26
2.1.2	Методы исследования нанокomпозитов .....	29
	ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ФИЗИ- ЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОУГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ .....	34
3.1	Исследование структуры поверхности нанокomпозитных полимеров методом атомно-силовой микроскопии .....	34
3.2.	Исследование упругих свойств образцов методом бриллюэновской спектроскопии .....	41
3.3	Исследование теплофизических и дилатометрических свойств наноуглеродсодержащего полиэтилена .....	46
3.4	Влияние фуллерена C <sub>60</sub> на температуропроводность полиметилметакрилата .....	51
3.5	Исследование температуропроводности композитов ПММА+МУНТ методом лазерной вспышки .....	55
3.6	Исследования спектров поглощения углеродсодержащих	

	нанокompозитов на основе ПММА .....	57
3.7	Спектрофотометрическое исследование углеродсодержащих нанокompозитов на основе полиэтилена низкой плотности ....	61
3.8	Спектрофотометрические исследования углеродсодержащих нанокompозитов на основе полистирола .....	63
3.9	Исследование влияния фуллерена C <sub>60</sub> на величину энергии ширины запрещённой зоны полистирола .....	66
3.10	Исследование люминесцентных свойств аморфных композитных полимеров .....	69
3.11	Исследования методом лазерной фотоакустики с микрофонной схемой регистрации .....	70
3.11.1	Общая теория фотоакустического эффекта с микрофонной схемой регистрации. Теория Розенцвейга-Гершо .....	70
3.11.2	Разработка компьютерной программы для моделирования фотоакустических процессов .....	86
	<b>ВЫВОДЫ</b> .....	91
	Список литературы .....	93
	Список научных публикаций соискателя учёной степени по теме диссертации .....	106

## ПРИНЯТЫЕ В ДИССЕРТАЦИИ СОКРАЩЕНИЯ

УНКПМ	Углеродсодержащие нанокпозиционные полимерные материалы
НРЧ	Наноразмерная частица
ПМ	Полимерные материалы
КМ	Композиционные материалы
ПКМ	Полимерные композиционные материалы
УНТ	Углеродные нанотрубки
УНЧ	Углеродная наночастица
МУНТ	Многостенные углеродные нанотрубки
МКМ	Металлические композиционные материалы
ПММА	Полиметилметакрилат
ПЭНП	Полиэтилен низкой плотности
ПЭВП	Полиэтилен высокой плотности
ПС	Полистирол
ПВА	Поливинилацетат
ПТФЭ	Политетрафторэтилен
ПВС	Поливиниловый спирт
ПП	Полипропилен
ПА	Полиамид
НА	Наноалмаз
C <sub>60</sub>	Фуллерен C <sub>60</sub> - устойчивая аллотропная модификация молекулы углерода, состоящая из 60 атомов углерода.
C <sub>70</sub>	Фуллерен C <sub>70</sub> - устойчивая аллотропная модификация молекулы углерода, состоящая из 70 атомов углерода.
ФС	Фуллереновая сажа
ФЧ	Фуллереновая чернь
АСМ	Атомно-силовая микроскопия
РЭМ	Растровый электронный микроскоп
УУКМ	Углерод-углеродные композиционные материалы
ДСК	Дифференциальная сканирующая калориметрия
ФА	Фотоакустика
ФАС	Фотоакустическая спектроскопия
БЛС	Бриллюэновская спектроскопия
ЛВ	Лазерная вспышка
ФЛ	Фотолюминесценция

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы.** Как известно, основные тенденции развития современного материаловедения, в частности материалов на полимерной основе являются создания новых - инновационных композиционных материалов с улучшенными физико-химическими и эксплуатационно-технологическими свойствами. В последние десятилетия, эта тенденция стала ещё более актуальной в связи с появлением новых методов и технологий получения новых композиционных материалов с использованием различных микро- и нанодисперсных частиц. Таким образом, добавление (допирование) наноразмерных частиц, способствовало получению новых наноразмерных структур в матрицах исходного материала, т.е. привело к созданию новых нанокompозитных материалов.

Допирование малых концентраций нанокуглеродных частиц (графены, графеноксиды различного происхождения) в матрицу полимеров приводит к существенным изменениям механических, физико - химических и технологических свойств исходных полимеров и таким образом, к созданию новых перспективных углеродсодержащих нанокompозитов с «управляемыми» свойствами. Особый интерес представляют, углеродсодержащие нанокompозитные полимерные материалы на основе наиболее распространённых и широко используемых полимерных материалов. К ним можно отнести, в частности, полиэтилен низкой плотности (ПЭНП), полиметилметакрилат (ПММА) и полистирол (ПС).

**Степень изученности научной проблемы, теоретические и методологические основы исследований.** К степени изученности темы диссертационной работы, безусловно, можно отметить многие фундаментальные научные труды отечественных и зарубежных ученых, которые изучили свойства наночастиц на основе аллотропных форм углерода и сумели целенаправленно использовать их в качестве нанодобавок в матрицах исходного полимерного материала и получения УНКПМ с заданными свойствами.

Проблемы взаимодействия допированных углеродных наночастиц (УНЧ) с полимерной матрицей многогранны и достаточно сложны и во многом имеют квантовую природу. Поэтому традиционные «классические» методы исследования не всегда подходят для подробного их изучения. Очевидным становится использование новых методов и подходов к изучению УНКПМ. Проводимые экспериментальные исследования, в рамках настоящей работы, акцентированы, именно на использовании более современных методов: атомно-силовой микроскопии (АСМ), лазерной вспышки (ЛВ), лазерной фотоакустики (ФА), дилатометрии, бриллюэновского рассеяния (БР), оптической и люминесцентной спектроскопии и современного экспериментального оборудования, необходимого для изучения некоторых фундаментальных (структурных, упругих, оптических и теплофизических) свойств рассматриваемых образцов УНКПМ.

Разумеется, говоря о степени изученности исследуемых углеродных наноконпозиционных полимерных материалов (УНКПМ), следует, отметить, что кроме фундаментально научно-исследовательского интереса, они представляют, безусловно, и огромные прикладные интересы. Известно, что год с годом по всему миру, растёт объем финансирования на коммерциализации научных проектов прикладного характера, с целью создания и разработки новые УНКПМ с требуемыми характеристиками.

#### **Связь исследования с научными проектами и темами.**

Диссертация выполнена в 2015-2024 гг. в соответствии с тематикой научных исследований лаборатории Физики конденсированных сред Научно-исследовательского института имени профессора Нарзуллаева Б.Н. Таджикского национального университета в рамках тем «Исследование структуры и физических свойств нанокарбосодержащих конденсированных систем», зарегистрированных за номером № 0114ТJ00358 на период 2014-2018 гг. и проекта «Структура и физические свойства нанокарбон-

наполненных конденсированных систем» № 0119ТJ01006 в течение 2019 – 2023 гг.

Тема диссертационной работы соответствует Перечню приоритетных направлений научных и научно-технических исследований, выполняемых в течение 2015-2024 гг. в Республике Таджикистан (Согласно Постановлению Правительства РТ №765 от 04.12.2014 г.) и на период с 2021 по 2025 гг. (Согласно Постановлению Правительства РТ №503 от 26.09.2020 г.).

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ИССЛЕДОВАНИЯ**

**Цель диссертационной работы** заключается в исследовании влияния фуллеренов ( $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ) и углеродных нанотрубок на структуру и физические свойства нанокомпозитов на основе аморфных (ПММА и ПС) и кристаллического полимера (ПЭНП).

**Объектами исследования** являются ПЭНП (ГОСТ 16337-77) с молекулярной массой  $M=6 \cdot 10^4$ ; аморфные полимеры - ПММА (ГОСТ 16667-74),  $M=8 \cdot 10^4$  и ПС марки 143Е (ГОСТ 20282-74),  $M=28 \cdot 10^4$ . Все образцы в виде тонких прозрачных плёнок были получены из растворов в различных растворителях, (толуол, изомеры ксилола, дихлорбензол, бромбензол) марки «ХЧ». В качестве допируемых углеродных наночастиц (УНЧ) использовались фуллерены  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  и МУНТ, концентрация которых варьировалась в пределах  $C=0,1 - 10$  масс. %.

**Предметом исследований** является изучение влияния малых концентраций допированных углеродных наночастиц на изменение фундаментальных оптических, теплофизических, механических (упругих) и структурных характеристик исследуемых углеродсодержащих нанокомпозитных полимерных образцов.

**Задачи диссертации состоят в исследовании:**

- морфологической структуры поверхности образцов УНКПМ на основе ПММА и ПЭНП методом атомно-силовой микроскопии;

- упругих свойств композитов ПММА и ПЭНП, наполненных нанокремнеземом методом бриллюэновской спектроскопии;
- теплофизических свойств нанокремнеземонаполненных композитов ПММА и ПЭНП методами дилатометрии и дифференциальной сканирующей калориметрии;
- спектрофотометрических и люминесцентных свойств композитов ПС и ПЭНП;
- фотоакустических свойств нанокремнеземонаполненных композитов ПММА и ПЭНП, компьютерном моделировании и проведении численных расчетов.

**Методы исследования.** В диссертационной работе использовались следующие физические методы исследования: атомно-силовая микроскопия (АСМ), оптическая спектроскопия (спектрофотометрическая и фотолюминесцентная), бриллюэновское рассеяние, дилатометрия, лазерная вспышка, лазерная фотоакустическая спектроскопия, а также методы численного (компьютерного) моделирования.

**Научная новизна исследования:**

- морфологические структуры поверхности композитов на основе ПММА и ПЭНП сложным образом зависят от типа допируемых углеродных наночастиц и их концентрации;
- температуропроводность нанокремнеземных полимеров на основе ПЭНП и ПММА линейно уменьшается как с ростом температуры, так и с ростом концентрации;
- определена концентрационная зависимость энергии ширины запрещенной зоны ( $E_g$ ) композитов на основе ПММА и ПС. Выявлена общая тенденция уменьшения  $E_g$  с ростом концентрации нанокремнеземных частиц в композите;
- методом лазерной фотоакустики (ФА) с микрофонной схемой регистрации сигнала определены ряд оптических, теплофизических и акустических характеристик образцов УНКПМ. Получены соотношения



между основными ФА параметрами для каждого композита; выявлено, что соотношения между ФА параметрами переходят от случая «оптически прозрачных» (исходные полимеры) к «оптически непрозрачным» (УНКПМ);

- разработана компьютерная моделирующая программа для проведения численных ФА экспериментов, позволяющая провести анализ зависимости параметров ФА сигнала от теплофизических и оптических характеристик УНКПМ.

**Теоретическая значимость исследования** заключается в разработке и усовершенствовании новых теоретических методов и подходов при интерпретации экспериментально полученных результатов, а также в создании новых углеродсодержащих полимерных наноструктур. На базе фундаментальной теории ФА метода с микрофонной схемой регистрации получены частные случаи его применения для образцов пленок УНКПМ. Разработана компьютерная моделирующая программа для проведения численных ФА экспериментов и исследованию различных физических свойств УНКПМ методом лазерной фотоакустики.

#### **Практическая значимость исследования**

1. Одна из главных тенденций современного технологического процесса заключается в создании элементов, обладающих компактными геометрическими размерами (опто- и наноэлектроника, нанофотоника и др.). В диссертации разработана технология получения наноуглеродсодержащих композитов на основе тонких полимерных пленок, исследованы их структура и физические свойства.

2. Исследована морфология структуры (топография) поверхности образцов, несущая важную информацию о пространственном распределении углеродных наночастиц, их размеров, определяющие деформационные и прочностные показатели полимеров и УНКПМ разного состава.

3. Полученные результаты теплофизических, оптических, упругих и механических свойств нанокompозитов могут быть использованы для прогнозирования их свойств и работоспособности.

4. Результаты исследования могут быть использованы при чтении специальных курсов «Физика полимеров», «Физика композитных материалов» «Нанотехнологии и наноматериалы».

**Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Результаты экспериментальных исследований влияния наночастиц на морфологическую структуру поверхности ПММА и ПЭНП.

2. Влияние наноуглеродных частиц на смещение частоты пиков бриллюэновского рассеяния композитов на основе ПММА и ПЭНП.

3. Температурная зависимость коэффициента температуропроводности наноуглеродсодержащих ПММА и ПЭНП.

4. Оптические свойства (спектры поглощения, отражения, пропускания и люминесценции) изученных композитов в диапазоне длин волн 200-800 нм.

5. Влияние НУМ на ширину и величину энергии запрещенной зоны аморфных полимеров.

6. Разработанная компьютерная программа для проведения численных экспериментов по определению оптических и теплофизических характеристик наноуглеродсодержащих композитов методом лазерной фотоакустики.

**Достоверность полученных результатов** обеспечивалась: публикацией результатов исследований в открытой печати, в том числе в научных журналах, входящих в перечень базы данных ВАК РТ, Scopus и Web of Science; апробацией результатов на конференциях и симпозиумах различного уровня; применением современных методов исследования, таких как атомно-силовая микроскопия, бриллюэновская спектроскопия, дифференциально-сканирующая калориметрия, оптическая спектроскопия (спектрофотометрия и фотолюминесценция), лазерная вспышка, лазерная фотоакустика и компьютерное моделирование. Реализация указанных методов осуществлялась на научных оборудовании ведущих мировых производителей как DSC 204 F1, DIL-402CD и LFA 467 (фирмы Netzsch, Германия); спектрофотометры Jasco V-770 (Япония) и Cary 60 UV-Vis (Agilent Technologies, США), «Tandem Fabry-Perot» (TFP-1, JRS Scientific Instruments, Switzerland); ACM

NT-206 (Белоруссия), спектрофлуориметр CM 2203 (Solar, Белоруссия) и другие.

**Соответствие диссертации паспорту научной специальности.**

Диссертация соответствует Паспорту номенклатуры специальностей ВАК при Президенте Республики Таджикистан по специальности 01.04.07 – Физика конденсированных сред по следующим пунктам:

1. Теоретическое и экспериментальное исследование физических свойств неупорядоченных органических и неорганических систем, в том числе классических и квантовых жидкостей, стекол различной природы и дисперсионных систем.

2. Структурные, морфологические и механические свойства наноматериалов и композиционных структур на их основе. Методы исследования наноматериалов и композиционных структур. Технологические методы производства наноматериалов, композиционных конструкций, конструкций наименьших размеров, устройств и комплексных средств на их основе.

3. Разработка математических моделей и прогнозирование изменения физических свойств конденсированных сред в зависимости от влияния внешних факторов; разработка экспериментальных методов изучения физических свойств и изложение физических основ промышленной технологии получения веществ с определенными свойствами.

**Личный вклад соискателя** состоит в анализе научной литературы по выбранной теме диссертационной работы, непосредственном проведении экспериментов, проведении измерений и расчётов, анализе и интерпретации экспериментальных результатов, подготовке и написании научных публикаций по теме исследования. Результаты работы были опубликованы при его непосредственном участии в виде статей и материалов конференций.

**Этапы исследования** включают в себя обоснованный выбор темы диссертации на основе обзора литературы и анализа современного состояния проблемы, постановка целей и задач исследования, выбор объектов, подго-

товка экспериментального оборудования, получение результатов, их анализ, обсуждение, выводы и заключения по теме проведенного исследования.

**Апробация работы.** Материалы диссертационной работы были представлены и обсуждены на: XI-й Международной научно-практической конференции студентов, магистрантов и молодых учёных «Ломоносов 2015» (Астана, 2015); X-й Международной научной конференции «Наука и образование - 2015» (Астана, ЕНУ им. Л.Н. Гумилёва, 2015 г.); XIII-й Международной научной конференции «Физика твёрдого тела», посвященной 20-летию Евразийского национального университета имени Л.Н. Гумилева, 26-28 апреля 2016 г.; XII-й Международной научной конференции студентов и молодых ученых «Наука и образование-2017», ЕНУ им. Л.Н. Гумилева, Астана, 2017 г.; V-й Всероссийской научной молодежной конференции «Актуальные проблемы микро- и наноэлектроники», БашГУ, г. Уфа (РФ), 28-31 мая 2018 г.; XIII-й Международной научной конференции «Наука и образование - 2018», г. Астана, 12 апреля 2018 г.; VI-й Международной научно-практической конференции: «Актуальные проблемы транспорта и энергетики: пути их инновационного решения» г. Астана, 12 апреля 2018 г.; Республиканской научно-практической конференции, посвященной «Двадцатилетию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования» на тему «Современные проблемы физики конденсированного состояния и ядерная физика» г. Душанбе, 19 февраля 2020 г.; Республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвященной «30-летию Государственной независимости Республики Таджикистан» и «20-летию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования (2020-2040 годы)», Душанбе, 2021; Международной научно-практической конференции «Перспективы развития исследований в области химии координационных соединений и аспекты их применения», посвященной памяти профессора Баситовой С. М., 80-летию со дня рождения и 60-летию педагогической и

научно-исследовательской деятельности профессора Азизкуловой О.А. Душанбе, 2022; XV-й Международной научной конференции «Физика твердого тела», Астана, 2022.

**Публикации по теме диссертации.** По результатам исследований опубликованы 26 научных работ, из них 2 статьи в индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, 4- в рецензируемых журналах ВАК при Президенте Республики Таджикистан, 2 статьи в журналах Республики Казахстан, 18 тезисов докладов в материалах международных и республиканских научных конференций.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация изложена на 110 страницах компьютерного набора, содержит 9 таблиц, 49 рисунков и состоит из введения, 3 глав, основных выводов и списка цитируемой литературы из 121 наименований.

**Ключевые слова:** полимер, наноуглеродная частица, нанокompозит, фуллерены  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , многостенная углеродная нанотрубка, структура, физические свойства, дилатометрия, атомно-силовая микроскопия, бриллюэновское рассеяние, лазерная фотоакустика.

# ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

## 1.1. Краткий обзор по созданию нанокремнекислородсодержащих композитных полимерных материалов и методы их исследования

Основной тенденцией развития современного материаловедения, в частности, композиционных материалов на полимерной основе с улучшенными физико-химическими и эксплуатационными свойствами является допирование полимеров нанокремнекислородными частицами [1-10]. Известно, что эти материалы имеют улучшенные физико-химические и эксплуатационно-технологические свойства и они находят наиболее широкое применение в различных отраслях промышленности, машиностроения, электроники, оптики, энергетики, военно-промышленного и агропромышленного комплекса [11-18]. Эти композиты обладают такими свойствами, как лёгкость, обрабатываемость, гибкость, прочность, устойчивость к коррозии и другие характеристики [19, 20].

Целенаправленные научные работы по исследованию влияния кремнекислородных наноразмерных частиц (УНЧ) на поведение полимерных матриц ведутся во многих научных лабораториях дальнего и ближнего зарубежья и в нашей стране [21-46].

Исторически к созданию новых полимерных композиционных материалов (ПКМ) [47], также, как и КМ, подталкивают, многие факторы, например, темпы роста и развития человеческой деятельности, так как человечество всегда стремится к улучшению и совершенствованию в научно-технологическом плане. Поэтому, именно разработка инновационных методов по созданию новых КМ, в частности ПКМ, играют ключевые роли. В настоящее время, многие материалы на полимерной основе, редко используются в «чистом» виде, так как ПКМ по многим свойствам (физико-химическим, эксплуатационно-технологическим) превосходят свойства отдельных составляющих компонентов. В 40-50 - е годы прошлого столетия,

параллельно с развитием полимерной химии, развивалась и технология производства различных ПКМ на основе различных наполнителей (армирующих компонентов), красителей и др. Уже к семидесятым годам прошлого столетия ПКМ с наполнителями на основе углеродного волокна стали широко применяться в различных отраслях промышленности. Дальнейший этап развития создания КППМ, безусловно, связано с появлением нанотехнологии и наноразмерных частиц в качестве модификаторов в полимерной матрице, и таким образом появлением новых углеродных нанокompозитных полимерных материалов (УНКППМ).

Для получения композиционных полимерных наноматериалов используют как традиционные, так и нетрадиционные методы: смешение нанонаполнителя и порошкообразного полимера с последующим прессованием; введение наполнителя в расплавленный полимер (экструзионный метод); смешение дисперсных частиц наполнителя с раствором полимера с дальнейшим выпариванием растворителя; полимеризация (наполнитель диспергируется в мономере, а затем протекает полимеризация совместно с захваченными наночастицами); матричный синтез; коагулирование раствора полимера с введенным в него наполнителем путем изменения химического состава; электрохимический метод и др. Несовместимость компонентов композита представляет собой основную проблему, которую надлежит преодолевать при создании новых композитных материалов. Тем не менее, при получении композитных наноматериалов чрезвычайно важно контролировать в них степень диспергирования частиц наполнителя. Создание новых технологий получения нанокompозитов, дающих возможность достижения равномерных глобулярных структур в полимерных матрицах, является на современном этапе актуальной задачей с реальными перспективами. При этом следует учитывать сохранение активности нанотрубок и нанопорошков, особенности и подходы к технологии их введения в полимерные матрицы (автономно или опосредованно), воспроизводимость получаемых результатов [48].

Аллотропные типы углерода, используемые для армирования, обычно придают особые характеристики или усовершенствование полимерной матрице. В составе УНКПМ, матрица и армирующий материал (углеродные наночастицы) дополняют друг друга своими исключительными свойствами. Если один или более добавляемых компонентов в композите имеют размеры менее 100 нм, то такой материал известен как нанокомпозит. Улучшение интересующих заданных свойств нанокомпозитов обусловлено высоким соотношением поверхности к объему, т.е. сочетанием матрицы и армирующего материала. Благодаря наноразмерным компонентам в нанокомпозитах даже небольшое количество армирующего материала существенно влияет на макроскопические характеристики и свойства с непредвиденной гибкостью, а иногда и многофункциональным поведением. На микро- или макроразмерном масштабе армирующих материалов, относительно трудно достигается улучшение требуемых (заданных) свойств исходного полимера.

Таким образом, имеющие к настоящему времени различные аллотропные типы углерода, т.е. углеродные наноструктуры: нанотрубки, фуллерены, наноалмазные частицы, графит и другие, представляют собой углеродные каркасные структуры (большие молекулы), которые состоят исключительно из атомов углерода, формируя разные структуры и выглядят как замкнутые пустые оболочки. Именно благодаря своим наномасштабным размерам (меньше чем  $\sim 100$  нм) они имеют превосходные поверхностные свойства в составе различных полимерных нанокомпозитных материалов, позволяя (в зависимости от концентрации, структуры, распределению и др.), манипулировать свойствами конечного УНКПМ, т.е. получить новый функциональный нанокомпозитный полимерный материал. Далее, анализируем их влияние на некоторые физические и механические свойства исходных полимеров.



## **1.2. Характерные особенности применения углеродных наночастиц в качестве модифицирующих компонентов**

Как отмечалось, многие новые аллотропные формы углерода, в частности фуллерены и нанотрубки, появились в восьмидесятые годы прошлого столетия и сразу же вызвали широкий резонанс, благодаря ряду уникальных свойств и применению их в качестве модификаторов в наноразмерном масштабе.

При малых размерах частиц их концентрация заметно возрастает за счет выхода большинства структурных дефектов на поверхность. Установлено, что процессы деформации и разрушения протекают, в первую очередь, в тонком приповерхностном слое с опережением по сравнению с внутренними объемами металлического материала, что во многом определяет механические свойства (прочность, пластичность) [17, 49].

Анализ состояния и тенденций развития наноиндустрии в настоящее время позволяет сделать вывод о том, что наиболее перспективными являются следующие виды углеродных наноматериалов (УНМ) (углеродные нанотрубки, фуллерены, графены) [50].

В рамках настоящей работы, в качестве нанодобавки в матрицах рассматриваемых полимеров использовались разновидности двух типов углеродных наночастиц: УНТ и фуллерены. Поэтому более подробно, остановимся на них.

Углеродные нанотрубки представляют собой цилиндрические наноструктуры, полностью состоящие из атомов углерода. Эти трубки обладают исключительными механическими, электрическими, термическими, оптическими и химическими свойствами, что делает их пригодными для различных применений в нанотехнологиях, электронике, оптике и других областях материаловедения.

Хотя открытие углеродных нанотрубок обычно ассоциируется с опубликованием работы Sumio Iijima в 1991 году [51], однако ещё в 1952 г. Радушкевич и Лукьянович опубликовали чёткие изображения 50

нанометровых углеродных трубок [52]. В 1982 г. украинские учёные опубликовали результаты изучения химических свойств и структуры «углеродных многослойных тубулярных кристаллов» [53]. Ими предложены также спиральные, геликоидальные и другие модификации нанотрубок. Технологии синтеза нанотрубок базируются в основном на использовании электродугового разряда, лазерной абляции и химическом осаждении паров (CVD) [54]. Для получения УНКПМ с наполнителями на основе УНТ необходимо её диспергировать и создать условия для взаимодействия с полимерной матрицей.

К настоящему времени разработаны различные методы, чтобы оптимизировать дисперсию и взаимодействие. Смешивание растворов - это самый простой и наиболее широко используемый метод для обработки УНТ/полимерных нанокомпозитов, в которых УНТ и полимер смешиваются с подходящим растворителем, который испаряется после формирования нанокомпозитных пленок на поверхности подложки. Большой спектр полимеров, таких как ПММА, ПВА, полистирол обрабатывается этим методом. Благодаря тому, что термопластичные полимеры размягчаются при нагревании выше их температуры плавления, этот метод является очень ценным для изготовления композитов на основе УНТ [48].

Фуллерены представляют собой молекулярное соединения, имеющие замкнутые каркасные структуры, состоящие из трех координированных атомов углерода и имеющих 12 пятиугольных и  $(n/2 - 10)$  шестиугольных граней ( $n \geq 20$ ).

Фуллерены и их производные являются интересными строительными блоками для генерации фотонных устройств, например, как органические фотоэлектрические солнечные элементы. Они содержат  $\pi$  - сопряженные единицы, которые участвуют в слабых межмолекулярных взаимодействиях ( $\pi$ - $\pi$  - взаимодействия) и обладают хорошими физическими и техническими свойствами.

Исследование свойств фуллеренов, а также и других рассматриваемых наночастиц на основе аллотропных форм углерода, необходимо для целенаправленного использования их в качестве нанодобавок в матрицах исходного полимерного материала и, таким образом, получения УНКПМ с заданными свойствами. Информация о свойствах допируемых (добавляемых) углеродных наночастиц, также необходима для интерпретации полученных научных результатов, исследуемых УНКПМ. В частности, в работе [24], проведены исследования по синтезу и анализу спектров поглощения фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  в широком диапазоне длин волн (от УФ до ИК), для потенциальной возможности их применения в солнечных элементах.

Проведенный обзор исследований показывает, что среди различных модификаций фуллеренов, большое количество научных работ посвящены исследованиям модификаций фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  с различными композициями на их основе [55-62]. Ниже будут рассмотрено влияние наноуглеродных частиц на свойства полимеров.

### **1.3. Влияние углеродных наночастиц на физико-химические свойства полимерных материалов**

В настоящее время накопилось большое количество публикаций по влиянию углеродных наночастиц на физико-химические и механические свойства различных полимерных матриц и достаточно сложно провести подробный анализ всех этих работ. В связи с этим мы ограничиваемся анализом научных работ, которые имеют отношение к рассматриваемым нами объектам и методикам исследования [27-46].

В настоящее время целенаправленные научные работы по исследованию влияния углеродных наноразмерных частиц на структуру и свойства поведение полимерных матриц ведутся во многих научных лабораториях дальнего и ближнего зарубежья и в нашей стране [27-46]. В частности, в работе [28] проведены комплексные экспериментальные исследования по влиянию малых добавок наноуглеродных частиц на структуру, теплофизи-

ческие и механические свойства кристаллических (ПЭВП, ПЭНП, изотактического полипропилена) и аморфных (ПММА, ПС) полимеров. Исследование структуры образцов проводилось методами малоугловой и большеугловой рентгенографии, где были получены информации о размерах рассеивающих элементов. Создание УНКПМ на основе фуллеренсодержащих плёнок ПММА (полученные в толуоле, бромбензоле и орто-ксилоле) имеющий комплекс улучшенных свойств рассматривался в работах [27, 46].

В работе [63] показано влияние концентрации фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  в роли ингибиторов (вещества, тормозящие разнообразные химические реакции) в композициях с полимерными матрицами на основе ПММА и ПС. Показано, что вследствие наличия двойных связей фуллерены взаимодействуют с макрорадикалами, замедляя скорость термической и термоокислительной деструкции полимеров, распадающихся по цепному радикальному механизму. Считается, что фуллерены в отличие от органических соединений, имеют повышенную термическую устойчивость, позволяющий эффективно использовать их в качестве ингибиторов.

Исследование спектральных оптических характеристик полимерных композитных наноматериалов на основе углеродных нанотрубок (УНТ) в матрице ПЭВП, проводилось в [64]. Показано, что образцы с концентрацией (10 масс. %) углеродных нанотрубок в матрице ПЭВП имеют высокое оптическое поглощение во всём измеряемом диапазоне от 300 до 800 нм. Отмечается, что исследуемые УНКПМ (УНТ+ПЭНП) могут найти практическое применение в различных устройствах ослабления оптического излучения и фотоакустики.

Использование современных методов исследования, таких как методы лазерной фотоакустики - ФА [65-77], лазерной вспышки - ЛВ [78-82], бриллюэновской спектроскопии - БС [83-89], атомно-силовой микроскопии и других, при изучении различных физических свойств полимерных пленок и УНКПМ на их основе, расширили возможности получения более достоверных научных информации. Правильный выбор метода

исследования, безусловно, является ключевым фактором для достижения необходимой информации о наноструктурных образованиях, особенно в матрицах тонких полимерных плёнок. Ниже приводится анализ литературных данных на основе вышеуказанных методов.

В работе [66] для ряда прозрачных полимерных материалов ПММА, ПВС, поливинилиденфторид (ПВДФ) методом лазерной ФА экспериментально определены коэффициенты температуропроводности и теплопроводности, которые находятся в хорошем согласии с литературными данными (таблица 1).

Таблица 1.1. Коэффициенты температуропроводности и теплопроводности полимеров.

	ФА-метод	Лит.знач.	ФА-метод	Лит.знач.
Материал	$\alpha$ ( $10^{-8}$ , м <sup>2</sup> /с)	$\alpha_{\text{лит}}$ ( $10^{-8}$ , м <sup>2</sup> /с)	k (W/мК)	$K_{\text{лит}}$ (W/мК)
ПВДФ	5.5	5.4	0.10	0.13
ПММА	11.1	11.4	0.25	0.193
ПВС	5.55	5.93	0.12	0.15

В работе [79] продемонстрировано применение метода лазерной вспышки для экспериментального определения температуропроводности некоторых избранных полимеров ПВС, ПММА, ПЭНП, ПП, ПС и найлон. Результаты температурной зависимости значений коэффициентов температуропроводности полимерных образцов в сравнении с методом горячей нити находятся в хорошем согласии.

Ещё один из уникальных, бесконтактных и широко применяемых методов является метод бриллюэновской спектроскопии (БС). Использование этого метода позволяет получить ряд важных информации о некоторых упругих и механических свойствах образцов. По положению и интенсивности полос в спектре можно определить молекулярную структуру или проводить химическую идентификацию состава образца.

Таким образом, проведённый обзор литературы показывает, что метод БС и другие родственные с ним методы могут быть успешно применены при изучении структуры и свойств исследуемых УНКПМ, в частности, рассматриваемых в рамках настоящего диссертационного исследования.

#### **1.4. Перспективы создания новых нанокремнекислотосодержащих композитных полимерных материалов и методы их исследования**

Очевидно, что тенденция развития любого научно-технического прогресса связано, в частности, с общепринятыми понятиями, такими как инновация или инновационные процессы в данной отрасли. В условиях конкурентной рыночной экономики, ключевым фактором развития науки о материаловедении является его востребованность рынком. Именно рынки определяют условие спроса и предложений на разработанную (выпускаемую) продукцию и перспективы развития и создания новых нанокремнекислотосодержащих композитных полимерных материалов, также связаны с этим.

Поэтому, постоянно расширяющемуся рынку потребления полимерных материалов во всех отраслях, всегда будут необходимы качественные и технологичные функциональные материалы. Ожидается, что в ближайшие несколько лет рынок будет расти в результате возросшего спроса на полимерные нанокompозиты в промышленности по производству полупроводников, из-за их превосходных качеств, включая компактность, легкую конструкцию и электропроводность. Растущий спрос на нанокompозитные материалы на биологической основе со стороны ряда отраслей промышленности должен быть выгоден известным производителям на мировом рынке.

Как ранее были отмечено, многофункциональность и «управляемость» нанокompозитов является причиной высокого спроса и расширения рынка. Чрезвычайно высокое соотношение поверхности к объему и аспектам наночастиц делает их идеальными для использования в полимерных материалах. Эти структуры объединяют лучшие характеристики каждого

компонента для расширенных применений, улучшая их механические и сверхпроводящие свойства. Рост их использования в электронике, особенно в области полупроводниковых материалов на их основе, а также рост приложений в различных отраслях конечного потребителя, являются ключевыми факторами, способствующими росту рынка.

Потребность в устойчивых и чистых энергетических ресурсах с использованием новых высокотехнологичных солнечных элементов на основе УНКПМ, является одной из приоритетных задач в развитии исследования и создания новых углеродсодержащих полимерных нанокомпозитов. В качестве преобладающей области исследований основные проблемы, связанные с полимерными солнечными элементами, являются повышение эффективности преобразования, улучшение положения запрещенной зоны в полимерах, ограничение фотохимической деградации и устранение низкой диэлектрической проницаемости. Наноуглеродные материалы могут быть эффективно смешаны с полимерами и должны способствовать улучшению характеристик полимерных солнечных элементов. Среди быстро развивающихся солнечных элементов третьего поколения, технология полимерных солнечных элементов получила большое развитие из-за своего потенциала для создания экономически выгодных, легких и гибких устройств для сбора солнечной энергии. Следовательно, все эти технологические свойства можно достичь, допированием малой концентрации УНЧ в матрицах полимеров, которые приводят к существенным изменениям их электронных и оптических свойств, тем самым влияя на характеристики полимерных фотоэлектрических элементов.

Таким образом, допирование малых количеств углеродных наночастиц может привести к серьезным изменениям свойств полимерных материалов и способствует созданию новых УНКПМ, функциональных smart-материалов, с заранее заданными свойствами.

## ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ДИССЕРТАЦИИ

Как следует из обзора литературы в настоящее время разработке технологии получения наноуглеродсодержащих полимерных композитов и исследованию их физико-химических и механических свойств посвящено большое количество работ [27, 33, 34, 37, 46, 57, 64]. При этом существуют различные способы получения композитов: простое смешение компонентов (допирование) в определенных пропорциях, получение пленок путем растворения компонентов в общем растворителе и химическая прививка наночастиц в основную или боковые цепи полимера [31, 32, 38, 40, 43, 46], и т.д. Основными, часто применяемыми методами исследования структуры и физических свойств нанокомпозитов, при проведении подобных исследований, являются рентгеноструктурный анализ, теплофизика, электрофизика, ИК- и УФ-спектроскопия, механические испытания.

Между тем, использование более современных прецизионных методов экспериментального исследования, таких как методы лазерной фотоакустики (ФА) [65-77], лазерной вспышки (ЛВ) [78-82], бриллюэновской спектроскопии (БС) [83-89], атомно-силовой микроскопии и других, при изучении различных физических свойств полимерных пленок и УНКПМ на их основе, расширили возможности получения более достоверных научных информаций. Правильный выбор метода исследования, безусловно, является ключевым фактором для достижения необходимой информации о наноструктурных образованиях, особенно в матрицах тонких полимерных плёнок.

Другой немаловажной задачей является разработка и усовершенствование новых теоретических методов и подходов при интерпретации экспериментально полученных результатов. Естественно, что образцы пленок УНКПМ, имеющие более сложную структуру по сравнению с однородными материалами, вносят свои специфические особенности в существующие фундаментальные теории. Поэтому задача заключается



также в разработке компьютерной моделирующей программы, получении частных случаев его применения для образцов пленок УНКПМ, и проведении численных экспериментов и расчетов.

Современные методы исследования наноразмерных структур, новая научно-экспериментальная база с привлечением соответствующей приборной базы позволяют, на наш взгляд, достичь более высоких и конкурентных научных результатов.

## ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. Объекты и методы исследования нанокomпозиционных материалов.

#### 2.1.1. Объекты исследования.

В качестве объектов исследования использовали широко распространенные и крупнотоннажные полимеры: полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) ГОСТ 16337-77 с  $M=6 \cdot 10^4$ ; полиметилметакрилат (ПММА) ГОСТ 16667-74,  $M=8 \cdot 10^4$ ; полистирол (ПС) марки 143 Е (ГОСТ 20282-74,  $M=28 \cdot 10^4$ ).

Были исследованы неориентированные пленки из вышеуказанных полимеров, полученные из растворов в ароматических растворителях (толуол, ксилол, бромбензол и дихлорбензол). Наполнителями служили следующие наночастицы: фуллерены  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ).

Композитные пленки из растворов получали следующим образом. Вначале готовили 3-5%-ный раствор ПЭНП на водяной бане при температуре 80-90°C. Затем в раствор добавляли определенный объем насыщенного раствора  $C_{60}$  в том же растворителе. Смесь растворов помещали в термокамеру и прогревали при 80-90°C в течение 2 часов. Далее, после непродолжительного перемешивания и обработки ультразвуком при тех же температурах, отливали пленки на сухой стеклянной подложке, подогретой до 80-90°C, и сушили их при той же температуре 8-10 часов. Толщина образующихся пленок составляла 0,04-0,05 мм.

Для получения композиции ПММА- $C_{60}$  аналогично готовили отдельно 5%-й раствор ПММА в толуоле и насыщенный раствор  $C_{60}$  в том же растворителе при 20°C. Все последующие операции по получению пленки композиции аналогичны случаю ПЭНП- $C_{60}$ , за исключением того, что пленки отливались при 20°C. Таким же образом были получены композиции ПММА-МУНТ. Концентрацию добавок НУЧ во всех трёх композициях изменяли в интервале  $C=0-10\%$ . Из полученных таким образом образцов нанокomпозитов, были вырезаны полоски для дальнейших исследований.

В таблицах 2.1-2.3 приведены фотоиллюстрации композитов на основе ПММА и ПЭНП с различными видами наполнителей из НУЧ. Следует отметить, что внедрение НУЧ приводит к изменению цвета композитных плёнок. Изменения цвета пленок полимеров с ростом концентрации НУЧ имеют следующие особенности: во-первых, увеличение концентрации допандов сопровождается образованием и доминированием характерного для данного композита устойчивого цвета; во-вторых, в тех образцах, где наблюдались агрегации молекул НУЧ, с ростом температуры термообработки эти агрегации сохраняются, т.е. улетучивания молекул НУЧ, по-видимому, не происходит.

Таблица 2.1. Образцы нанокомпозитов на основе ПММА и НУЧ.

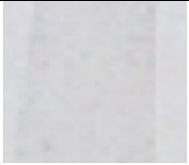




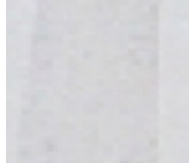

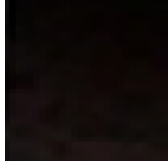
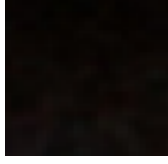
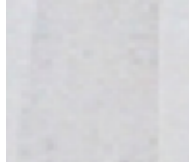
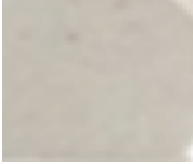

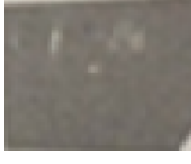
<i>ПММА-фуллерен C<sub>60</sub></i>				
ПММА (чист)	0,5%	1%	3%	5%
				
Толщина: 0,045 мм	0,040 мм	0,057 мм	0,050 мм	0,050 мм
<i>ПММА-Фуллерен C<sub>70</sub></i>				
ПММА (чист)	1%	3%	5%	
				
0,045 мм	0,040 мм	0,057 мм	0,050 мм	
<i>ПММА-МУНТ</i>				
ПММА (чист)	0,1%	0,5%	1%	-
				
0,045 мм	0,040 мм	0,057 мм	0,050 мм	

Таблица 2.2. Образцы нанокompозитов на основе ПЭНП и НУЧ.

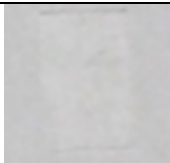
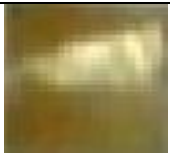
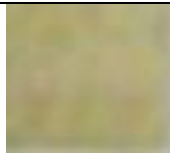


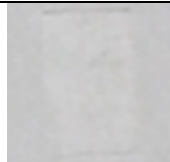
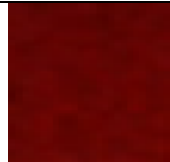
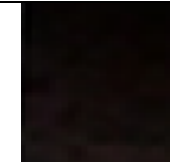
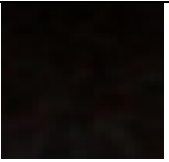
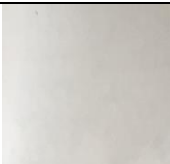


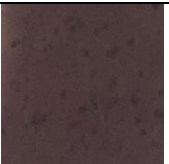
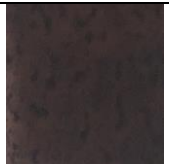
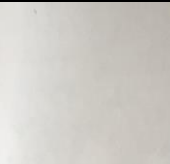
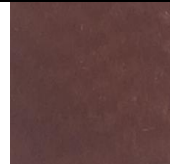
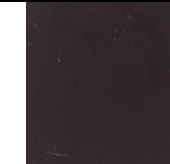
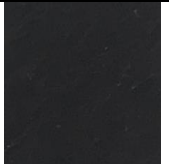
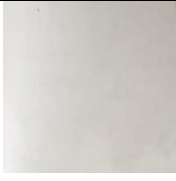


<i>ПЭНП-Фуллерен C<sub>60</sub></i>				
ПЭНП (чист)	1%	3%	5%	10%
				
Толщина: 0,110 мм	0,190 мм	0,165 мм	0,150 мм	0,150 мм
<i>ПЭНП-Фуллерен C<sub>70</sub></i>				
ПЭНП (чист)	1%	+3%	5%	
				
0,045 мм	0,080 мм	0,085 мм	0,130 мм	

Таблица 2.3. Образцы нанокompозитов на основе полистирола.

<i>ПС (143E) -Фуллерен C<sub>60</sub> (из раствора в толуоле)</i>				
ПС (чист.)	1%	3%	5%	10%
				
Толщина: 0,065 мм	0,070 мм	0,080 мм	0,150 мм	0,180 мм
<i>ПС (143E) -Фуллерен C<sub>70</sub> (из раствора в бромбензоле)</i>				
ПС (чист.)	ПММА+1%	ПММА+3%	ПММА+5%	
				
0,065 мм	0,065 мм	0,070 мм	0,155 мм	
<i>ПС (143E)-МУНТ (из раствора в бромбензоле)</i>				
ПС (чист.)	0,1%	0,5%	1%	-

				
0,065 мм	0,100 мм	0,085 мм		

В обзоре литературы было отмечено, что многие физико-химические и эксплуатационные свойства нанокomпозиционных материалов формируются на стадии их технологического формирования. Поэтому в диссертации особое внимание уделено технологии получения нанокomпозитных пленок на полимерной основе.

### 2.1.2. Методы исследования нанокomпозитов

В работе использовались следующие физические методы исследования: атомно-силовая микроскопия (АСМ), оптическая спектроскопия (спектрофотометрическая, фотолюминесцентная), бриллюэновское рассеяние, дилатометрия, лазерная вспышка, лазерная фотоакустическая спектроскопия. Использовались также методы численного (компьютерного) моделирования.

**Спектрофотометрические методы** основываются на взаимодействии электромагнитного излучения оптического, УФ, видимого и ИК диапазона с веществом, в результате чего происходят соответствующие квантовые энергетические переходы, ответственные за процессы поглощения или испускания электромагнитного излучения [90].

**Люминесцентные методы** широко используются в химии для исследования процессов, связанных с изменением спектров возбуждения или испускания, что несёт в себе важную информацию о химическом составе системы, кинетике процессов в гомогенных и гетерогенных средах [91]. В основе люминесценции лежит явление испускания света частицей, находящейся в возбужденном электронном состоянии.

Экспериментальные исследования люминесцентных свойств некоторых образцов чистых и углеродсодержащих нанокomпозитных полимерных плёнок

на основе ПММА и ПС с добавлением разной концентрации МУНТ проводились на базе автоматизированного спектрофлуориметра СМ 2203.

**Атомно-силовая микроскопия** относится к методам сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ). Принципы и техника сканирующей зондовой микроскопии и основные её разновидности описаны в [92]. К настоящему времени методами СЗМ можно эффективно изучать целый ряд физических свойств поверхностных структур (топографические, магнитные, электрические, адгезионные, оптические и спектральные), а также производить модификацию поверхности молекулярных объектов и нанотрубок.

Исследования морфологических структур поверхности образцов УНКПМ проводились на атомно-силовом микроскопе на базе прибора NT-206M (Белоруссия).

**Метод лазерной вспышки (ЛВ) и фотоакустики**, относится к группе нестационарных методов определения теплофизических свойств. В отличие от стационарных методов, не требует длительного времени для установления теплового равновесия.

Исследования полученных нами нанокompозитных образцов проводились на базе прибора LFA 467 Hyper Flash от компании Netzsch (Германия), диапазон измерения температуропроводности которой изменяется в пределах 0.01-2000 мм<sup>2</sup>/с в широком диапазоне температур (-100°С до 500°С).

Принцип работы прибора основан на импульсном методе, который заключается в следующем: передняя сторона плоскопараллельного образца испытываемого материала нагревается коротким лазерным импульсом. Выделившаяся на поверхности образца теплота распространяется через образец и вызывает увеличение температуры на его задней поверхности. Измерения перепады температуры в зависимости от времени осуществляется с помощью температурного ИК-детектора.

Метод ЛВ, как оперативный, дистанционный и эффективный метод, применяется, для определения температурной зависимости трех фундаментально важных характеристик (температуропроводность  $k$ , удельная теплоем-

кость  $c_p$  и теплопроводность  $\rho$ ) исследуемых углеродсодержащих нанокомпозитных полимерных плёнок. Эта взаимосвязь характеризуется как:

$$a(T) = k(T) / c_p(T) \rho(T),$$

С практической точки зрения, эта взаимосвязь делает метод ЛВ более предпочтительным, по отношению с другими существующими методами, так как даёт полный набор теплофизических характеристик исследуемых образцов. Следует отметить, что метод ЛВ охватывает широкий диапазон по коэффициентам теплопроводности в широком температурном интервале [93] и демонстрирует применение метода для решения различных теплофизических задач [93-96].

**Фотоакустический метод.** Механизм формирования фотоакустического сигнала (ФА) происходит поэтапно, то есть модулированное оптическое излучение, попадая на поверхность исследуемого образца, и поглощенная её часть, возбуждает тепловые волны. Тепловые волны, в адиабатически замкнутой ФА камере, действуя как «акустический поршень» генерируют акустические волны на той же частоте, что и падающая волна. Формирующиеся акустические волны внутри ФА камеры, далее регистрируются чувствительным измерительным микрофоном, как ФА сигнал. Полученный таким образом ФА сигнал является достаточно информативным. Так как величина ФА сигнала сильно зависит, прежде всего, от параметров физических характеристик исследуемого образца и источника оптического излучения, то анализируя поведение параметров ФА сигнала (амплитуду, частоты и фазы), можно получить необходимую информацию о ряде важных, прежде всего, оптических и теплофизических свойств исследуемых образцов.

Эффективность применения лазерного ФА метода при определении теплофизических характеристик полимерных материалов и композитов на их основе были указаны в обзорной части, а также в работах [97-100]. В настоящем исследовании разработана моделирующая программа «ФА эксперимент», позволяющая провести виртуальный численный ФА эксперимент [101].

**Дилатометрические методы исследования.** Дилатометрия - это термоаналитический метод измерения расширения или сжатия материала в направлении, перпендикулярном площади поверхности исследуемого образца. Дилатометрический метод исследования полимерных материалов и их композитов, основан на том, что их плотность и удельный объем при изменениях температуры и давления не могут не изменяться. Это связано с процессами, происходящими на макромолекулярном уровне: тепловые колебания интенсифицируются и расстояния между частицами возрастают.

Экспериментальные исследования по определению коэффициента линейного теплового расширения исследуемых образцов [101-105, 106, 107] проводились нами с использованием дилатометра DIL 402CD фирмы "NETZSCH" (Германия). Принцип действия дилатометров основан на измерении изменений линейных размеров образцов, вызванных изменением их температуры.

**Метод бриллюэновской спектроскопии** основан на рассеянии оптических фотонов (от ИК- до УФ- части спектра) акустическими фононами. Он полезен для изучения упругих и механических свойств полимерных нанокомпозитов [108-113]. Экспериментальные исследования проводились на установке «Tandem Fabry-Perot interferometer» (TFP-1, JRS Scientific Instruments), в которой в качестве источника оптического излучения используется твердотельный лазер на длине волны 532 нм (solid-state laser, Coherent Verdi G2) со средней оптической мощностью 10-15 мВт. Общий схематический вид экспериментальной установки показан на рисунке 2.1.

Видимый свет от одномодового лазерного источника фокусируется с помощью конфокального микроскопа через объектив 20x (Mitutoyo, WD  $\frac{1}{4}$  20 мм, NA 0,42) на поверхности исследуемых образцов со средней оптической мощностью от 10 до 15 мВт. Большой серый прямоугольник (рис. 2.1), представляющий интерферометр Тандем Фабри - Перо совмещен с системой однофотонного счета - фотоэлектронным умножителем для сбора бриллюэновских спектров (в геометрии обратного рассеяния - TFP-1, JRS Scientific



Instruments). Поляризирующий светоделитель (BS) передает деполаризованный обратно рассеянный свет на спектрометры. Как правило, вся экспериментальная установка собрана на массивном виброустойчивом оптическом столе.

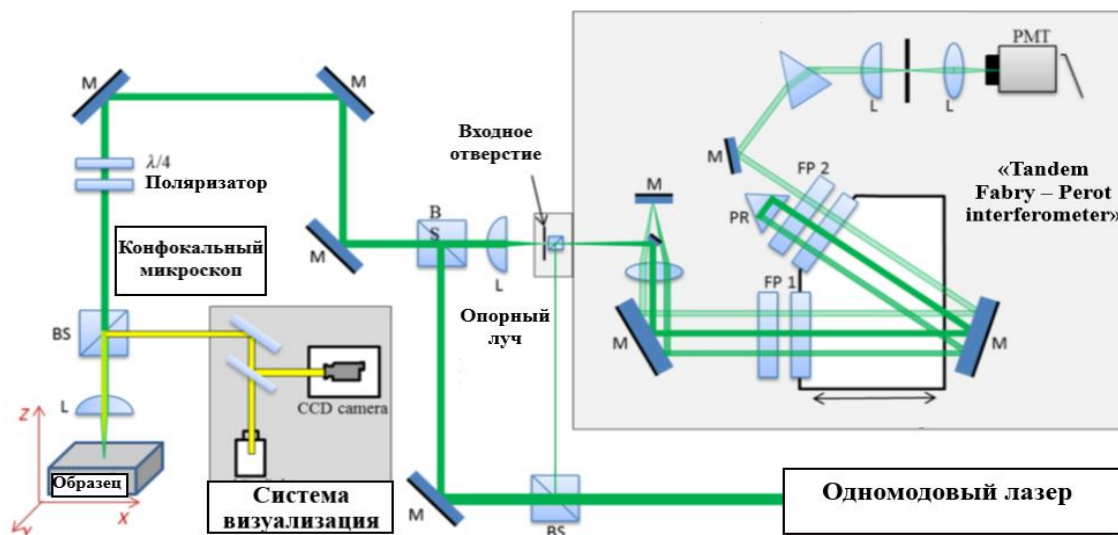


Рис. 2.1. Схематический вид конфокальной спектроскопической установки БЛС: «Tandem Fabry- Perot interferometer» (TFP-1, JRS Scientific Instruments).

Очевидно, что любое внешнее воздействие, искажающее расстояние между оптическими системами (например, расстояние между зеркалами более чем на несколько  $\text{\AA}$ ), серьезно ухудшает измеряемый спектр. Также необходимо учитывать, что колебания самих зданий, которые обычно имеют максимальную амплитуду в диапазоне 10-20 Гц, вносят нерезонансные искажения интерферометра, которые могут сделать невозможной работу спектрометра в целом.

Измеренный частотный сдвиг бриллюэновского рассеяния  $f_b$ , используется для вычисления скорости фононов (продольной скорости акустических волн  $v_L$ ) и дальнейшего определения упругих свойств исследуемых образцов.

## ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОУГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ

### 3.1. Исследование структуры поверхности нанокompозитных полимеров методом атомно-силовой микроскопии

Благодаря высокому пространственному разрешению основным инструментом для изучения рельефа поверхности в нанометровом масштабе на сегодняшний день является атомно-силовая микроскопия (АСМ). Геометрические размеры исследуемых образцов и их особенности определялись в ходе компьютерного распознавания рельефа сканируемой поверхности. После сканирования полученные результаты были сохранены и преобразованы в виде 2-х и 3-х мерных изображений. Основные обозначения на снимках АСМ и их расшифровки следующие:  $R_a$  - шероховатость (нм),  $R_q$  - среднеквадратичное отклонение (нм),  $Z_{mean}$  - средняя высота (нм),  $\mu_m$  - микрометры, deflection - карта распределения латеральных сил трения ( $Z$  в условных единицах).

Исследования проводились на УНКПМ образцах на основе ПММА и ПЭНП. Перед АСМ исследованием образцы, как чистых полимеров, так и нанокompозитов с различными концентрациями МУНТ и фуллеренов  $C_{60}$  были подготовлены в соответствии с методикой и требованиями данного АСМ прибора (NT 206M). Концентрация МУНТ в матрицах ПММА варьировались в пределах  $C=0,1-1\%$ . Из полученных композитов были вырезаны квадратики размером  $10 \times 10$  мм и помещены в подложку прибора АСМ для последующего сканирования их рельефа поверхности. Измерения проводились в «теппинг» режиме прибора АСМ. Отметим, что режимы работы АСМ бывают: 1) контактный и 2) теппинг (полуконтактный динамический). В первом случае АСМ работает как профилометр и сканирует более крупные шероховатости поверхности, а во втором режиме (теппинг), сканирование по поверхности образца, происходит воздействием зондом, которое возбуждается внешним пьезоэлементом на резонансной частоте. При достаточно большой амплитуде кантилевер разрывает устано-

вившуюся связь с образцом на каждом периоде «постукивания», таким образом, нивелируется влияние сил трения и капиллярного залипания. Выбор данного режима работы АСМ предпочтителен для УНКПМ, так как обладает высоким разрешением даже на мягких образцах; обеспечивает минимальное воздействие и повреждение исследуемого образца; имеет малую чувствительность к капиллярным силам со стороны поверхности образца и др.

Коэффициент упругости составлял около 12 Н/м, частота резонанса – 130.800 кГц. Радиус кончика зонда кантилевера не превышал 10 нм.

На рисунках 3.1-3.4 приведены результаты 2-х и 3-х мерных АСМ сканирования образцов для чистого образца плёнки ПММА и нанокompозитов на его основе, допируемые наночастицами МУНТ с концентрацией: 0,1 ÷ 1 масс % ПММА, т.е. для образцов: ПММА+0,1% МУНТ; ПММА+0,5% МУНТ и ПММА+1% МУНТ.

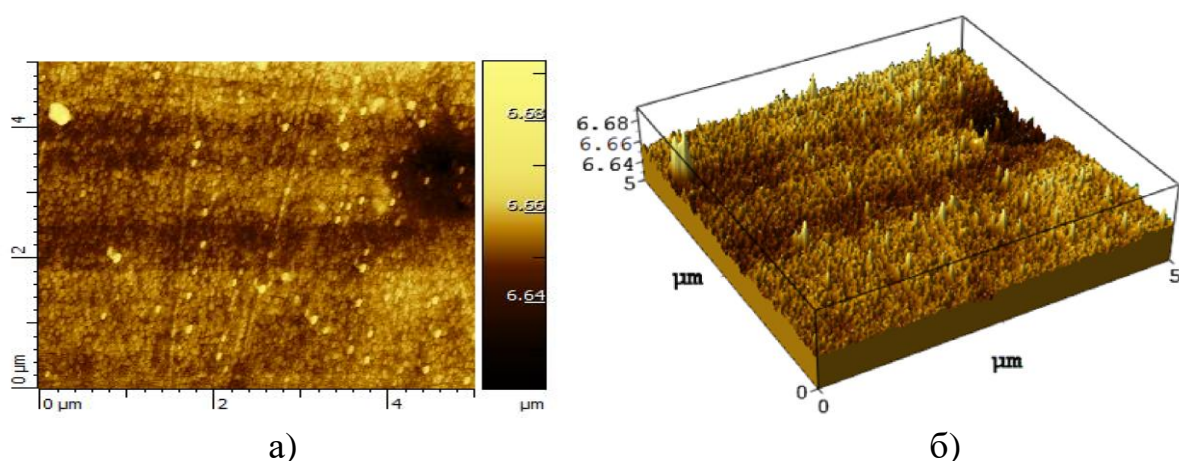


Рис. 3.1. Результаты 2D (а) и 3D (б) АСМ сканирования образцов чистого ПММА.

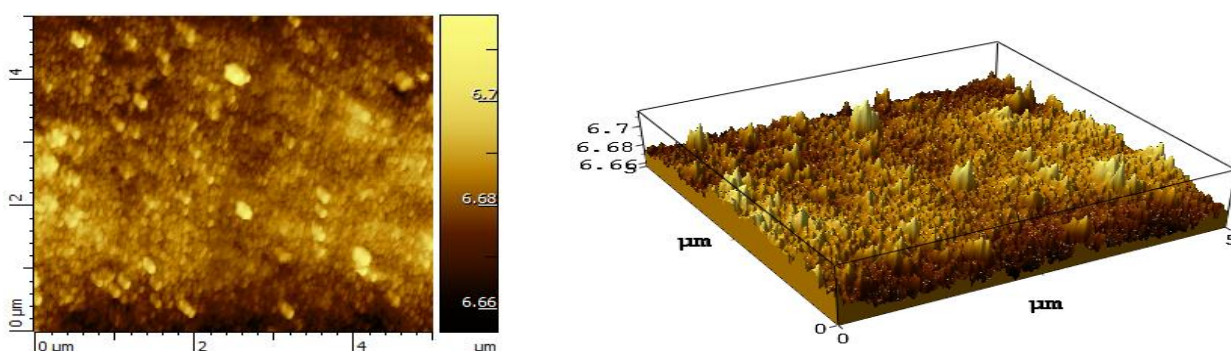


Рис. 3.2. Результаты АСМ сканирования образца ПММА - 0.1% МУНТ.

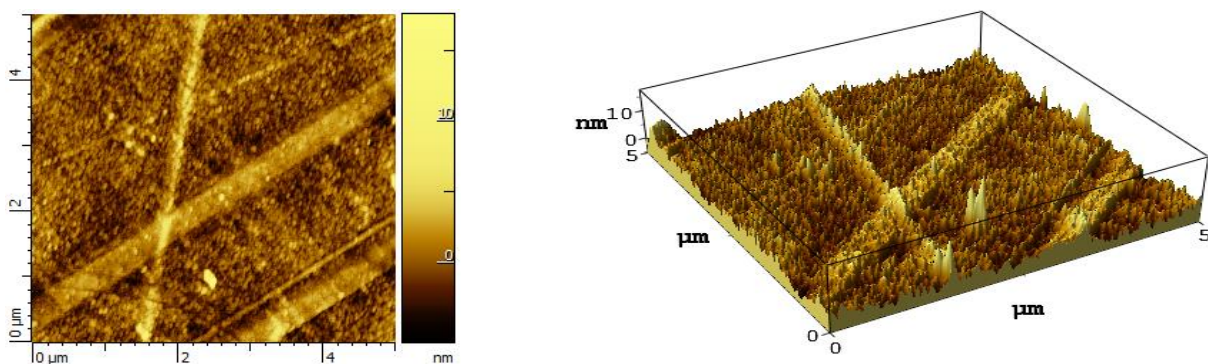


Рис. 3.3. Результаты АСМ сканирования образца ПММА-0.5% МУНТ.

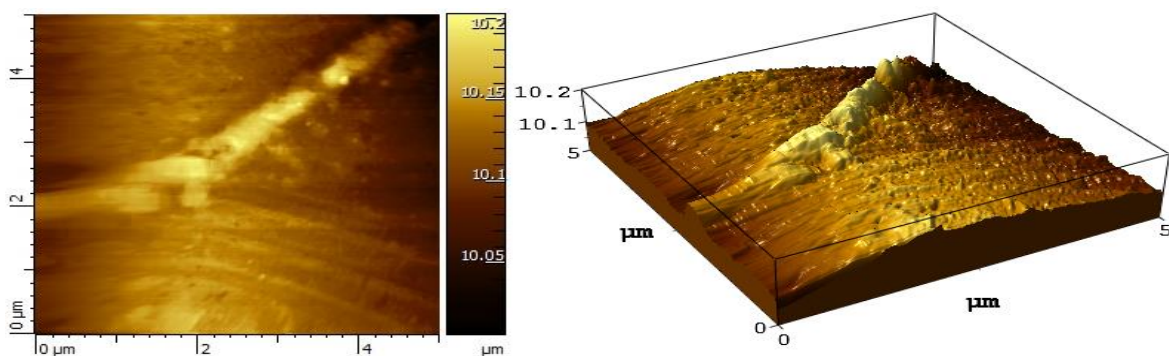


Рис. 3.4. Результаты АСМ сканирования образца: ПММА-1% МУНТ.

На основании визуального сравнительного анализа полученных изображений на рисунках (2.1-2.4) можно отметить, что:

- в чистом ПММА имеются шероховатости и коротко линейные каналы и кругообразные углубления неправильной формы;
- в композите ПММА с содержанием 0,1% МУНТ шероховатость почти как в чистом образце, линейные каналы отсутствуют, наблюдаются слабые углубления;
- для образцов композитов ПММА с содержанием 0.5% МУНТ видны шероховатости и линейные пересекающиеся выступы с линейными каналцами на основании;
- для образцов ПММА с содержанием МУНТ 1% заметны сглаживание шероховатости, волнообразная поверхность и удлинённые выступы нерегулярной формы.

Аналогичные результаты были получены и для нанокомпозитов ПММА с различным содержанием наночастиц фуллерена  $C_{60}$ , т.е. для: ПММА - 0.5%  $C_{60}$ ; ПММА - 1%  $C_{60}$ ; ПММА - 3%  $C_{60}$  и ПММА - 5%  $C_{60}$ .

Результаты АСМ сканирования морфологии поверхности исследуемых образцов приведены на рисунках 3.5-3.9.

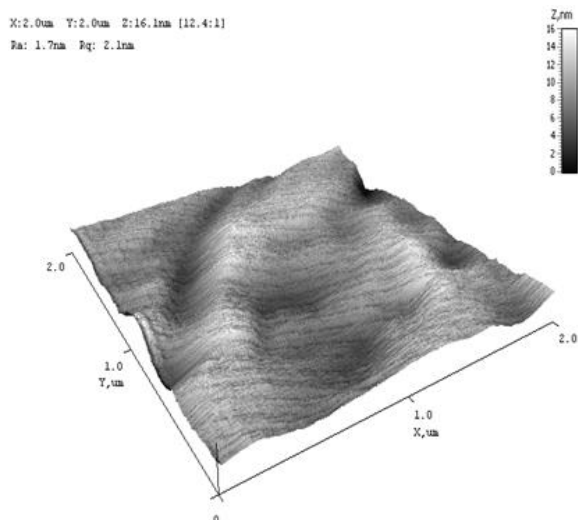


Рис. 3.5. Трёхмерные АСМ изображения исходного ПММА.

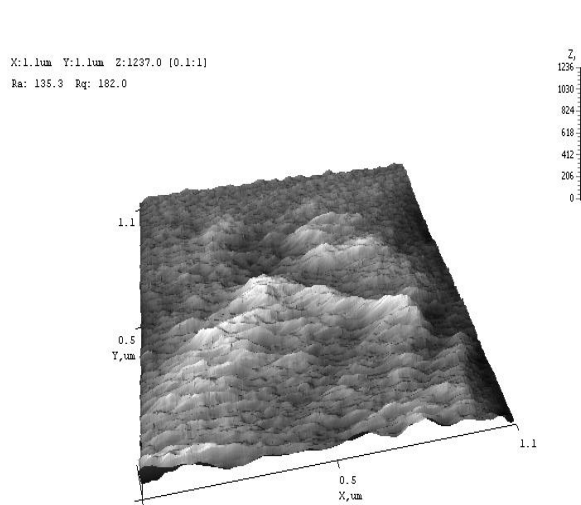


Рис.3.6. Трёхмерные АСМ изображения нанокompозита ПММА+0,5% C<sub>60</sub>.

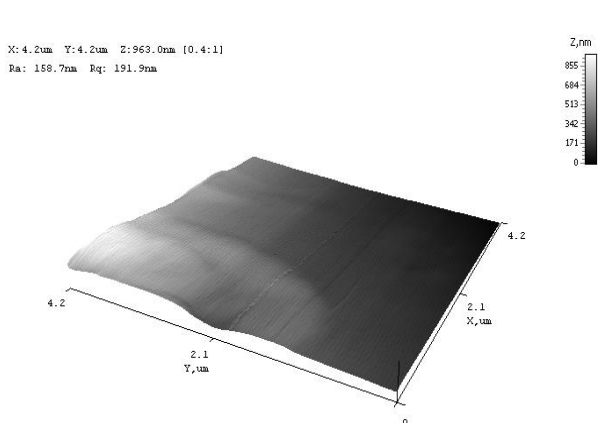


Рис. 3.7. Трёхмерные АСМ изображения нанокompозита ПММА+1% C<sub>60</sub>.

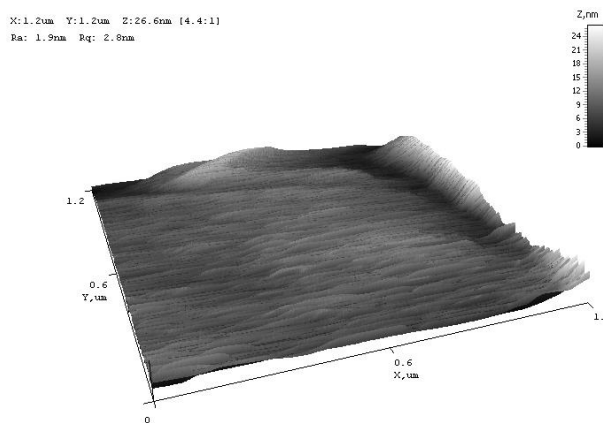


Рис. 3.8. Трёхмерные АСМ изображения нанокompозита ПММА+3% C<sub>60</sub>.

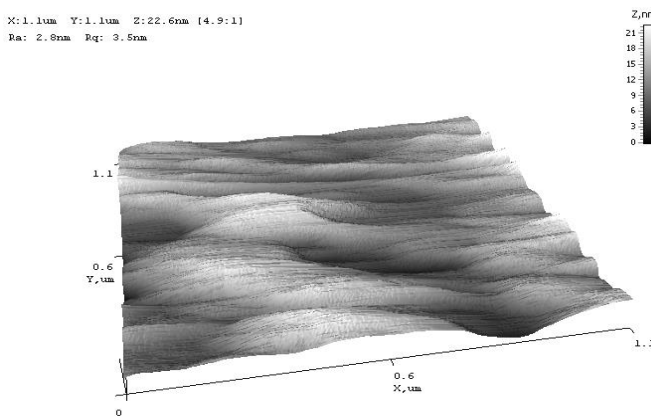


Рис. 3.9. Трёхмерные АСМ изображения нанокompозита ПММА+5% C<sub>60</sub>.

Из рисунков видно, что морфология структуры поверхности нанокompозитных образцов различно и меняется в зависимости от содержания фуллерена  $C_{60}$  «сложным» образом. Для подтверждения, обратимся к изменению характеристик показателей основных величин прибора АСМ: шероховатости изображений ( $R_a$ ) и средней высоты (глубины)  $Z$ :

- визуально на поверхности чистого образца ПММА наблюдаются неровности в виде углублений и возвышенностей,  $R_a$  составляет  $\sim 1.7$  нм.

- на поверхности ПММА с содержанием 0.5% фуллерена  $C_{60}$  наблюдаются множество возвышенностей со сравнительно острыми углами высот. Поверхность более шероховатая со значением  $\approx 135.3$  нм.

- поверхность ПММА с содержанием 1%  $C_{60}$  визуально более гладкая, чем поверхность чистого ПММА. Однако значение шероховатости составляет  $\approx 158.7$  нм.

- при концентрации  $C_{60}$  3% визуально поверхность более ровная с отдельными линейными выступами и углублениями; на ровных участках наблюдаются короткие линейные выступы, шероховатость равна  $\approx 1,9$  нм.

- поверхность ПММА с 5% содержанием фуллерена более неоднородна с углублениями и выступами. Шероховатость составляет  $\approx 2,8$  нм.

Аналогичные результаты были получены для образцов чистого ПЭНП и нанокompозитов на его основе, допированных наночастицами фуллерена  $C_{60}$  с концентрациями: 1%, 3%, 5%, 10%. Результаты АСМ исследований структуры поверхности этих образцов приведены на рисунках 3.10-3.14.

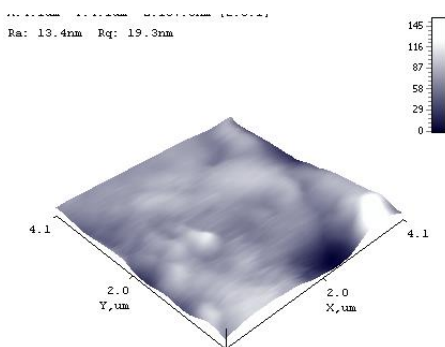


Рис.3.10. Трехмерные АСМ изображения чистого образца ПЭНП.

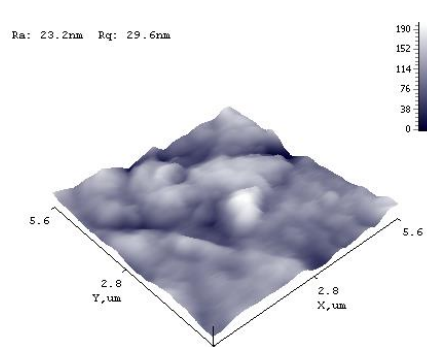


Рис.3.11. Трехмерные АСМ изображения композита ПЭНП+1% $C_{60}$ .

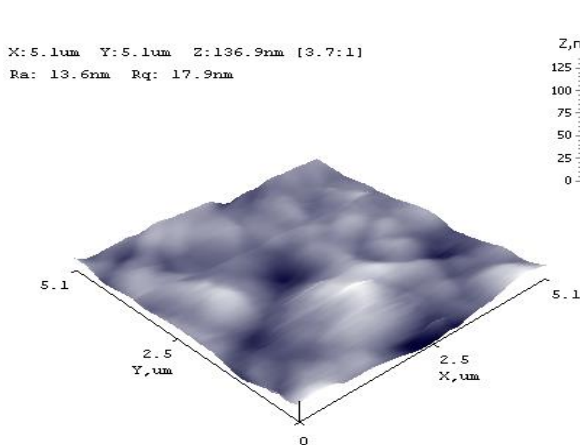


Рис.3.12. Трёхмерные АСМ изображения нанокompозита ПЭНП+3%  $C_{60}$ .

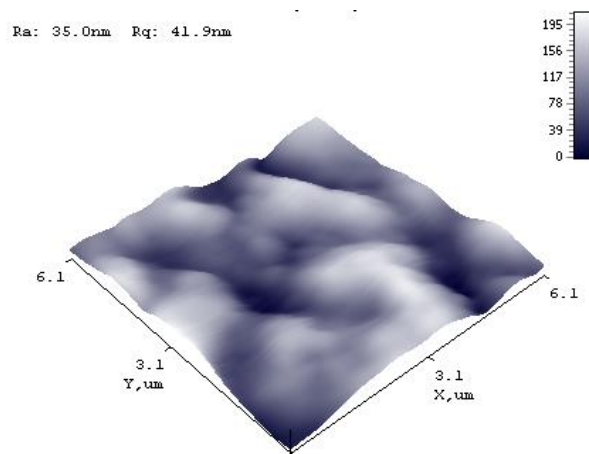


Рис.3.13. Трёхмерные АСМ изображения нанокompозита ПЭНП+5%  $C_{60}$ .

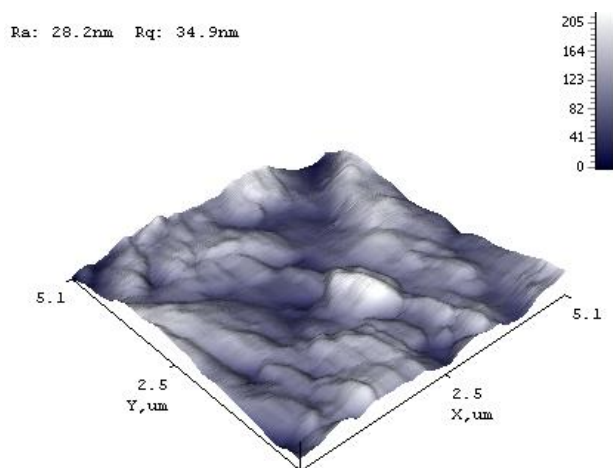


Рис. 3.14. Трёхмерные АСМ изображения нанокompозита ПЭНП+10%  $C_{60}$ .

Качественный визуальный анализ АСМ изображений показывает, что морфология поверхности композитов в зависимости от содержания фуллерена  $C_{60}$  меняются «сложным» образом, в частности:

- визуально поверхность чистого образца ПЭНП содержит кругообразные выступы и углубления. Шероховатость чистого образца ПЭНП равна  $\approx 13.4$  нм.

- неравномерность поверхности ПЭНП при концентрации фуллерена 1% увеличивается, что выражается в возрастании шероховатости до  $\approx 23.3$  нм.

- далее неравномерность поверхности частично сглаживается, а шероховатость уменьшается до  $\approx 13.6$  нм (3%).

- в композите с содержанием 5%  $C_{60}$  неравномерность значительно увеличивается и шероховатость возрастает до  $\approx 35$  нм.

- при 10% наполнении шероховатость падает до значения  $\approx 28.2$  нм.

Таким образом, по результатам экспериментального АСМ исследования структуры рельефа поверхности исследуемых образцов, установлено, что морфология поверхности ПММА и ПЭНП меняются сложным образом в зависимости от природы нанодобавок и их концентрации. В таблице 3.1 приведены характеристики АСМ образцов композитов.

Таблица 3.1. Основные характеристики АСМ изображений нанокompозитных образцов ПММА и ПЭНП.

Композит	$R_a$ , шероховатости (нм)	$R_g$ , среднеквадратичное отклонение (нм)	$Z$ , средняя высота (нм)
ПММА (чистый)	6,68		
ПММА-0.1%мунт	6,70		
ПММА-0.5%мунт	8,00		
ПММА-1%мунт	10,15		
ПММА (чистый)	1,7	2,1	16,1
ПММА -0.5% $C_{60}$	135,3	102,0	1237,0
ПММА -1% $C_{60}$	158,7	191,3	963,0
ПММА -3% $C_{60}$	1,9	2,8	26,6
ПММА -5% $C_{60}$	2,8	3,5	22,6
ПЭНП (чистый)	13,4	19,3	157,3
ПЭНП-1% $C_{60}$	23,2	29,6	207,8
ПЭНП-3% $C_{60}$	13,6	17,9	136,9
ПЭНП-5% $C_{60}$	35,0	41,9	214,3
ПЭНП-10% $C_{60}$	28,2	34,9	222,2

Морфология поверхности ПММА становится более неравномерным при возрастании концентрации наночастиц МУНТ-а. Морфология поверхности УНКПМ (плёнок) на основе ПММА более равномернее при использовании наночастицы фуллерена  $C_{60}$  по сравнению с МУНТ-ом; шероховатость поверхности ПЭНП меняется волнообразно при изменении концентрации фуллерена  $C_{60}$ . Наночастицы фуллерена  $C_{60}$  оказывают большее влияние на морфологию структуры поверхности УНКПМ (плёнок) на основе ПММА, по сравнению с нанокompозитами на основе ПЭНП.



### 3.2. Исследование упругих свойств образцов методом бриллюэновской спектроскопии

Упругие свойства исследуемых нами объектов определялись методом бриллюэновской спектроскопии (БЛС), который можно интерпретировать как с точки зрения волновой, так и с квантовой теории света. Как спектроскопический метод, в отличие от многих других традиционных методов спектроскопии, например, ИК-Фурье, ближнего ИК и других, методы КР имеют ряд преимуществ, заключающихся в том, что информация содержится именно в рассеянном спектре (в отражённом, преломленном, дифракция), а не в спектре поглощения. Поэтому к исследуемому образцу (его выбору, подготовке и др.) особых требований не предъявляется. Эти характеристики метода, с одной стороны, позволяют эффективно использовать его, в частности, при прикладных научных исследованиях различных видов материалов. С другой стороны, это расширяет возможности применения метода при различных физико-химических исследованиях (анализ химического состава, определение фундаментальных физико-механических свойств и прогноз морфологических свойств полимеров).

Рассмотрим взаимосвязь между механическими свойствами исследуемых образцов и параметрами бриллюэновского рассеяния (БР). Во-первых, напоминаем, что БР - это неупругое рассеяния оптических фотонов (от ИК диапазона до УФ части спектра) акустическими фононами. Характерные для данного диапазона спектра оптического излучения, длина  $\lambda$  волны оптических фотонов и их волновые вектора  $k = 2\pi/\lambda$ , простираются приблизительно в диапазоне  $10^5 \div 10$  (нм), и  $6 \times 10^{-5} \div 0,06$  ( $\text{\AA}$ )<sup>-1</sup>, соответственно. Обычно при изучении комбинационных процессов с испусканием или поглощением фонона, используется видимый диапазон оптического излучения и  $\lambda=600$  нм, где его энергия на этой длине волны составляет около 2эВ.

Энергия фонона порядка дебаевской температуры  $\theta_D \sim 300K$ , составляет всего нескольких десятков миллиэлектронвольт (мэВ). Это означает, что по

закону сохранения энергии, при взаимодействии волновой вектор фотона меняется незначительно и таким образом, в центре зоны бриллюэна комбинационные процессы происходят только с участием фононов с таким же волновым вектором как у фотонов. Схематически геометрию БР можно представить, как на рисунке 3.15.

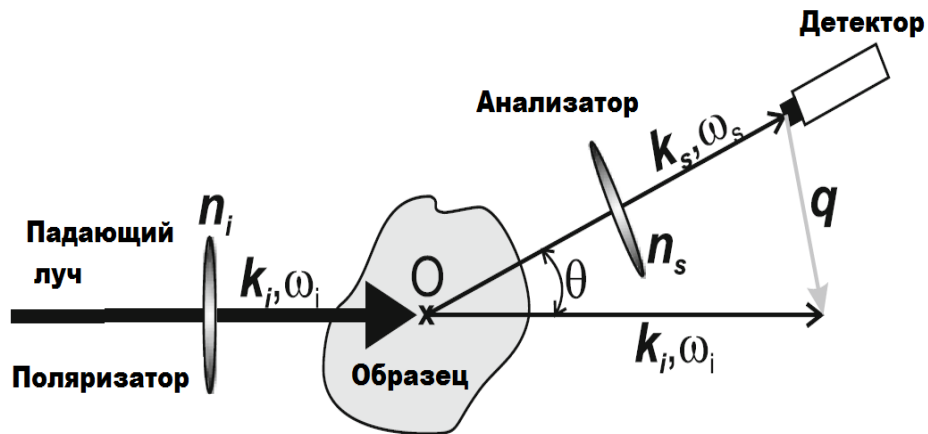


Рис. 3.15. К теории бриллюэновского рассеяния.

Падающий луч с волновым вектором  $\mathbf{k}_i$  и частотой  $\omega_i$ , проходя через поляризатор  $n_i$ , попадая на исследуемый образец частично рассеивается на акустических фононах под углом  $\theta$ . Рассеянный на акустических фононах луч с волновым вектором  $\mathbf{k}_s$  и частотой  $\omega_s$ , после анализатора  $n_s$  регистрируется соответствующим детектором. Волновой вектор  $\mathbf{q}$  определяется как разность волновых векторов падающего и рассеянного, т.е.  $\mathbf{q} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_s$ . Из рисунка видно, что величину волнового вектора  $\mathbf{q}$  можно определить, как:

$$q^2 = |\mathbf{q}|^2 = k_i^2 + k_s^2 - 2\mathbf{k}_i\mathbf{k}_s \quad (3.1)$$

Так как энергия падающего и взаимодействующих оптических фотонов намного больше, чем энергия акустических фононов, то согласно закону сохранения импульса (энергии), после взаимодействия его волновой вектор почти не изменяется, т.е.  $\mathbf{k}_i \approx \mathbf{k}_s$ . Тогда можно полагать, что рассеяние

является квазиупругим и используя известные тригонометрические функции (теорему косинусов) выражение (3.1) можно представить как:

$$q^2 = |\mathbf{q}|^2 = k_i^2 + k_s^2 - 2\mathbf{k}_i\mathbf{k}_s = 2k_i^2(1 - \cos\theta), \quad (3.2)$$

или используя функции половинного угла:  $\sin\frac{\theta}{2} = \sqrt{\frac{(1-\cos\theta)}{2}}$  выражение (3.2)

можно записать в виде:

$$q^2 = 2k_i^2(1 - \cos\theta) = 4k_i^2 \sin^2\frac{\theta}{2}, \text{ отсюда } q = 2k_i \sin\frac{\theta}{2} = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin\frac{\theta}{2} \quad (3.3)$$

Здесь  $k_s = k_i = \frac{2\pi n}{\lambda}$ , где  $n$ -показатель преломления.

Как видно, полученное выражение (3.3) представляет собой условие Брэгга-Вульфа и при  $\theta = 180^\circ$  получим:  $\sin(180^\circ/2) = 1$ . Тогда из (3.3) имеем:

$$q = 2k_i \sin\frac{\theta}{2} = 2k_i = \frac{4\pi n}{\lambda} \quad (3.4)$$

С другой стороны, величина волнового вектора  $q$  связана с  $\omega_B = 2\pi f_B$  – циклической частотой и скоростью продольных акустических волн  $\vartheta_L$  бриллюэновского рассеяния формулой:

$$q = \frac{\omega_B}{\vartheta_L} = \frac{2\pi f_B}{\vartheta_L} \quad (3.5)$$

Сравнивая (3.4) и (3.5) для частотного сдвига бриллюэновских волн  $f_B$  находим довольно простую зависимость:

$$f_B = \frac{2n\vartheta_L}{\lambda} \quad (3.6)$$

Искомые упругие параметры исследуемой среды, находятся в зависимостях скорости продольных акустических волн:

$$\vartheta_L = \sqrt{\left(1 + \frac{2\nu^2}{1-\nu-2\nu^2}\right) \times E/\rho}, \text{ либо } \vartheta_L = \sqrt{3K + 4G/3\rho}, \quad (3.7)$$

где  $\rho$ ,  $\nu$ ,  $E$ ,  $K$  и  $G$  - плотность материала, коэффициент Пуассона, модули Юнга и коэффициенты объёмного сжатия и сдвига, соответственно.

Таким образом, экспериментально измеряя  $f_B$  можно определить, например, величину модули Юнга ( $E$ ) как:

$$E = \left(\frac{f_B \lambda}{2n}\right)^2 \times \rho \quad (3.8)$$

Видно, что значения величины пиков смещения бриллюэновских частот  $f_B$ , для исследуемых образцов, являются достаточно чувствительными к упругим свойствам исследуемых материалов и поэтому, частоты, собственных колебаний элементов структуры образцов (формирующие исследуемые плёнки), могут при определённых условиях проявляться в спектрах бриллюэновских рассеяний.

Результаты экспериментальных исследований положения бриллюэновских пиков  $f_B$  (ГГц) в зависимости от концентрации наночастиц для исследуемых образцов ПЭНП и ПММА приведены на рисунках 3.16 и 3.17 [113].



Рис. 3.16. Концентрационная зависимость значений  $f_B$  пиков бриллюэновских частот для нанокompозитных плёнок ПЭНП.

Как видно из рисунка 3.16 для ПЭНП при изменении концентрации наночастиц фуллерена  $C_{60}$  частота положения бриллюэновских пиков до 1% уменьшается, а при 3% повышается, далее до 10% медленно уменьшается. Для композитов, содержащих  $C_{70}$  частота положения пиков БЛС резко уменьшается в интервале 1÷3%, далее в интервале 3÷5% практически не изменяется. Для композитов, содержащих МУНТ положение частоты пика с концентрацией резко уменьшается.

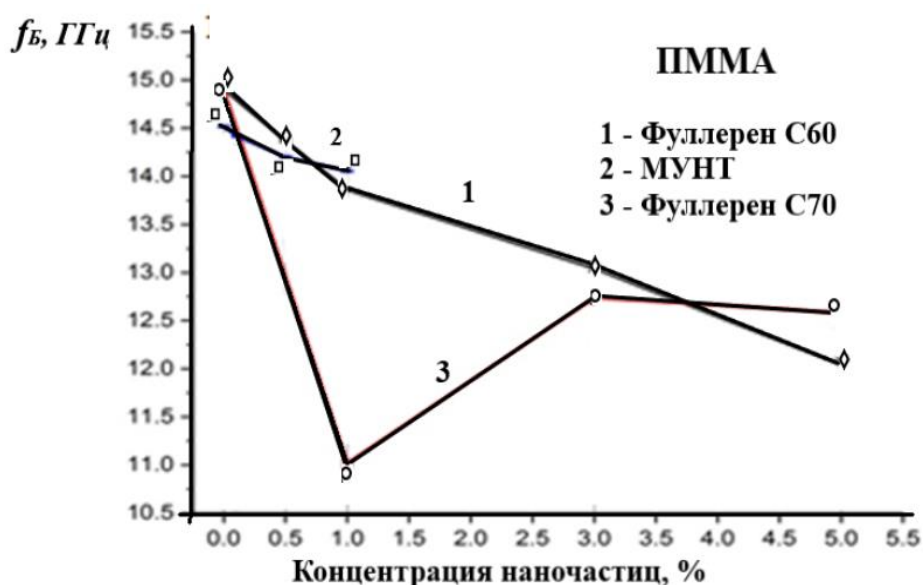


Рис. 3.17. Концентрационная зависимость значений  $f_B$  пиков бриллюэновской частот для различных типов нанокompозитных полимерных плёнок ПММА.

Между тем, из рисунка 3.16 следует, что зависимости положения бриллюэновских пиков от концентрации различных наночастиц в полимерных плёнках ПММА различны. Зависимость положения пика от концентрации  $C_{60}$  линейно уменьшается с ростом концентрации наночастиц. Эта же зависимость для наночастицы  $C_{70}$  резко падая при 1%, далее заметно повышается при 3%, и затем практически стабилизируется в интервале 3-5 %. Для МУНТ эта зависимость монотонно падает до исследуемого значения концентрации  $C=1\%$ .

Таким образом, установлено, что положения бриллюэновских пиков  $f_B$  для композитов на основе ПММА и ПЭНП допированных наночастицами МУНТ и фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  с увеличением их концентрации смещаются в область низких частот. Обнаружено, что характер кривых зависимости смещения пика бриллюэновского рассеяния  $f_B$  меняются в зависимости как от типа полимерной матрицы, так и от типа и концентрации углеродных наночастиц.

Выявлено, что спектры бриллюэновского рассеяния являются достаточно чувствительными к механическим, оптическим, морфологическим и геометрическим (толщина) свойствам исследуемых образцов. На основе

полученных экспериментальных результатов зависимости положения бриллюэновских пиков  $f_B$  (или продольной скорости акустических волн  $v_L$ ) от концентрации наночастиц для исследуемых образцов, выявлено, что метод БЛС является эффективным методом физико-химического и механического исследования подобных образцов.

### **3.3. Исследование теплофизических и dilatометрических свойств наноклеродсодержащего полиэтилена**

В данном разделе диссертационной работы приведены результаты теплофизического (дилатометрические и коэффициента температуропроводности) исследования наноккомпозитных полимерных образцов с комбинацией ПЭНП+ $C_{60}$ . Массовая концентрация наночастиц фуллерена  $C_{60}$  варьировалась в пределах  $C=1\div 10\%$ .

Процессы тепловой усадки и расширения образцов наноккомпозитов ПЭНП -  $C_{60}$  с концентрацией фуллерена  $C_{60}$  в пределах  $C=1-10\%$  изучили на дилатометре DIL 420 C (Netzch, Германия), со скоростью нагрева и охлаждения 5 град/мин. Подготовленные образцы имели форму квадрата с размерами 7x7 мм, 8x8 мм и толщиной 0,15-0,17 мм. Значение теплоёмкости образцов ( $C_p$ ) в цикле нагревание-охлаждение измеряли на калориметре DSC 204 F1 (Netzch, Германия) со скоростью нагрева 10 град/мин. Дилатометрические кривые характеризуют изменения тепловых свойств образцов в направлении, перпендикулярном плоскости плёнки. Состояние образцов - неориентированное.

На рисунке 3.18 приведены типичные дилатометрические кривые (дилатограммы) исследуемых наноккомпозитов ПЭНП+ $C_{60}$ , характеризующие температурные зависимости величины  $\varepsilon=dL/L_0$  (кривые 1-5) и коэффициентов тепловой усадки или расширения  $\alpha=d\varepsilon/dT$  («штрихованные» кривые 1'-5') [106]. Обозначения представляют:  $L_0$  - начальный размер (толщина) образцов,  $dL/L_0$  - относительные изменения линейных размеров.

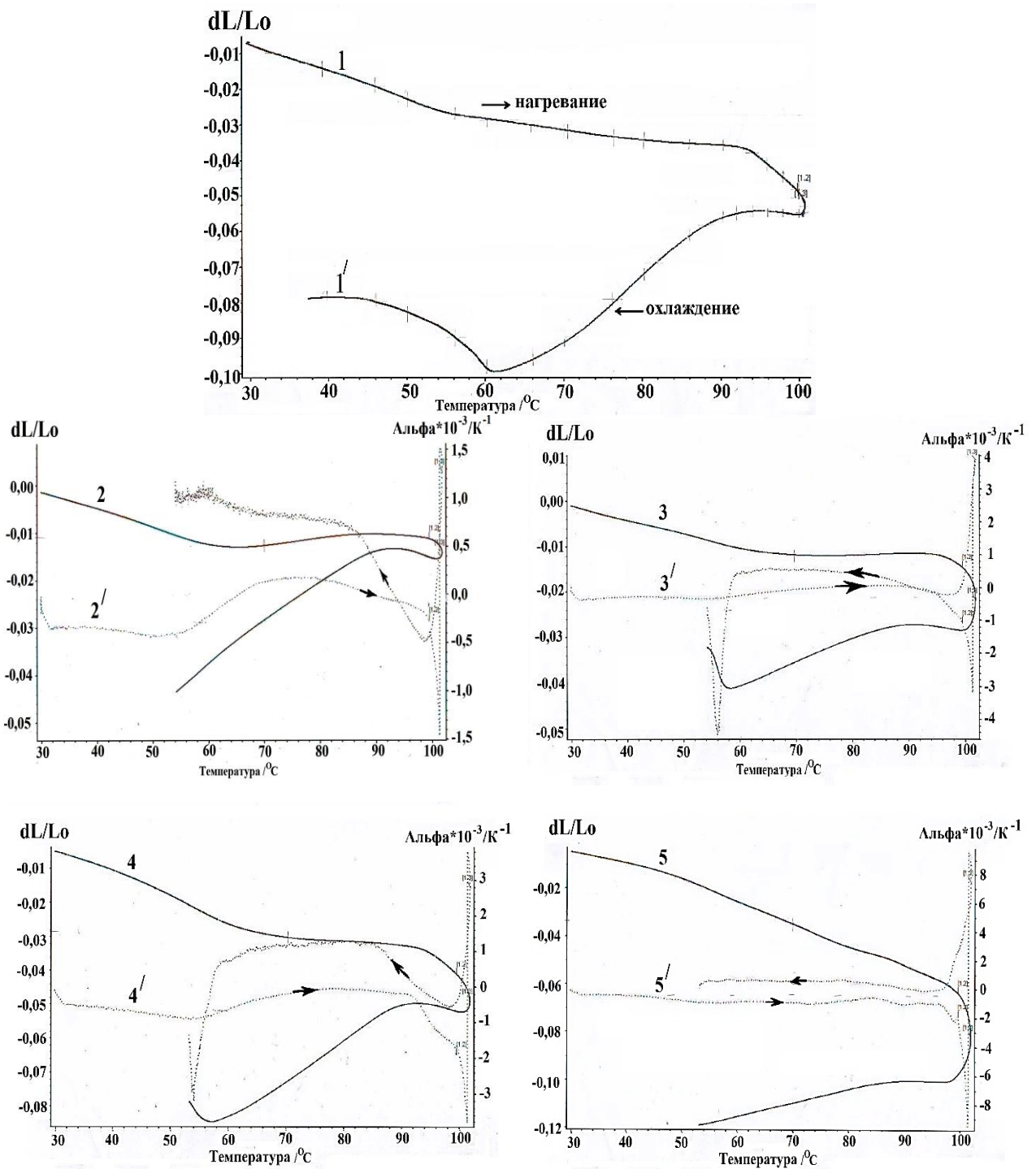


Рис. 3.18. Дилатогаммы нанокompозитных образцов ПЭНП+ С<sub>60</sub>:

1- ПЭНП (чистый); 2- 1; 3- 3; 4- 5, 5- 10% С<sub>60</sub>.

Из рисунка видно, что в цикле теплового воздействия нагревание-охлаждение в диапазоне температур  $T=30-102-50^{\circ}\text{C}$  для ПЭНП+С<sub>60</sub> с ростом концентрации С<sub>60</sub> наблюдается усадка образцов и ее абсолютная величина

составляет ~4% для образца ПЭНП+1% C<sub>60</sub>; с возрастанием C до 3-10% величина усадки увеличивается до 12%.

При нагревании в интервале T=30-55°C величина  $\alpha(T)$  постоянна, в области 55-92°C наблюдается ее увеличение, а затем уменьшение в области температур 92-102°C; в области плавления  $\alpha$  резко возрастает и при охлаждении в интервале T=102-92°C уменьшается; постоянство  $\alpha$  сохраняется при охлаждении в интервале температур T=92-50°C. Следует отметить, что при охлаждении до T=96°C знак  $\alpha(T)$  изменяется с отрицательного на положительный.

С ростом концентрации C<sub>60</sub> наблюдается тепловая усадка размеров в нанокompозитных образцах ПЭНП+C<sub>60</sub> с 2 до 6% при нагреве и с 3 до 12% при охлаждении, что свидетельствует об имеющихся местах конформационных переходах цепных молекул типа вытянутая цепь-клубок или же спираль-клубок в аморфных областях полимера.

Полученные результаты в сочетании с экспериментальными данными по  $\lambda$  - коэффициентов теплопроводности для исследуемых образцов, позволяют определить температурную и концентрационную зависимости температуропроводности  $\chi = \lambda / (\rho C_p)$  композитов.

По температурному изменению коэффициентов тепловой усадки или расширения  $\alpha$  были рассчитаны температурные изменения плотности  $\rho(T)$  композитов ПЭНП+C<sub>60</sub> (табл. 3.2). По этим значениям были вычислены величины коэффициента температуропроводности  $\chi$ , результаты которых иллюстрированы на рисунках 3.19 и 3.20.

Из приведенных зависимостей видно, что общая картина температурной зависимости коэффициента температуропроводности для всех образцов сохраняется. При этом наблюдается линейный спад  $\chi$  как с ростом температуры, так и с ростом концентрации фуллерена C<sub>60</sub>. Эти данные вполне соответствуют результатам измерения коэффициента температуропроводности чистых образцов плёнок ПЭНП, где показано, что  $\chi$  прак-



тически линейно уменьшается  $0,140 - 0,105 \frac{\text{мм}^2}{\text{с}}$  в интервале температур (40-80°C) [78].

Таблица 3.2. Температурная и концентрационная зависимости плотности  $\rho(T)$  (г/см<sup>3</sup>) и удельной теплоёмкости  $c_p$  (Дж/г·К) образцов полимерных нанокомпозитных образцов комбинации: ПЭНП+С<sub>60</sub>.

Температура	30		50		60		70		80	
Композит	$\rho$	$c_p$	$\rho$	$c_p$	$\rho$	$c_p$	$\rho$	$c_p$	$\rho$	$c_p$
ПЭНП (исх)	0,8976	0,832	0,903	1,086	0,8915	1,132	0,8600	1,242	0,8600	1,265
ПЭНП+1%С <sub>60</sub>	0,9096	0,8290	0,9180	1,068	0,9180	1,154	0,9289	1,260	0,900	1,311
ПЭНП+3%С <sub>60</sub>	0,9128	0,785	0,9087	0,988	0,8894	1,060	0,9199	1,179	0,9060	1,356
ПЭНП+5%С <sub>60</sub>	0,9122	0,9362	0,8704	1,304	0,8855	1,353	0,9073	1,380	0,9144	1,500
ПЭНП+10%С <sub>60</sub>	0,9092	0,952	0,8872	1,281	0,8836	1,485	0,8616	1,798		

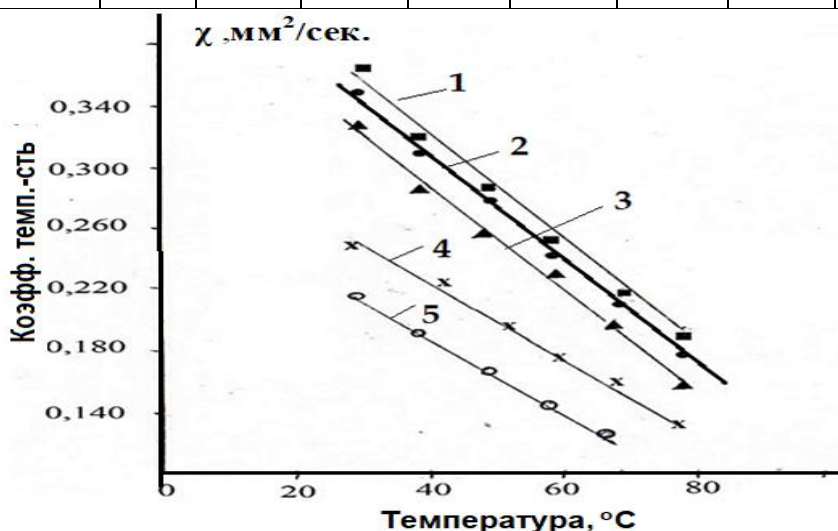


Рис. 3.19. Температурные зависимости коэффициента температуропроводности нанокомпозитов ПЭНП+С<sub>60</sub> при различных концентрациях фуллерена С<sub>60</sub>: 1- 0, 2- 1, 3- 3, 4- 5, 5- 10%С<sub>60</sub>.

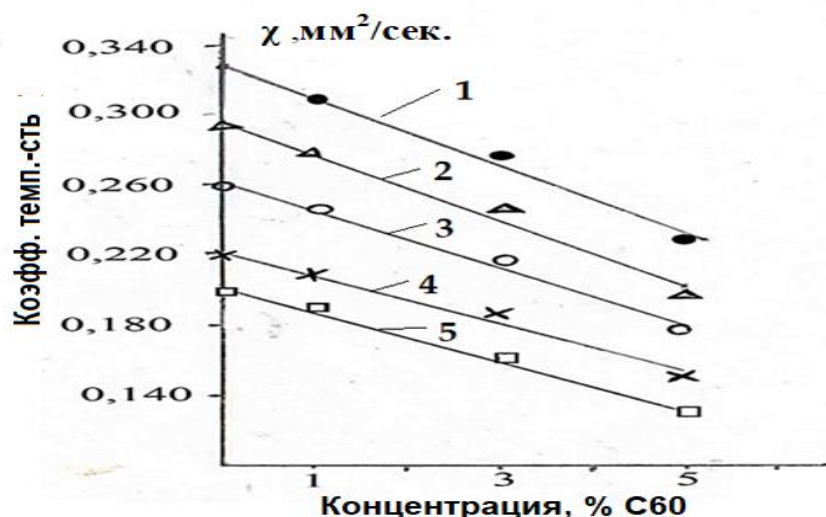


Рис. 3.20. Концентрационные зависимости коэффициента температуропроводности нанокompозитов ПЭНП+С<sub>60</sub> при температурах:

1- 40, 2- 50, 3- 60, 4- 70, 5- 80°С.

Уменьшение коэффициента температуропроводности нанокompозитов ПЭНП+С<sub>60</sub> с повышением концентрации фуллерена объясняется увеличением свободного объёма в полимере и уменьшением межмолекулярного взаимодействия. Внедрение малых количеств нанокompозитов фуллеренов С<sub>60</sub> играет роль искусственного зародыша кристаллизации и при этом увеличивается степень кристалличности, т.е. число рассеивающих центров-кристаллитов. Рассеяние фононов от этих центров, а также от самых наночастиц фуллерена С<sub>60</sub>, также приводит к уменьшению коэффициента температуропроводности.

Косвенным подтверждением сделанного заключения могут служить прямые вычисления плотности наполненных нанокompозитов ПЭНП+С<sub>60</sub>. Оказалось, что плотность наполненных образцов с ростом концентрации С<sub>60</sub> уменьшается в пределах 0,920÷0,885 г/см<sup>3</sup>, что указывает на уменьшение плотности упаковки полимерных молекул в композитах.

Таким образом, можно полагать, что уменьшение температуропроводности при внедрении малых добавок С<sub>60</sub> связано с рассеянием фононов на кристаллитах, наночастицах, микропорах и пустотах.

### 3.4. Влияние фуллерена C<sub>60</sub> на температуропроводность полиметилметакрилата

В настоящем разделе будет рассмотрено влияние добавок фуллерена C<sub>60</sub> на дилатометрические свойства и коэффициент температуропроводности нанокомпозитов ПММА+C<sub>60</sub>. Процессы тепловой усадки и расширения в цикле нагрев/охлаждение изучали на дилатометре DIL 420C фирмы Netzsch при скорости нагрева/охлаждения 5 град/мин на образцах квадратной формы 8x8 мм и толщиной 0,13-0,15 мм. Теплоёмкость образцов C<sub>p</sub> в цикле нагрев/охлаждение измеряли на калориметре DSC 204F1 (Netzsch, Германия) со скоростью нагрева 10 град/мин.

На рисунке 3.21 приведены дилатограммы нанокомпозитов ПММА+C<sub>60</sub>. Показаны температурные зависимости величин относительной деформации  $\varepsilon = d\delta/\delta_0$  (кривые 1-5), где  $\delta_0$ - исходная толщина образца,  $\alpha = d\varepsilon/dT$  - коэффициент тепловой усадки/ расширения (кривые 1'-5') в перпендикулярном плоскости образцов направлении.

Как следует из рисунка, в цикле нагревания в диапазоне температур 30÷102°C для композита ПММА+1%C<sub>60</sub> наблюдается усадка, абсолютная величина которой составляет ~ 4% по сравнению с чистым ПММА. В интервале концентраций наполнения 3-10% величина усадки увеличивается до 49%. При этом наблюдается тенденция постоянства величины  $\alpha$  в интервале температур 30-55°C, её увеличение в области 55-92°C и падение в области 92-102°C.

В области плавления  $\alpha$  резко возрастает, при охлаждении в интервале 102-92°C уменьшается и при дальнейшем охлаждении в интервале 92-50°C наблюдается ее постоянство.

Следует отметить, что при охлаждении с ростом концентрации C<sub>60</sub> с 0 до 10% на дилатограммах наблюдаются довольно острые пики, по-видимому, соответствующие температуре стеклования полимера T<sub>с</sub>. Наблюдаемые изменения температуры стеклования возрастание от 56 до 74°C с ростом

концентрации фуллерена  $C_{60}$ , по-видимому, связаны с усилением взаимодействия на границе раздела фаз полимер-наполнитель, ограничивающими сегментальную подвижность полимерных цепей, т.е. с ростом жёсткости композита в целом.

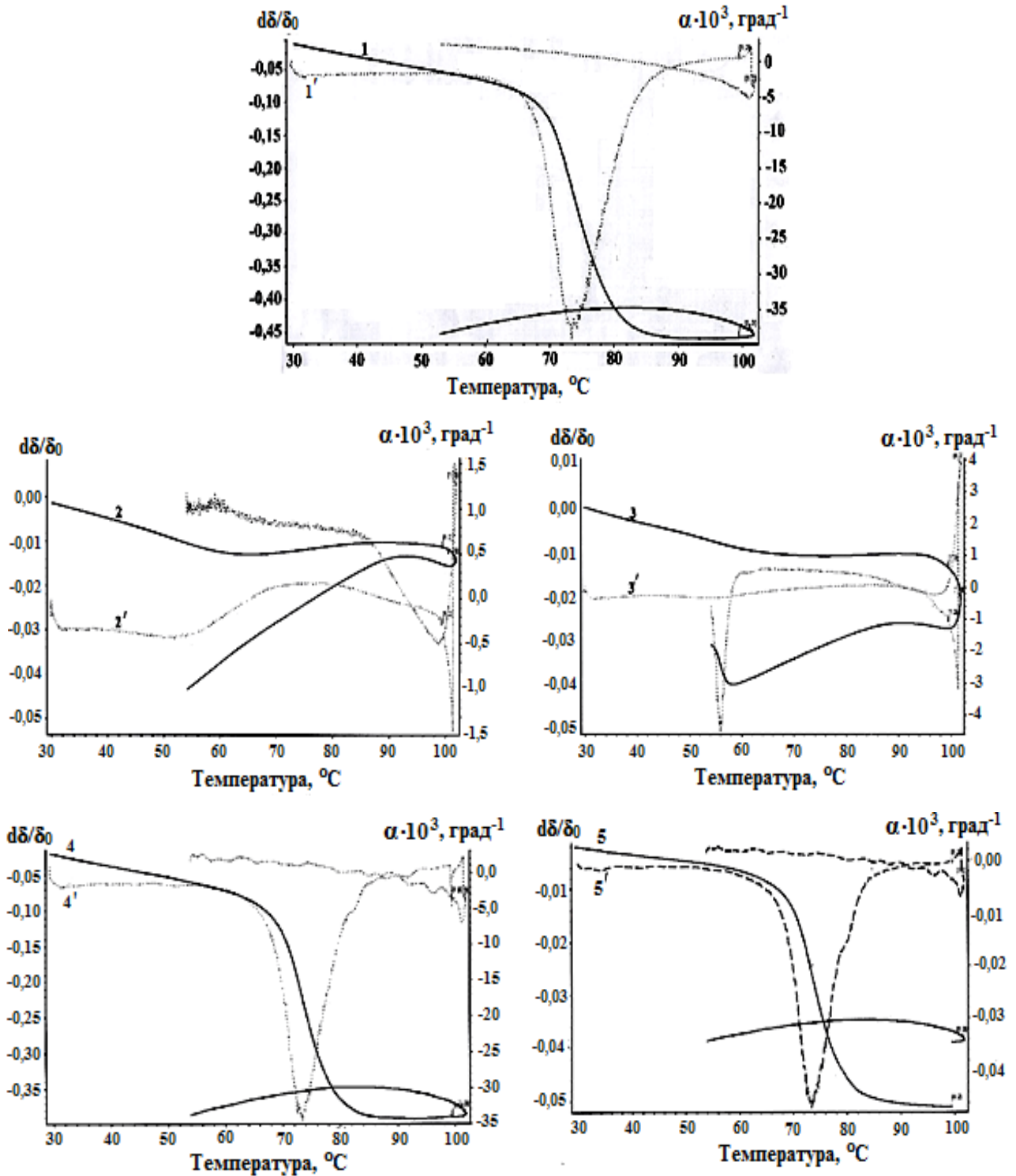


Рис. 3.21. Дилатогаммы нанокompозитных плёнок ПММА+ $C_{60}$ :

1- 0, 2- 1, 3- 3, 4- 5, 5- 10%  $C_{60}$ .

Следует отметить, что при увеличении концентрации  $C_{60}$  наблюдается довольно заметная тепловая усадка линейных размеров образцов композитов с 1 до 49% при нагревании и с 3 до 20% при охлаждении, что обусловлено конформационными переходами цепных молекул типа вытянутая цепь-клубок или спираль-клубок в аморфных областях полимера.

Таким образом, на основе полученных результатов дилатограмм и в сочетании с ранее полученными значениями коэффициента теплопроводности исследуемых образцов, методом численных расчётов были определены величины коэффициента температуропроводности ( $\chi = \lambda / (\rho \cdot C_p)$ ) композитов ПММА+ $C_{60}$  и их температурные и концентрационные зависимости.

Для этого по температурному изменению коэффициента тепловой усадки/расширения  $\alpha$  (рис. 3.21) были рассчитаны температурные изменения плотности  $\rho(T)$  нанокompозитов ПММА- $C_{60}$ , приведённые в таблице 3.3. Далее, по этим данным были рассчитаны величины коэффициента температуропроводности  $\chi$  при разных температурах и концентрациях фуллерена  $C_{60}$ . Результаты проведённых численных расчётов показаны на рисунках 3.22 и 3.23 [107].

Таблица 3.3. Температурная и концентрационная зависимости плотности  $\rho(T)$  ( $\text{г}/\text{см}^3$ ) и удельной теплоёмкости  $C_p$  ( $\text{Дж}/\text{гр}\cdot\text{К}$ ) нанокompозитов ПММА+ $C_{60}$ .

Температура, °C	30		40		50		60		70		80	
	$\rho$	$C_p$	$\rho$	$C_p$	$\rho$	$C_p$	$\rho$	$C_p$	$\rho$	$C_p$	$\rho$	$C_p$
ПММА (исх.)	1,053	1,399	1,064	1,439	1,055	1,478	1,040	1,518	1,034	1,558	1,066	1,598
ПММА-1% $C_{60}$	1,063	1,135	1,167	1,100	1,165	1,181	1,124	1,280	1,120	1,380	1,117	1,443
ПММА-5% $C_{60}$	1,115	0,998	1,142	1,069	1,089	1,201	1,051	1,334	0,984	1,510	0,965	1,641
ПММА-10% $C_{60}$	1,150	0,128	1,141	0,131	1,150	0,133	1,064	0,140	0,972	0,146	0,973	0,151

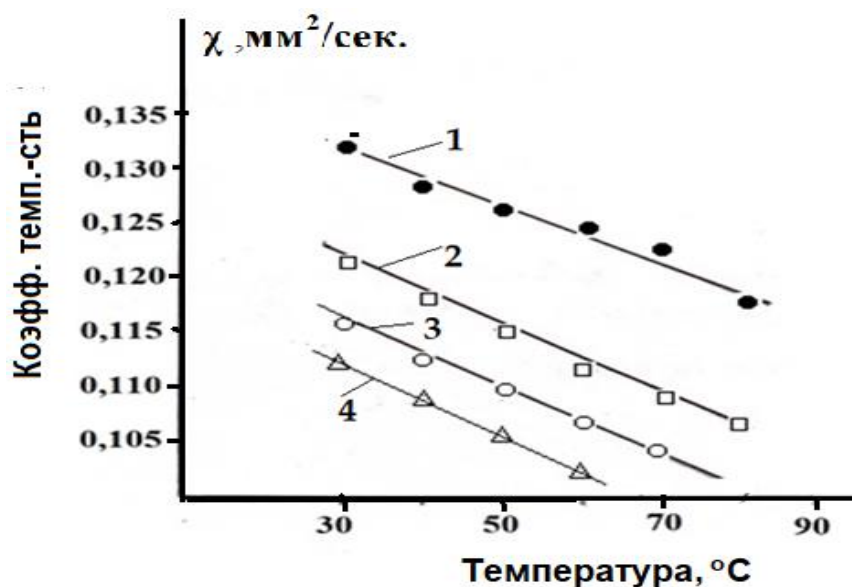


Рис. 3.22. Температурные зависимости коэффициента температуропроводности композитов ПММА+С<sub>60</sub> при разных концентрациях фуллерена:

1- 0, 2- 1, 3- 5, 4- 10% С<sub>60</sub>.

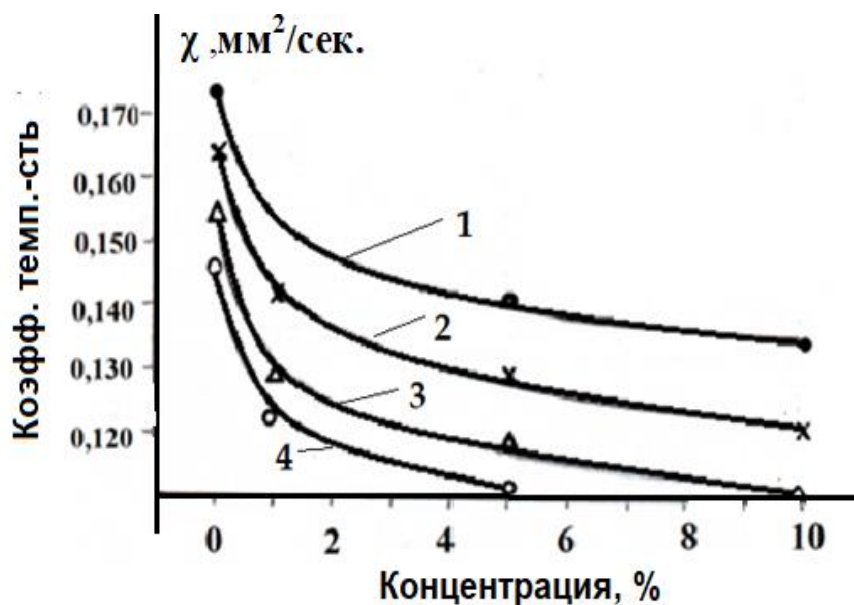


Рис. 3.23. Концентрационные зависимости температуропроводности композитов ПММА+С<sub>60</sub> при температурах: 1- 30; 2- 50; 3- 70; 4- 80°С.

Из рис. 3.22 видно, что с ростом температуры величина  $\chi$  для всех образцов линейно падает и для исходных (ненаполненных) плёнок ПММА совпадает с литературным. Концентрационные зависимости температуропроводности композитов ПММА+С<sub>60</sub> при разных температурах, представленные на рис. 3.22, показывают, что они носят характер нелинейно ниспадаю-

щих кривых и с ростом температуры они смещаются в сторону более низких значений температуропроводности. Причина уменьшения  $\chi$  с ростом концентрации фуллерена связано, по нашему мнению, с увеличением свободного объема в полимерной матрице и ослаблением межмолекулярного взаимодействия. Кроме того, внедрение фуллерена приводит к возрастанию степени неоднородности структуры полимера, увеличению вероятности образования крупных ассоциатов частиц наполнителя, что в свою очередь, способствует росту концентрации дефектов типа микропор и микротрещин в полимерной матрице. Рассеяние фононов от этих неоднородностей, а также от частиц фуллерена  $C_{60}$ , также способствует снижению значения коэффициента температуропроводности.

### **3.5. Исследование температуропроводности композитов ПММА+МУНТ методом лазерной вспышки**

Выше было отмечено, что метод лазерной вспышки (ЛВ) относится к группе нестационарных методов определения теплофизических свойств материалов не требует длительного времени для установления теплового равновесия и квадратичная зависимость параметра  $\chi$  от толщины образца ( $l_s$ ) является одним из ключевых факторов в точности измерения методом ЛВ:

$$\chi(T) = \frac{1,38 \cdot l_s^2}{\pi^2 \cdot t_{1/2}}, \quad (3.9)$$

где  $l_s$ - толщина образца, а  $t_{1/2}$  - время разогрева тыльной стороны исследуемого образца до половины его максимального значения.

Для повышения точности измерений в экспериментах с тонкими слоями композита ПММА+МУНТ были использованы сверхкороткие тепловые импульсы и быстродействующая аппаратура для регистрации температуры тыльной поверхности образца. Как правило, эти и другие особенности применения метода ЛВ при проведения экспериментов, были учтены.

На рис. 3.24 приведены температурные зависимости коэффициента температуропроводности ПММА и нанокомпозитов ПММА+МУНТ.

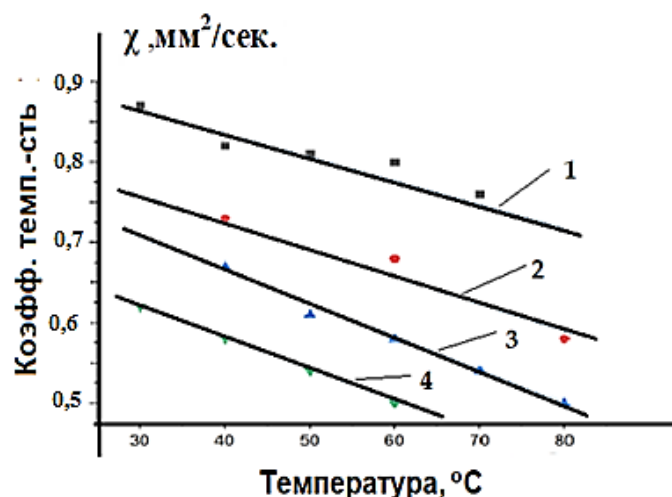


Рис. 3.24. Температурная зависимость коэффициента температуропроводности ПММА (1) и нанокompозитов ПММА+МУНТ: 2 - ПММА+0,1%; 3- ПММА+0,5%; 4) ПММА+1% МУНТ.

Из рисунка видно, что температурная зависимость коэффициента температуропроводности ПММА и её нанокompозитов ПММА+МУНТ (с концентрацией  $C=0,1 \div 1$  масс.%) имеют линейный ниспадающий характер. Кривые с ростом концентрации МУНТ смещаются в сторону низких значений температуропроводности.

Концентрационная зависимость температуропроводности композитов при различных температурах приведена на рисунке 2.25, из которых виден нелинейный спад  $\chi$ .

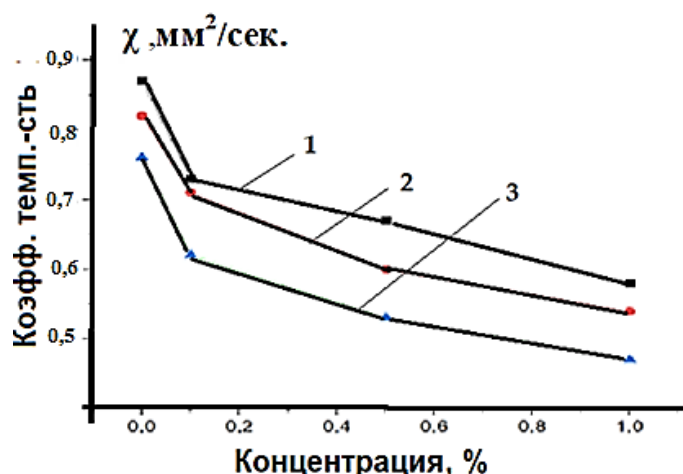


Рис. 3.25. Концентрационная зависимость коэффициента температуропроводности композитов ПММА+МУНТ при температурах: 1- 30, 2- 50, 3- 70°С.



Таким образом, из полученных результатов следует, что как возрастание концентрации внедренных частиц МУНТ в матрицу ПММА, также как и повышение температуры способствуют уменьшению температуропроводности нанокомпозитов ПММА+МУНТ.

Уменьшение температуропроводности нанокомпозитов ПММА+МУНТ с ростом концентрации МУНТ в ПММА связано с образованием ассоциатов частиц наполнителя и возрастанием концентрации дефектов типа микропор и микротрещин в полимерной матрице. Возрастание температуры приводит к уменьшению межмолекулярного взаимодействия и увеличению свободного объема в композите, что также способствует падению коэффициента теплопроводности.

### **3.6. Исследования спектров поглощения углеродсодержащих нанокомпозитов на основе ПММА**

В настоящей главе диссертационной работы приводятся результаты экспериментальных исследований методами оптической и лазерной фотоакустики. Под «оптическим»-и методами подразумеваются методы, основанные на взаимодействии электромагнитных волн оптического диапазона, включающие: инфракрасные (ИК), видимые и ультрафиолетовой (УФ) области в шкале электромагнитных волн. Лазерный фотоакустический (ФА) метод, также можно отнести к оптическим, поэтому он часто упоминается, как «оптико-акустический» или «оптоакустический» метод.

ФА метод возник на стыке двух физических явлений (разделов физики) оптических и акустических. Суть метода заключается в возбуждения акустических волн, посредством модулированных (на частоте акустических волн) оптическим излучением (часто лазерного излучения).

В данном и последующих подразделах последовательно приводятся экспериментальные результаты, полученные спектрофотометрическим (спектров поглощение, отражение и пропускание), люминесцентным и лазерно ФА методами. Объектами исследования как и ранее, являются

плёнки УНКПМ на основе ПММА, ПЭНП и ПС, а наномодификаторами-фуллерены  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  и МУНТ.

Спектрофотометрический метод, как один из эффективных и оперативных методов оптического исследования и позволяет получить информацию о спектрах поглощения ( $A$ ), пропускания ( $T$ ) и отражения ( $R$ ) исследуемых образцов, которые связаны, в общем случае, соотношением:

$$A + R + T = 1 \quad (3.10)$$

Спектрофотометрические приборы, как правило, работают методом дифференциальной спектрофотометрии суть, которого заключается в измерении светопоглощения анализируемого образца относительно базового (сравнительного). Калибровка современных спектрофотометрических приборов приводит к изменению рабочей области шкалы прибора и снижению относительной погрешности определения до  $\pm(0,5-1)\%$ .

Основным законом, которые основаны принципы работы спектрофотометрических приборов, как правило, является закон Бугера-Ламберта:

$$I = I_0 e^{-\alpha_\lambda d}, \quad (3.11)$$

где величина  $\alpha_\lambda$  называется коэффициентом поглощения и зависит от длины волны падающего оптического излучения и не зависит от её интенсивности  $I_0$  и толщины поглощающего слоя  $d$ .

Величину коэффициента оптического поглощения  $\alpha(\lambda)$  можно оценить по спектру оптического поглощения (поглощательная способность)  $A(\lambda)$ , выражением:

$$\alpha(\lambda) = 2,303 \frac{A(\lambda)}{d}, \quad (3.12)$$

где  $\lambda$  - длина волны оптического излучения,  $d$  (см) - толщина исследуемых образцов (плёнки). Величина  $A(\lambda)$  для соответствующей длины волны может быть определена, как логарифм отношения интенсивности падающего  $I_0(\lambda)$  и прошедшего  $I(\lambda)$  луча, т.е. как:

$$A(\lambda) = \lg I_0(\lambda)/I(\lambda) \quad (3.13)$$

В применяемых нами спектрофотометрических приборах все трудоёмкие экспериментальные спектроскопические процессы (управление, сканирование, обработка и хранение данных, построение графических зависимостей и их сглаживание) автоматизированы и управляются ПК с соответствующим программным обеспечением.

На рис. 3.26 приведены спектры поглощения пленок ПММА и композитов ПММА+С<sub>60</sub> в диапазоне длин волн 200÷1000 нм. Из рисунка видно, что в спектре образца из чистого ПММА наблюдается слабая, размытая полоса поглощения в области 200÷375 нм с незначительным выступом при 280 нм, далее край полосы плавно падает в области длин волн 375÷600 (нм). Для композита, содержащего 1% фуллерена С<sub>60</sub> наблюдается резкий рост поглощения в области 200÷350 нм и сдвиг края полосы в область более высоких частот. Возрастание концентрации фуллерена до 3% приводит к обратному сдвигу края полосы поглощения в область низких частот, а спектр полосы поглощения композита с 5% фуллерена обратно сдвигается в область высоких частот.

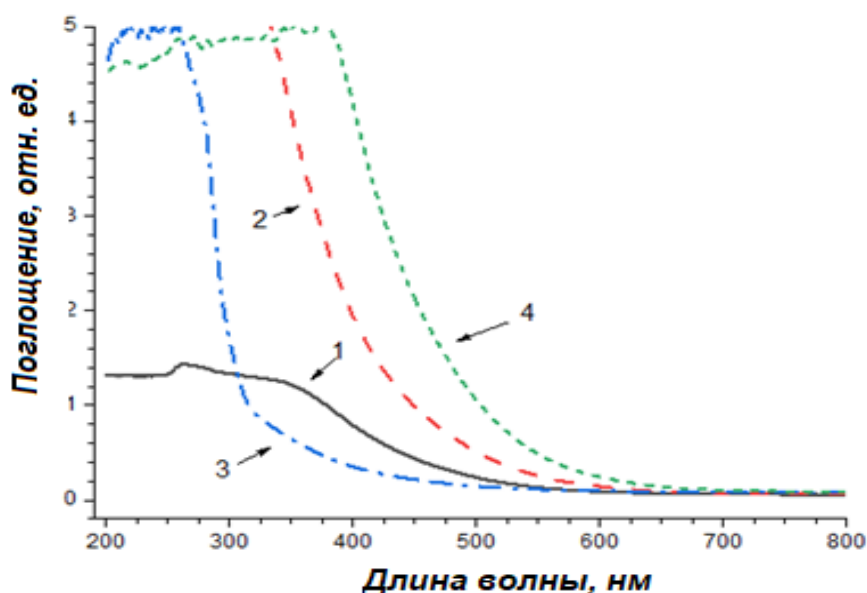


Рис. 3.26. Спектр поглощения ПММА (1) и композитов ПММА+С<sub>60</sub>, содержащих: 2- 2, 3- 3 и 4- 5% С<sub>60</sub>.

На рисунке 3.26 приведены спектры поглощения ПММА+С<sub>70</sub> [114]. Как видно из рисунка при содержании 1% фуллерена С<sub>70</sub> спектр композита заметно меняется по сравнению со спектром чистого ПММА. В области

220÷400 нм чётко проявляются три полосы поглощения с узкой полушириной 330 нм, 360 нм и 380 нм, а в области 400-600 нм проявляется широкая полоса с максимумом при 470 нм. При концентрации фуллера 3% и 5% поглощение резко возрастает, край полосы совершает высокочастотный сдвиг. В спектрах данных композитов наблюдаются узкие полосы поглощения при длинах волн 600 и 700 нм.

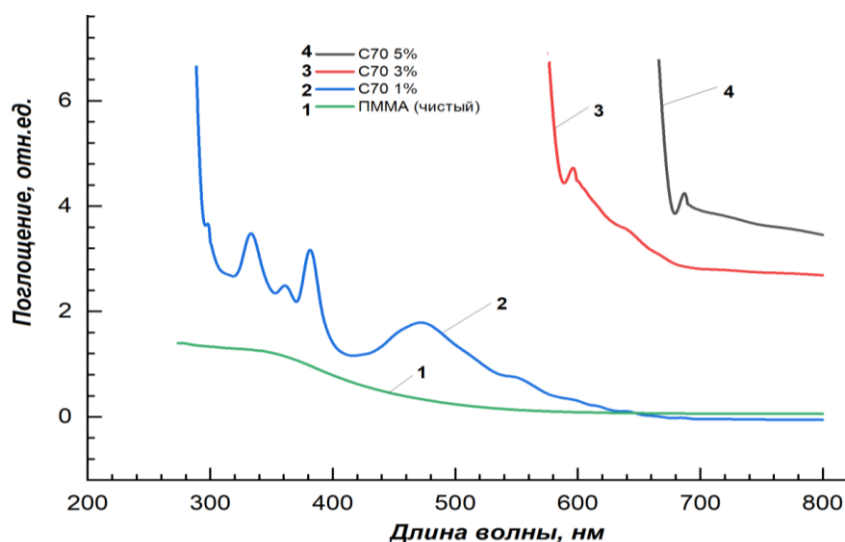


Рис. 3.27. Спектры поглощения ПММА (1) и композитов ПММА+С<sub>70</sub>, содержащих: 2- 1, 3- 3 и 4- 5% С<sub>70</sub>.

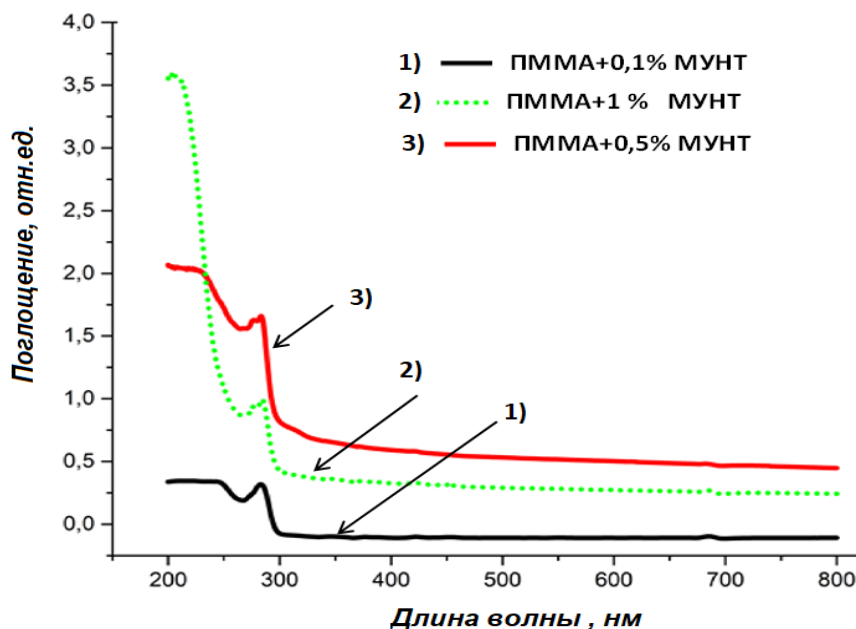


Рис. 3.28. Спектры поглощения ПММА (1) и композитов ПММА+МУНТ, содержащих: 1- 0,1; 2- 0,5 и 3- 1% МУНТ.

В спектрах поглощения композитов ПММА+МУНТ наблюдается полоса поглощения при 280 нм, интенсивность которой с возрастанием концентрации МУНТ увеличивается (рис. 3.28).

Таким образом, подытоживая полученные результаты можно утверждать, что спектр поглощения композитов на основе ПММА изменяются как от типа наноуглеродного наполнителя, так и от ее концентрации.

### 3.7. Спектрофотометрическое исследование углеродсодержащих нанокompозитов на основе полиэтилена низкой плотности

Спектры оптического поглощения ПЭНП и плёнок УНКПМ на его основе регистрировали в диапазоне длин волн 190-500 нм. На рисунке 3.29 приведены спектры поглощения ПЭНП нанокompозитов с различным содержанием фуллерена  $C_{60}$ .

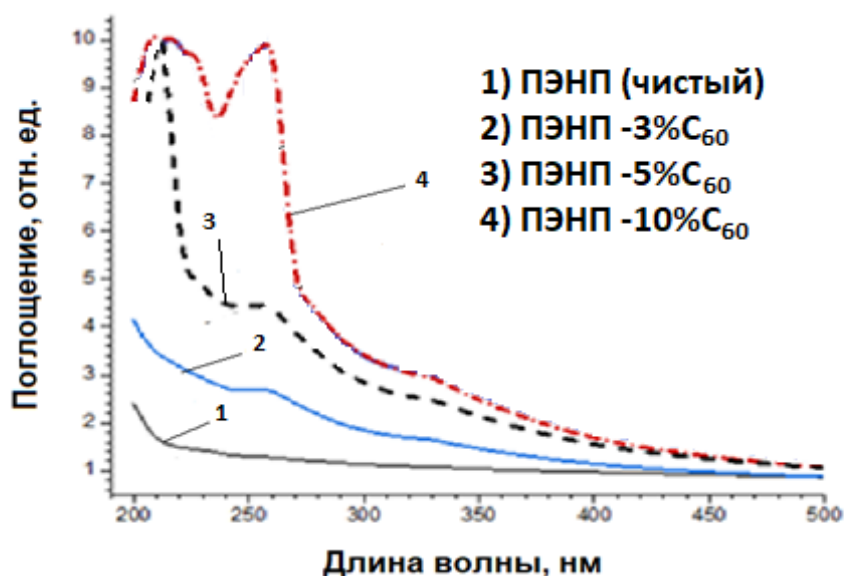


Рис. 3.29. Спектры поглощения ПЭНП (1) и пленок композитов ПЭНП+ $C_{60}$ , содержащих: 2- 1, 3- 3, 4- 5, и 5- 10%  $C_{60}$ .

Как видно, в указанном диапазоне длин волн ПЭНП полос поглощения не обнаруживает. Для композита с содержанием 3%  $C_{60}$  наблюдается слабое поглощение в области длин волн 260 нм, интенсивность которой несколько возрастает с увеличением содержания фуллерена в композите. Очевидно, что поглощение в этой области длин волн обусловлено присутствием частиц  $C_{60}$ .

Дальнейшее возрастание концентрации наполнителя приводит к четкому выявлению этой полосы поглощения и существенному возрастанию его интенсивности. Можно полагать, что она обусловлена поглощением от агрегатов и кластеров молекул фуллерена [Корхой мо].

На рисунках 3.30 и 3.31 приведены результаты аналогичных исследований спектров поглощений композитов ПЭНП+С<sub>70</sub> и ПЭНП+МУНТ, соответственно. Несмотря на близость строения молекул С<sub>60</sub> и С<sub>70</sub> их спектры поглощения существенно отличаются. В диапазоне длин волн 200-600 нм спектры поглощения композитов ПЭНП+С<sub>70</sub> обнаруживают множество полос поглощения: в области длин волн 320-345 нм с максимумом при  $\lambda=335$  нм; 355-375 нм - с максимумом при 365 нм; 370- 430 нм, с максимумом при 386 нм и широкий пик в области 440-520 нм, максимум которого несколько смещается с изменением состава композита. Поскольку ПЭНП в изученном диапазоне длин волн полос поглощения не имеет, то по всей видимости, наблюдаемые полосы поглощения могут принадлежать молекулам С<sub>70</sub> и их агломератам, содержащим разное количество молекул наполнителя. Изменение интенсивности полос поглощения с изменением состава композита может быть обусловлен изменением количественного состава агломератов наполнителя.

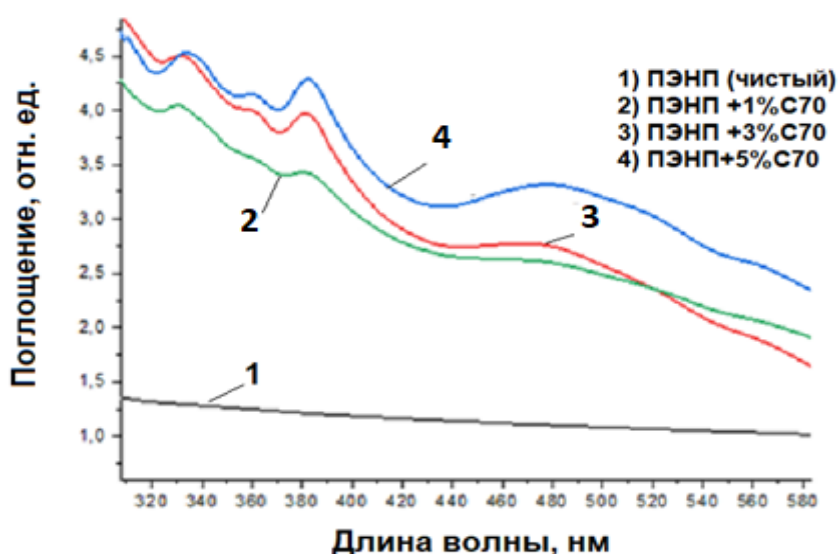


Рис. 3.30. Спектры поглощения пленок ПЭНП (1) и композитов ПЭНП+С<sub>70</sub>, содержащих: 2- 1, 3- 3, 4- 5% С<sub>70</sub>.

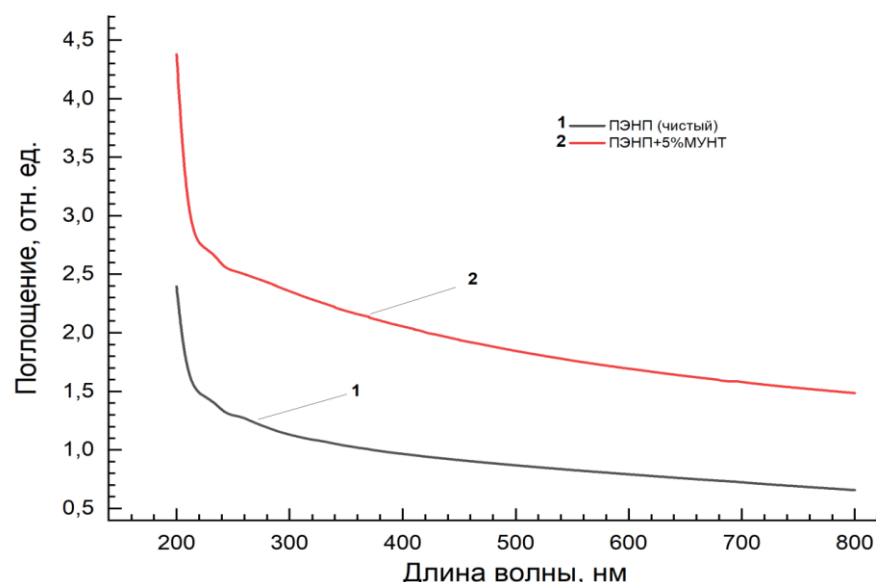


Рис. 3.31. Спектры поглощения пленок ПЭНП (1) и композита ПЭНП+5%МУНТ (2).

В спектрах поглощения нанокompозитной плёнки ПЭНП+5%МУНТ (рис. 3.31) в диапазоне длин волн 200÷800 нм изменений по сравнению с ПЭНП, кроме как некоторого возрастания интенсивности, не наблюдается. Это может быть связано с тем, что в указанной области длин волн молекулы МУНТ не проявляют поглощательные свойства.

### 3.8. Спектрофотометрические исследования углеродсодержащих нанокompозитов на основе полистирола

Экспериментальное исследование спектрофотометрических свойств композитных плёнок УНКПМ на основе ПС, является целью настоящего подраздела диссертационной работы. На рис. 3.32 (а, б) приведены спектры поглощения и отражения нанокompозитов ПС+МУНТ, содержащих 0,1 и 0,5%МУНТ.

В спектре поглощения образцов основные изменения наблюдаются в УФ диапазоне длин волн (190-300 нм), что согласуется с результатами, полученными в работе [116]. В целом, с увеличением концентрации МУНТ-а в спектрах композитов наблюдается тенденция увеличения поглощательной способности, смещения спектра в коротковолновую область и, соответственно, уменьшения отражательной способности (рис. 3.32, б).

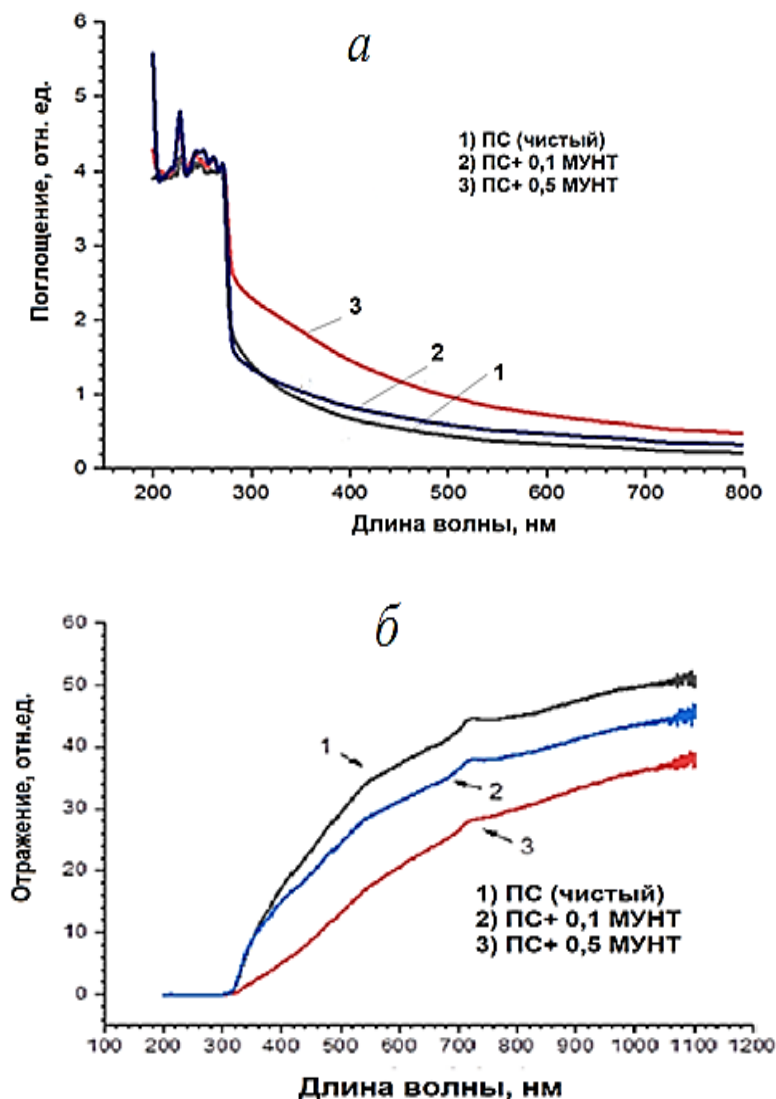


Рис. 3.32. Спектры поглощения (а) и отражения (б) пленок ПС (1) и композитов ПС+МУНТ, содержащих 0,1 (2) и 0,5%МУНТ (3).

Аналогичные результаты получены также и для нанокомпозитов ПС+фуллерен  $C_{60}$  (рис. 3.33) и ПС+фуллерен  $C_{70}$  (рис. 3.34). Как видно из рис. 3.33,а с возрастанием концентрации  $C_{60}$  наряду с возрастанием поглощательной способности композитов наблюдается смещение кривых  $I(\lambda)$  в длинноволновую область. И наоборот, с возрастанием доли наполнителя в композите отражательная способность пленок уменьшается (рис 3.33, б).



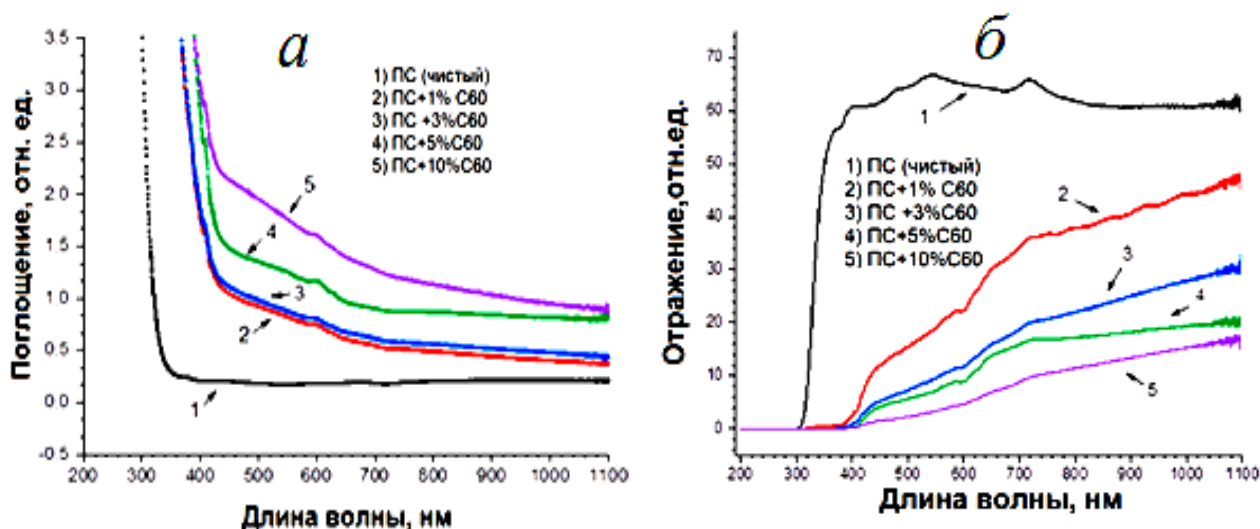


Рис. 3.33. Спектры поглощения (а) и отражения (б) пленок ПС (1) и композитов ПС+С<sub>60</sub>, содержащих 2- 1, 3- 3 и 4- 5% С<sub>60</sub>.

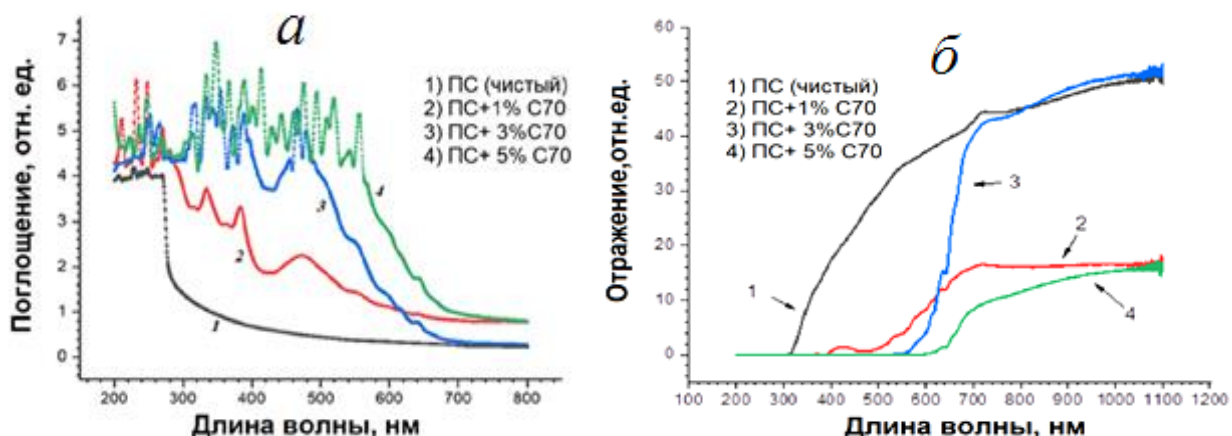


Рис. 3.34. Спектры поглощения (а) и отражения (б) пленок ПС (1) и композитов ПС+С<sub>70</sub>, содержащих 2- 1, 3- 3 и 4- 5% С<sub>70</sub>.

Несколько иная картина наблюдается в спектрах поглощения композитов ПС+С<sub>70</sub>. Как видно из рис. 3.34, наряду с ростом интенсивности поглощения с увеличением количества наполнителя в композите наблюдается появление ряда полос поглощения при длинах волн 280, 340, 390 и 480 нм.

Можно полагать, что внедренные в матрицу полимера углеродные наночастицы, образуя УНП плёнки, будут влиять на их физические свойства.

### 3.9. Исследование влияния фуллерена C<sub>60</sub> на величину энергии ширины запрещённой зоны полистирола

Спектрофотометрические исследования образцов УНКПМ, позволили заключить, что композиты в зависимости от типа наполнителя и их концентрации обладают различной структурой, которая должна сказываться на их физических свойствах. Целью настоящего подраздела диссертационной работы, является исследование влияния малых концентрации фуллерена C<sub>60</sub> на величину энергии ширины запрещённой зоны полистирола.

Как известно, по спектру поглощения полупроводниковых материалов можно оценить их энергию ширины запрещённой зоны, по так называемому краю поглощения Урбаха. В англоязычной литературе данный подход (то есть определение энергии ширины запрещённой зоны по краю спектра поглощения) называется графическим методом Тауца («Tauc plot») [117].

В предложенной модели Тауца край поглощения для прямых и непрямых переходов:

$$\alpha \times E_F = C_0(E_F - E_g)^\gamma, \quad (3.14)$$

где  $E_F = h\nu$  - энергия фотона,  $C_0$  - энергонезависимая константа, связанная с валентной зоной и зоной проводимости,  $E_g$  - энергия ширины запрещённой зоны исследуемого образца,  $\gamma = \frac{1}{2}; \frac{3}{2}; 2$  или  $3$  - показатели, определяющие, соответственно косвенно разрешённые и косвенно запрещённые переходы.

Для определения энергии ширины запрещённой зоны  $E_g$  по спектру поглощения для прямых разрешённых переходов ( $E_F \geq E_g$ ), необходимо построить график зависимости квадрата произведения коэффициента поглощения  $\alpha$  на энергию фотона  $E_F = h\nu$  (где  $h$  постоянная Планка,  $\nu$  - частота), т.е.  $(\alpha E_F)^2 = f(E_F)$  и выделить на нем линейный участок. Экстраполируя его до пересечения с осью абсцисс, можно определить  $E_g$  (рис. 3.35, а). В случае косвенных переходов следует, построить график зависимости  $(\alpha E_F)^{1/2} = f(E_F)$  (рис. 3.35, б).

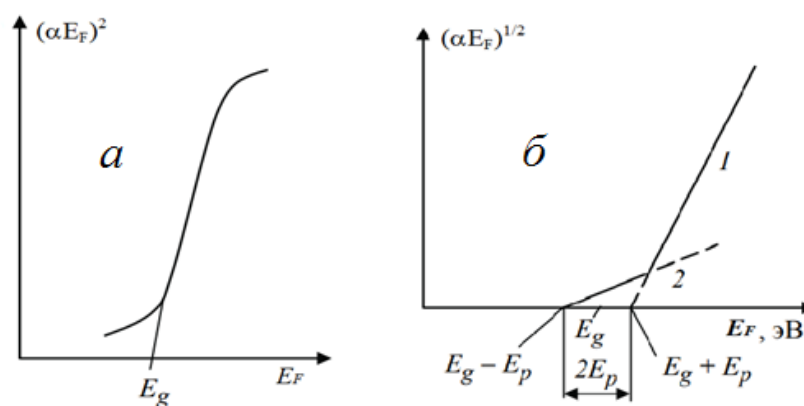


Рис. 3.35. Зависимость  $(\alpha E_F)^2 = f(E_F)$  для прямых разрешённых переходов (а) и  $(\alpha E_F)^{1/2} = f(E_F)$  для непрямых (косвенных) переходов (б).

Применение подобного подхода для оценки энергии ширины запрещённой зоны (графическим подходом Тауца), хорошо известен для  $E_g$  полупроводниковых материалов. Однако, как следует из исследований работ [118, 119] подобные оценки для определения  $E_g$  успешно применяются и для случая нанокompозитных материалов. Данный подход был использован нами при определении энергии ширины запрещённой зоны композитов ПС+ $C_{60}$ .

Для определения влияния наночастиц фуллерена  $C_{60}$  на поведение величины энергии ширины запрещённой зоны полистирола используем графический метод Тауца. Для этого используя полученные спектры поглощения образцов, для случая прямых переходов по краям полученных спектров поглощения, построим график зависимости  $(\alpha E_F)^{1/2} = f(E_F)$ . Далее, экстраполируя линейный участок с осью абсцисс  $E_g$ , по точке пересечения определяем величину энергии ширины запрещённой зоны исследуемых образцов чистого ПС и нанокompозитов ПС+ $C_{60}$ .

Полученные результаты исследования графически представлены на рис. 3.36. Как видно из рисунка, при переходе от чистого образца ПС с энергией ширины запрещённой зоны  $E_g=4,2$  эВ, к образцу с содержанием 10% $C_{60}$ ,  $E_g$  уменьшается до значения 2,5 эВ.

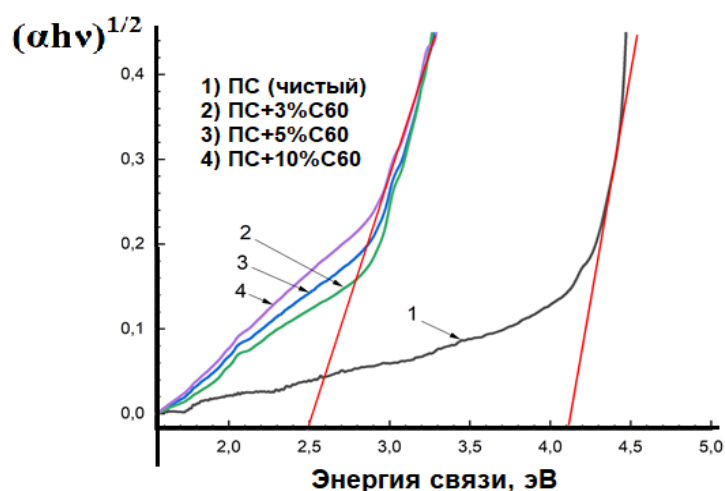


Рис. 3.36. Влияние наночастиц фуллерена  $C_{60}$  на энергию ширины запрещённой зоны полистирола.

Полученные результаты показывают, что значения  $E_g$  с увеличением концентрации наночастиц, уменьшается, переходя от значений, характерных для диэлектрических материалов ( $E_g > 3$  эВ) ближе к полупроводниковым материалам ( $E_g < 3$  эВ) (рис. 3.37).

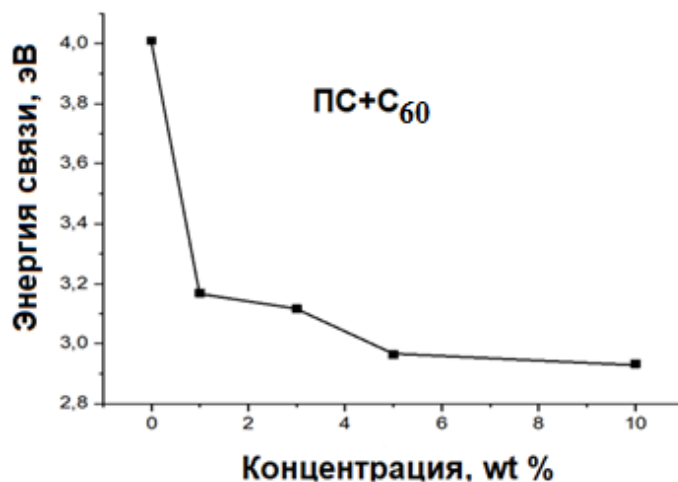


Рис. 3.37. Зависимость энергии ширины запрещённой зоны композитов ПС+ $C_{60}$  от концентрации наполнителя.

Уменьшение ширины запрещённых зон исследуемых образцов с повышением концентрации углеродных наночастиц может быть связано с увеличением их структурной разупорядоченности.

Аналогичные результаты были получены в [118] для образцов ПММА+ $C_{60}$ , где показано, что для чистого ПММА значение  $E_g = 4.9$  эВ, а для

образцов с 1,3%  $C_{60}$   $E_g$  становится равным 4,3 эВ, то есть даже малая концентрация наполнителя уменьшает  $E_g$  примерно на 16%.

### 3.10. Исследование люминесцентных свойств аморфных композитных полимеров

Настоящая глава посвящена исследованию фотолюминесцентных свойств композитов на основе аморфных полимеров ПС и ПММА, модифицированных наночастицами МУНТ. Спектры фотолюминесценции ПС и композитов на его основе с наполнителем МУНТ представлены на рис. 3.38. Из рисунка следует, что в изученном диапазоне длин волн значение спектра возбуждения находится в ультрафиолетовой области спектра. Для ПС максимум интенсивности свечения соответствует длине волны 330 нм. Для композита с малым содержанием 0,1%МУНТ  $I_{max}$  оставаясь неизменной по величине, смещается в область больших длин волн (315 нм). Возрастание содержания МУНТ до 0,5% приводит к дальнейшему смещению  $I_{max}$  в сторону меньших длин волн и уменьшению его численного значения в 1,5 раза. Кроме того для этого композита наблюдается пик свечения при  $\lambda \sim 390$  нм, который, по всей видимости, обусловлен присутствием МУНТ.

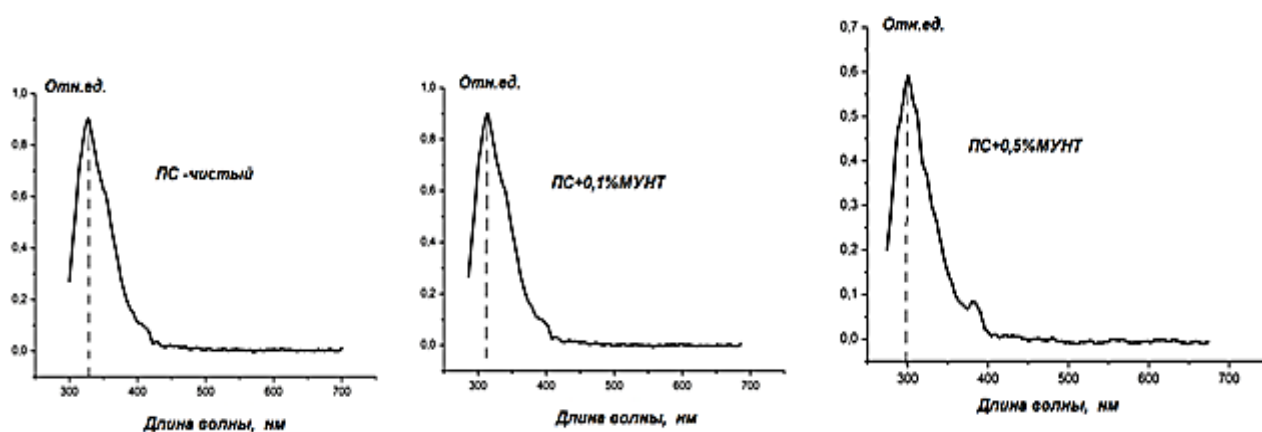


Рис. 3.38. Спектры фотолюминесценции ПС и нанокомпозитов: ПС+0,1 и ПС+0,5% МУНТ.

На рис. 3.39 приведены фотолюминесцентные спектры ПММА и композитов ПММА+МУНТ. Как видно из рисунка максимумы интенсивности свечения образцов находятся, в основном, в диапазоне длин волн (300 -

700 нм). Увеличение концентрации МУНТ в пределах 0,1-1% приводит к увеличению люминесцентных пиков свечения в 1,5-3 раза.

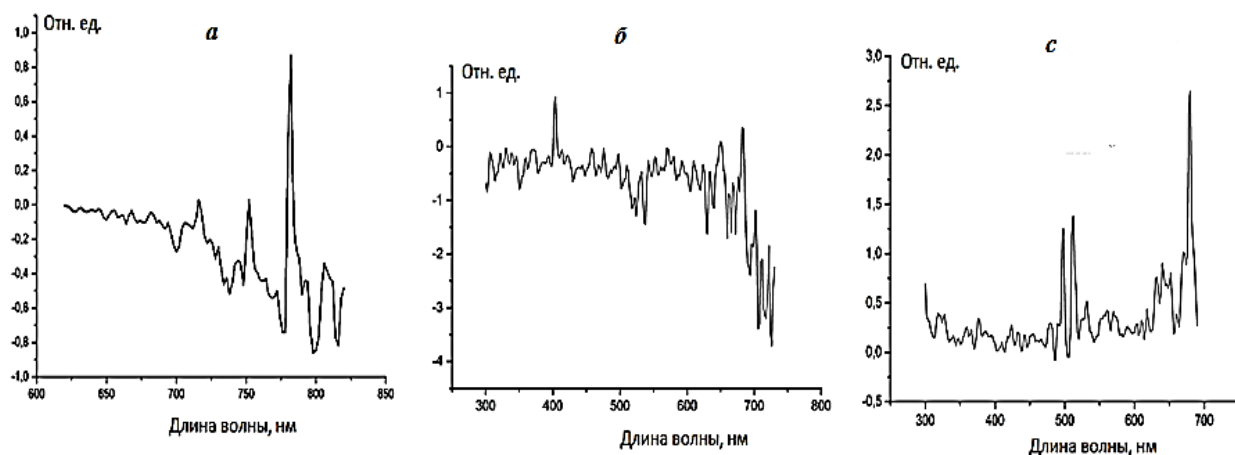


Рис. 3.39. Спектры фотолюминесценции ПММА (а) и композитов ПММА+0,1 (б) и ПММА+1%МУНТ (с).

Таким образом, спектры ФЛ композитов на основе ПС и ПММА, содержащие малые концентрации нанодобавок МУНТ, зависят как от полимерной матрицы, так и от концентрации внедрённых наночастиц.

### 3.11. Исследования методом лазерной фотоакустики с микрофонной схемой регистрации

В данном разделе приводятся результаты исследования нанокompозитных полимерных материалов, полученные методом лазерной фотоакустики (ФА) с микрофонной схемой регистрации. Анализируются особенности (теоретические аспекты) применения линейного лазерного ФА метода с микрофонной схемой регистрации, которая базируется на теории Розенцвейга-Гершо (РГ) [120]. Далее, на основе проведённого ФА теоретического анализ, приводятся результаты компьютерного моделирования и численных экспериментов.

#### 3.11.1. Общая теория фотоакустического эффекта с микрофонной схемой регистрации. Теория Розенцвейга-Гершо

Рассмотрим кратко сущность и особенности применения метода линейной лазерной ФА с микрофонной схемой регистрации, при исследова-

нии образцов плёнок УНКПМ. Выше, во втором разделе диссертационной работы, нами были приведены некоторые общие представления и пояснения метода лазерной ФА, как одного из альтернативных и перспективных методов определения физико-химических (в частности, оптических и теплофизических) свойств материалов и веществ различной природы. Причина, по которой применяется метод линейной лазерной ФА с микрофонной схемой регистрации, заключается в том, что он имеет ряд преимуществ по отношению к другим традиционным методам.

Коротко рассмотрим сущность теории Розенцвейга-Гершо, именуемой как теория РГ (RG –theory) [120]. В настоящее время она является фундаментальной теорией ФА эффекта с микрофонной (косвенной) схемой регистрации ФА сигнала. Она разработана для одномерной и трёхслойной ФА камер, включающих: подложку, исследуемого образца и буферного газа (рис. 3.40). Теоретически полученные аналитические выражения, в рамках теории РГ, связывают параметры ФА сигнала с различными оптическими, теплофизическими и геометрическими параметрами исследуемых образцов.

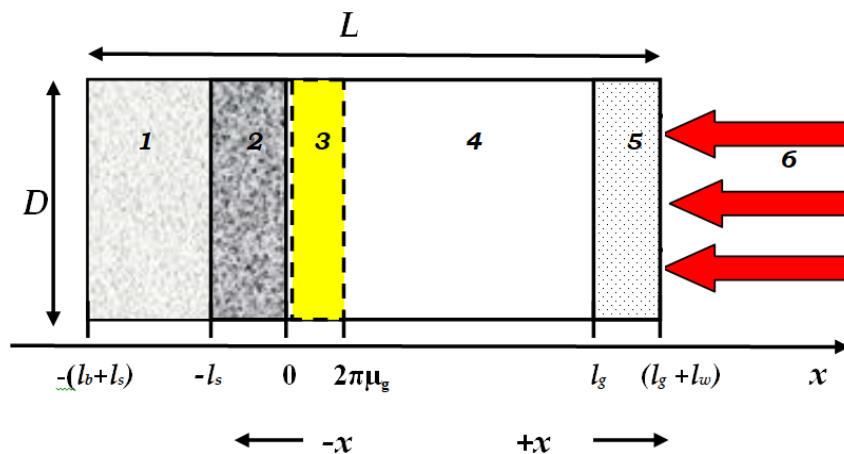


Рис. 3.40. Схематическая диаграмма одномерной ФА камеры:

1-подложка (backing); 2- образец (sample) ; 3- длина тепловой диффузии ( $\mu_g = (2\chi/\omega)^{1/2}$ ); 4- газовый слой воздуха (gas); 5- окно (кварцевое стекло); 6 - падающий на поверхности образца, модулированный по гармоническому закону лазерный луч с интенсивностью  $I = I_0(1 + \cos \omega t) / 2$ .

Как правило, при создании теории РГ были сделаны, некоторые ограничительные допущения, реализуемые при проведении ФА экспериментов, в частности:

-считается, что геометрические размеры ФА камеры по поперечным направлениям ( $y$  и  $z$ ) намного меньше, чем её размеры по направлению  $x$ , т.е.  $x \gg y; z$  (отвечающей условию одномерности ФА камеры), выполнение которого позволяет пренебрегать поперечным распределением тепловых и акустических полей;

-считается, что длина (толщина) газового слоя внутри ФА камеры  $l_g$ , намного меньше, чем длины акустических (звуковых) волн  $\lambda_{ак}$ , т.е.  $l_g \ll \lambda_{ак}$ . Выполнение этого условия, даёт возможность пренебрегать процессами, связанными с затуханием акустических волн на пути к микрофону внутри ФА камеры;

-падающая на поверхность образца оптическое излучение, является монохроматическим и модулировано по гармоническому закону:  $I = I_0(1 + \cos \omega t) / 2$  (где  $\omega = 2\pi f$  - циклическая частота,  $I_0$  - интенсивность падающего излучения). Это по существу, является необходимым условием генерации ФА сигнала, так как ФА сигнал генерируется, именно на частоте модуляции падающего оптического излучения;

-газовый слой и подложка считаются непоглощающими (оптического излучения) и это упрощает вывод исходных уравнений и решению ФА задач (с микрофонной схемой регистрации) в целом;

-материал подложки считается «термически толстым», т.е. её толщина считается намного больше, чем длина тепловой диффузии в нём ( $l_b \gg \mu_b$ ). При этом исключается возможность процессов теплообмена с окружающей средой, это означает, что ФА камера теплоизолированная;

-все термодинамические и теплофизические процессы, происходящие внутри ФА камеры, являются адиабатическими;



-окно ФА камеры оптически и термически считается прозрачным. Это, позволяет пренебрегать поглощением оптического излучения окном ФА камеры, вследствие чего оно не нагревается и не создаёт дополнительные шумы (акустический фон) внутри ФА камеры (т.е. повышается её параметр SNR - отношение сигнал/шум).

Также, считается, что плотность тепловых источников  $H(x, t)$ , формируются исключительно поглощением образца ( $-l_s \leq x \leq 0$ ), модулированного монохроматического оптического излучения (путём безызлучательных процессов):

$$H(x, t) = \frac{\eta \beta I_0 e^{\beta x}}{2} (1 + \cos \omega t) = \frac{\beta I_0 e^{\beta x}}{2} (1 + \cos \omega t),$$

где,  $\beta$  - коэффициент оптического поглощения, а значение  $x$  отрицательное число, если тепловой источник находится под поверхностью образца,  $\eta$  - эффективность преобразования поглощённой части оптического излучения в тепло, и обычно принимается равным 1 ( $\eta=1$ ), означающий, что вся поглощённая энергия оптического излучения образцом, преобразуется в тепло.

С учётом указанных допущений, в теории РГ, определяют температурное поле  $T(x, t)$  в газовом слое внутри ФА камеры. Это температурное поле представляется в виде двух составляющих: стационарной  $\theta_0(x, 0)$  и осциллирующей (колебательной) части  $\theta(x, t)$ :  $T(x, t) = \theta_0(x, 0) + \theta(x, t)$ . Считается, что именно, колебательная часть температурного поля  $\theta(x, t)$  является ответственным за процессом формирования ФА сигнала  $\delta P(t)$  внутри ФА камеры. В замкнутой теплоизолированной ФА камере, колебательная часть температурного поля  $\theta(x, t)$  формируется на фоне стационарных температурных полей, на приповерхностном к образцу слое воздуха, толщиной  $2\pi\mu_g$ , где  $\mu_g = \sqrt{2\chi_g/\omega}$  - длина тепловой диффузии в газовом слое,  $\omega = 2\pi f$  - циклическая частота.

На рисунке 3.40 этот слой выделен - 3 «жёлтым цветом». Частота колебания осциллирующей части  $\theta(x, t)$  температурных волн, задается, моду-

лятором оптического излучения, т.е. равняется частоте модуляции оптического излучения. Осциллирующая часть типовых волн, вибрируя воздух по всему объёму ФА камеры, создает колебание давления на этой же частоте модуляции и действует как «акустический поршень». Далее эти колебания давления регистрируются чувствительным микрофоном (закреплённым в одной из стенок ФА камеры), как ФА сигнал.

Математическая модель задачи выводится исходя из выше упомянутой геометрии (рис. 3.40) задачи с учётом указанных упрощений. Для этого сперва решается тепловая задача, т.е. определяется колебательная часть температурного поля  $\theta_g(x,t)$  в газовом слое ФА камеры, а затем с использованием известных термодинамических соотношений, определяют колебания акустического давления  $\delta P(t)$ . Следуя теории РГ, запишем исходные уравнения теплопроводности для определения температурного поля  $T(x,t)$  соответствующих слоев ФА камеры:

$$\frac{\partial^2 T_g(x,t)}{\partial x^2} = \frac{1}{\chi_g} \frac{\partial T_g(x,t)}{\partial t}, \quad 0 \leq x \leq l_g \quad (1)$$

$$\frac{\partial^2 T_s(x,t)}{\partial x^2} = \frac{1}{\chi_s} \frac{\partial T_s(x,t)}{\partial t} - A e^{\beta x} (1 + e^{i\omega t}), \quad -l_s \leq x \leq 0 \quad (2)$$

$$\frac{\partial^2 T_b(x,t)}{\partial x^2} = \frac{1}{\chi_b} \frac{\partial T_b(x,t)}{\partial t}, \quad -(l_b + l_s) \leq x \leq -l_s \quad (3)$$

где,  $\chi_j = k_j / \rho_j C_{pj}$  - коэффициент температуропроводности соответствующих слоёв ФА камеры,  $j = g, s, b$  (соответственно, газ,  $g$  - «gas»; образец,  $s$  - «sample» и подложка,  $b$ - «backing»),  $k_j$  - коэффициент теплопроводности,  $\rho_j$  - плотность,  $C_{pj}$  - теплоёмкость при постоянном давлении,  $A = \beta I_0 \eta / 2k_s$  - плотность тепловых источников, где обычно считается, что  $\eta = 1$ .

Для решения системы уравнений теплопроводности (1) - (3), с целью дальнейшего определения осциллирующей части температурного поля  $\theta(x,t)$ , необходимо выполнения шести граничных условий, описывающих непрерывности температуры и тепловых поток на соответствующих

границах ФА камеры. Два - на внешних границах (на торцах ФА камеры) и 4 - на внутренних границах: газ - образец и образец - подложка, т.е.:

$$\begin{aligned}
 T_g(l_g) &= T_b(-l_s - l_b) = 0, \\
 T_g(0, t) &= T_s(0, t), \\
 T_b(-l_s, t) &= T_s(-l_s, t), \\
 k_g \frac{\partial T_g(0, t)}{\partial x} &= k_s \frac{\partial T_s(0, t)}{\partial x}, \\
 k_b \frac{\partial T_b(-l_s, t)}{\partial x} &= k_s \frac{\partial T_s(-l_s, t)}{\partial x}.
 \end{aligned} \tag{4}$$

Общие решения системы уравнений (1) - (3) для температурных полей, соответствующих слоёв ФА камеры, представляются в следующем виде:

$$T_g(x, t) = \frac{l_g - x}{l_g} \theta_0 + \theta e^{-\sigma_g x} e^{i\omega t}, \quad 0 \leq x \leq l_g \tag{5}$$

$$T_s(x, t) = E_1 + E_2 x + d e^{\beta x} + (U e^{\sigma_s x} + V e^{-\sigma_s x} + E e^{\beta x}) e^{i\omega t}, \quad -l_s \leq x \leq 0 \tag{6}$$

$$T_b(x, t) = \frac{(x + l_s + l_b)}{l_b} W_0 + W e^{-\sigma_b (x + l_s)} e^{i\omega t}, \quad -(l_b + l_s) \leq x \leq -l_s \tag{7}$$

где,  $\sigma = (1 + i)/a$ ,  $E_1, E_2, U, V$  - коэффициенты,  $E = \beta l_0 / 2k_s (\beta^2 - \sigma_s^2)$ ,  $\theta_0, W_0$  и  $\theta, W$  - соответственно, постоянные и переменные компоненты температурного поля на границах: газ-образец ( $x = 0$ ) и образец-подложка  $x = -l_s$ .

Используя граничные условия (4), для определения входящих в (5) - (7), указанные коэффициенты, имеем следующие алгебраические выражения:

$$\begin{aligned}
 \theta(x, t) = T_s(0, t) &= U + V - E; & W_0 &= E_1 - l_s E_2 + d e^{-l_s x}; \\
 T_0 &= E_1 + d; & W &= U e^{-l_s \sigma_s} + V e^{l_s \sigma_s} - E e^{-l_s \beta}; \\
 -\frac{k_g \theta_0}{l_g} &= (E_2 + \beta d) k_s; & -\frac{k_b W_0}{l_b} &= (E_2 + \beta d e^{-l_s \beta}) k_s \\
 -k_g \sigma_g \theta &= k_s (\sigma_s U - \sigma_s V - \beta E); \\
 k_b \sigma_b W &= k_s (\sigma_s U e^{-l_s \sigma_s} - \sigma_s V e^{l_s \sigma_s} - \beta E e^{-l_s \beta}).
 \end{aligned} \tag{8}$$

Таким образом, определяя все коэффициенты, входящие в (8) в теории РГ [120] определим переменную часть температурного поля на поверхности образца, (т.е. в газовом слое), которая согласно условию на границе образец - газ равняется  $\theta_g(x, t)$ :

$$\theta_g(x, t) = \frac{\beta I_0}{2k_s(\beta^2 - \sigma_s^2)} \left[ \frac{(r-1)(b+1)e^{ls\sigma_s} - (r+1)(b-1)e^{-ls\sigma_s} + 2(b-r)e^{\beta ls}}{(g+1)(b+1)e^{ls\sigma_s} - (g-1)(b-1)e^{-ls\sigma_s}} \right], \quad (9)$$

где,  $r = \beta/\sigma_s$ ,  $b = k_b\sigma_b/k_s\sigma_s$ ,  $g = k_g\sigma_g/k_s\sigma_s$ .

Как следует из решения, периодическое колебание температурного поля в газе локализовано в приповерхностном его слое толщиной  $(2\pi)^{-1}\mu_g$ , где  $\mu_g = 1/a_g = \sqrt{2\chi_g/\omega}$  - длина тепловой диффузии в газовой среде. При частоте 100 Гц, например, эта длина для воздуха составляет примерно 0,02 см. Этот слой газа, периодически расширяясь, выполняет роль "акустического поршня" и, таким образом, вызывает колебание давления в замкнутой камере, т.е. акустическую волну на частоте модуляции оптического излучения. Выполняется также условие  $\lambda_{зв} \gg l_g$ , которое позволяет пренебречь процессами дилатации и затухания звуковых волн в ФА камере. Генерируемые, таким образом звуковые волны, регистрируются чувствительным микрофоном как ФА сигнал. Предполагается, что этот процесс происходит адиабатически и приращение давления может быть определено из уравнения адиабаты идеального газа:  $\delta P/P_0 = \gamma\delta V/V_0$  или  $PV^\gamma = const$ , где  $\gamma = C_p/C_v$  - отношение теплоемкостей газа при постоянных значениях давления и объема. В этом приближении для нахождения возмущения давления в газе  $\delta P_g(x, t)$  необходимо выполнить усреднение  $\theta_g(x, \omega)$  по толщине «теплового поршня»  $2\pi\mu_g$ , перемещения  $\delta x(t)$  которого можно определить как:  $\delta x(t) = 2\pi\mu_g\theta(t)/T_0$ . Выполнение условия  $\lambda_{зв} \gg l_g$  также позволит считать процессы распространения акустических волн в камере объемными и воспользоваться соотношением:  $\delta V/V_0 \approx \delta x(t)/l_g$ . Для возмущения акустического давления в ФА камере получим выражение:

$$\delta P_g(t) = \frac{P_0\gamma 2\pi\mu_g\theta_g(t)}{l_g T_0}, \quad (10)$$

где  $P_0$  и  $T_0$  - окружающее давление и температура.

Как видно, выражение для определения ФА сигнала (т.е. колебания давления)  $\delta P_g(x, t)$  в ФА камере приводит к определению выражения (9). В

представленном общем виде (10), представляет окончательное расчётное выражение РГ теории, которое определяет зависимость параметров ФА сигнала от оптических, теплофизических и геометрических параметров исследуемых сред, а также подложки и буферного газа. Оно является довольно сложной для практического применения. В связи с этим для получения физически более ясной картины применения (10), в теории РГ выделены шесть возможных частных случаев его применений.

Следуя РГ теории, определяем соответствующие расчётные выражения (10), для конкретных образцов плёнок УНКПМ. Для этого необходимо определить вначале, соотношение (комбинации) между тремя характеристиками образцов плёнок, имеющие размерности длины, т.е. между:  $l_s$ ,  $\mu_s$  и  $\mu_\beta$ , которые означают, соответственно: толщину образца (плёнки)  $l_s$ ; длину тепловой диффузии  $\mu_s = (2\chi/\omega)^{1/2}$ , ( $\chi$  - коэффициент температуропроводности,  $m^2/сек$ ,  $\omega = 2\pi f$  - частоту модуляции оптического излучения,  $Гц$ ) и толщину оптического поглощения  $\mu_\beta = 1/\alpha$ , где  $\alpha$  - коэффициент оптического поглощения.

Спектрофотометрические исследования, результаты которых были приведены в предыдущих разделах диссертации, показали, что оптические свойства (коэффициенты поглощения) УНКПМ играют ключевую роль при проведении ФА экспериментов и интерпретации их результатов. Это очевидно, так как известно, что по своей сущности ФА метод относится к абсорбционным методам спектроскопии, который работает только тогда, когда есть поглощение. Другими словами, именно поглощенная часть оптического излучения впоследствии генерирует ФА сигнал.

Таким образом, для исследованных образцов в таблице 3.4 приведены результаты расчетов для оценки трех основных ФА параметров ( $l_s$ ,  $\mu_s$  и  $\mu_\beta$ ), которые оказались неоднозначными и достаточно сложными. В частности, проведя сравнительный анализ между параметрами  $l_s$  и  $\mu_\beta$ , для образцов первой группы (на основе ПЭНП) имеем  $l_s > \mu_\beta$ , т.е. они являются оптически

толстыми. Для всех образцов второй группы (на основы ПММА) получаем соотношение  $l_s < \mu_\beta$ , т.е. они представляют оптически тонкие образцы. Комбинация между другими ФА параметрами:  $l_s, \mu_s$  и  $\mu_s, \mu_\beta$ , (которые согласно классификации РГ-теории разделяют образцы на термически тонкие и термически толстые), еще больше усложняют выбор между шестью указанными частными случаями.

В целом, это усложняет проведения ФА исследований для подобных образцов. Поэтому, для каждого конкретного образца, необходимо провести соответствующие предварительные теоретические расчёты, а потом тщательно подходить к постановке ФА экспериментов. Ниже, на типичном примере ФА задач, для чистых образцов ПЭНП и ПММА, следуя РГ-теории, приведём соответствующие расчёты.

Так как исследуемые образцы УНКПМ представляют собой прозрачные (полупрозрачные) углеродные нанокompозитные полимерные плёнки, то исходя из этого, ограничимся выполнением некоторых характерных для наших образцов, частных случаев.

Постановкой (9) в (10) для величины комплексной амплитуды ФА сигнала получим:

$$\delta P_g(t) = Q e^{j(\omega t - \frac{\pi}{4})}, \quad (11)$$

$$\text{где, } Q = Y \frac{\beta}{\mu_g k_s (\beta^2 - \sigma_s^2)} \left[ \frac{(r-1)(b+1)e^{ls\sigma_s} - (r+1)(b-1)e^{-ls\sigma_s} + 2(b-r)e^{\beta l s}}{(g+1)(b+1)e^{ls\sigma_s} - (g-1)(b-1)e^{-ls\sigma_s}} \right], \quad (12)$$

$$Y = \frac{\gamma I_0 P_0}{2\sqrt{2} l_g T_0} \quad (13)$$

Таким образом, согласно теории РГ, и в соответствие с расчётными данными таблицы 9, проведём классификацию частных случаев выражений (11)-(13) для образцов плёнок УНКПМ. Исследуемые образцы сперва разделяем по их оптическим свойствам на: 1) оптически прозрачные (когда выполняется условие,  $\mu_\beta > l_s$ ) и 2) оптически непрозрачные (т.е. когда наоборот,  $\mu_\beta < l_s$ ).

Таблица 3.4. Физические характеристики некоторых образцов, необходимые при ФА расчётов

Исследуемые образцы	Физические характеристики исследуемых образцов							Соотношение между ФА параметрами: $l_s, \mu_s, \mu_\beta$
	Толщина, $l_s \times 10^{-4}$ , м	Коэффициент теплопроводности $k_s, \text{Вт/м} \times \text{К}$	Коэффициент температуропров. $a \times 10^{-6}$ , м <sup>2</sup> /сек	Длина тепловой диффузии, на частоте $f = 100$ Гц, $\mu_s \times 10^{-4}$ м, $\mu_s = \sqrt{2 \times \chi / 6,28}$	Оптическая плотность, D. (Измерена по закону Бугера) $\lambda = 632,8$ nm	Коэффициент оптического поглощения $\beta \times 10^6$ , м <sup>-1</sup> ( $\beta = (2,3/l_s) \times D$ )	Толщина оптического поглощения, $\mu_\beta \times 10^{-4}$ , ( $\mu_\beta = 1/\beta$ ), м	
ПЭНП (чистый)	1.11	0,246	0,350 [1]	0.3339	1.9913	0.0413	0.2400	$l_s > \mu_\beta ; l_s > \mu_s$ $\mu_s > \mu_\beta$
ПЭНП+1% C <sub>60</sub>	1.90	0,243	0,345 [1]	0.3315	1.7258	0.0209	0.4800	$l_s > \mu_\beta ; l_s > \mu_s$ $\mu_s < \mu_\beta$
ПЭНП+3% C <sub>60</sub>	1.65	0,221	0,375 [1]	0.3456	2.1426	0.0298	0.3400	$l_s > \mu_\beta ; l_s > \mu_s$ $\mu_s > \mu_\beta$
ПЭНП+5% C <sub>60</sub>	1.50	0,200	0,250 [1]	0.2822	2.2076	0.0338	0.3000	$l_s > \mu_\beta ; l_s > \mu_s$ $\mu_s < \mu_\beta$
ПЭНП+10% C <sub>60</sub>	1.50	0,165	0,220 [1]	0.2647	2.3979	0.0368	0.2700	$l_s > \mu_\beta ; l_s > \mu_s$ $\mu_s < \mu_\beta$
ПММА(чистый)	0.45	0,185	0,126 [3]	0.2003	0.0308	0.0016	6.2500	$l_s \ll \mu_\beta ; l_s > \mu_s$ $\mu_s \ll \mu_\beta$
ПММА+0,5% C <sub>60</sub>	0.40	0,181	0,130 [3]	0.2035	0.0483	0.0028	3.5700	$l_s \ll \mu_\beta ; l_s > \mu_s$ $\mu_s \ll \mu_\beta$
ПММА+1% C <sub>60</sub>	0.57	0,141	0,124 [3]	0.1987	0.0560	0.0022	4.5500	$l_s \ll \mu_\beta ; l_s < \mu_s$ $\mu_s \ll \mu_\beta$
ПММА+3% C <sub>60</sub>	0.50	0,138	0,118 [3]	0.1939	0.0801	0.0037	2.7000	$l_s < \mu_\beta ; l_s > \mu_s$ $\mu_s \ll \mu_\beta$
ПММА+5% C <sub>60</sub>	0.50	0,130	0,112 [3]	0.1889	0.1174	0.0054	1.8500	$l_s < \mu_\beta ; l_s < \mu_s$ $\mu_s \ll \mu_\beta$

Далее в зависимости от их теплофизических свойств, т.е. в зависимости от конкуренции между длиной тепловой диффузии  $\mu_s = \sqrt{2\chi/\omega}$ , толщиной оптического поглощения  $\mu_\beta$  и толщиной образца  $l_s$ , выделим каждые случаи: 1) оптически прозрачные и 2) оптически непрозрачные делятся на 3, поэтому итого получается всего 6 различных вариантов, практического применения выражений (11) - (13). В последнем столбце таблицы 9, нами определены эти соотношения для каждого исследуемого образца. Поэтому, учитывая данные соотношения, упростим вид выражения (12) для каждой, упомянутых шести частных случаев.

*Случай 1.1. Оптически прозрачные и термически тонкие образцы ( $\mu_s \gg l_s$ ;  $\mu_s > \mu_\beta$ ;  $\mu_\beta > l_s$ ).* В данном случае,  $e^{-\beta l_s} = 1 - \beta l_s$ ;  $e^{\pm\sigma_s l_s} = 1$ ;  $|r| > 1$ . Тогда, с учётом этого выражения (12) упрощается как:

$$Q = Y \left( \frac{\mu_b}{k_b} \right) \frac{\beta l_s (1-j)}{2a_g}. \quad (14)$$

В этом случае амплитуда ФА сигнала линейно пропорциональна величине  $\beta l_s$ , а частотная зависимость меняется по закону:

$$\delta P(\omega) \approx \frac{\mu_b}{k_b} \frac{1}{a_g} \sim \omega^{-1}.$$

*Случай 1.2. Оптически прозрачные и термически тонкие образцы ( $\mu_s > l_s$ ;  $\mu_s < \mu_\beta$ ;  $\mu_\beta > l_s$ ).* В данном случае  $e^{-\beta l_s} = 1 - \beta l_s$ ;  $e^{\pm\sigma_s l_s} = 1 \pm \sigma_s l_s$ ;  $|r| < 1$ . Выражение (12) в данном случае остаётся, также как и в первом случае 1.1:

$$Q = Y \left( \frac{\mu_b}{k_b} \right) \frac{\beta l_s (1-j)}{2a_g}. \quad (15)$$

В этом случае, амплитуды ФА сигнала, также остаётся линейно пропорциональным величине  $\beta l_s$ , а частотной зависимости меняется  $\sim \omega^{-1}$ .

*Случай 1.3. Оптически прозрачные и термически толстые образцы ( $\mu_s < l_s$ ;  $\mu_s \ll \mu_\beta$ ;  $\mu_\beta > l_s$ ).* В данном случае,  $e^{-\beta l_s} = 1 - \beta l_s$ ;  $e^{\pm\sigma_s l_s} = 0$ ;  $|r| \ll 1$ . Выражение (12) в данном случае, принимает следующий вид:



$$Q = \frac{-j\beta\mu_s}{2a_g} Y\left(\frac{\mu_s}{k_s}\right) \quad (16)$$

В этом случае, амплитуда ФА сигнала пропорциональна величине  $\beta\mu_s$ , а частотная зависимость меняется как  $\omega^{-3/2}$ .

*Случай 2.1. Оптически непрозрачные и термически тонкие образцы* ( $\mu_s \gg l_s$ ;  $\mu_s \gg \mu_\beta$ ;  $\mu_\beta < l_s$ ). В этом случае,  $e^{-\beta l_s} = 0$ ;  $e^{\pm\sigma_s l_s} = 1$ ;  $|r| \gg 1$ . Выражение (12) в данном случае, упрощается как:

$$Q = \frac{(1-j)}{2a_g} Y\left(\frac{\mu_b}{k_b}\right). \quad (17)$$

В данном случае оптическое излучение поглощается на толщине меньше чем толщина образца. Величина ФА сигнала не зависит от оптических свойств образца (появляется режим «теплового насыщения») и определяется только теплофизическими свойствами подложки. Частотная зависимость ФА сигнала имеет вид  $\omega^{-1}$ .

*Случай 2.2. Оптически непрозрачные и термически толстые образцы* ( $\mu_s < l_s$ ;  $\mu_s > \mu_\beta$ ;  $\mu_\beta < l_s$ ). В этом случае,  $e^{-\beta l_s} = 0$ ;  $e^{\pm\sigma_s l_s} = 0$ ;  $|r| > 1$  и выражение (12) приобретает вид (18):

$$Q = \frac{(1-j)}{2a_g} Y\left(\frac{\mu_s}{k_s}\right). \quad (18)$$

В данном случае оптическое излучение поглощается на толщине меньше чем толщина образца. Величина ФА сигнала не зависит от оптических свойств образца и определяется только его теплофизическими свойствами. Частотная зависимость ФА сигнала имеет вид  $\omega^{-1}$ .

*Случай 2.3. Оптически непрозрачные и термически толстые образцы* ( $\mu_s \ll l_s$ ;  $\mu_s < \mu_\beta$ ;  $\mu_\beta < l_s$ ). В этом случае,  $e^{-\beta l_s} = 0$ ;  $e^{\pm\sigma_s l_s} = 0$ ;  $|r| < 1$  и выражение (12) приобретает следующий вид:

$$Q = \frac{-j\beta\mu_s}{2a_g} Y\left(\frac{\mu_s}{k_s}\right). \quad (19)$$

В этом случае, величина ФА сигнала пропорциональна  $\beta\mu_s$  и становится чувствительным к коэффициенту оптического поглощения. Тем не менее длина тепловой диффузии всё ещё меньше, чем длина оптического

поглощения. ФА сигнал в данном случае имеет вид частотной зависимости как  $\omega^{-3/2}$ .

Таким образом, для получения достоверных результатов, методом лазерной фотоакустики, необходимо согласно данным таблицы 9 выбрать соответствующие правильные выражения частного случая.

Ниже на примере некоторых образцов прозрачных полимерных плёнок полиметилметакрилата, поливинилиденфторида (ПВДФ) и поливинилхлорида (ПВХ) приводим результаты теоретических расчётов и реальных ФА экспериментов [98]:

1. Подложка считается оптически толстой, т.е.  $r_b \gg 1$ , а термическая связь, между слоями ФА камеры, принимается как:  $b_{gs} \ll 1$  и  $b_{bs} \ll 1$ . Тогда для комплексной амплитуды величины ФА сигнала имеем:

$$|\delta P_g| \approx \frac{P_0 \gamma \eta_b I_0}{\sqrt{2} l_g T_0} \frac{\mu_g}{k_b \sigma_b} \left( \frac{4 b_{bs}}{\exp(\sigma_s l_s) - \exp(-\sigma_s l_s)} \right). \quad (20)$$

В случае термически толстых образцов  $\sigma_s l_s > 1$  для амплитуды и фаза ФА сигнала можно получить следующие зависимости:

$$|\delta P_g| \approx A \frac{\mu_g b_{bs}}{k_b \sigma_b} \exp(-\sigma_s l_s), \quad (21)$$

$$\varphi = -l_s \sqrt{\frac{\omega}{2 a_s}} - \frac{\pi}{2}. \quad (22)$$

Здесь  $A = \frac{P_0 \gamma \eta_b I_0}{\sqrt{2} l_g T_0}$ . Видно, что в данном случае фаза и амплитуда ФА

сигнала имеют частотные зависимости как:  $\sqrt{\omega}$  и  $\omega^{-1}$ , соответственно.

Если считать образец термически тонким, т.е.  $\sigma_s l_s < 1$ , тогда выражение для комплексной амплитуды ФА сигнала принимает следующий вид:

$$|\delta P_g| \approx A \frac{\mu_g}{k_b \sigma_b} \frac{b_{bs}}{\sigma_s l_s} \quad (23)$$

и имеет частотную зависимость, как  $\omega^{-3/2}$ .

2. Как в предыдущем случае, считаем образец термически толстым, т.е.  $\sigma_s l_s > 1$ , однако при выполнении дополнительных условий:  $(b_{bs} + 1)e^{\sigma_s l_s} > (b_{bs} - 1)e^{-\sigma_s l_s}$  и  $b_{bs} > 1$ , означающих, что материал подложки является лучшим проводником тепла по сравнению с исследуемым образцом.

При выполнении этих условий для амплитуды ФА сигнала получим:

$$|\delta P_g| \approx A \frac{\mu_g}{k_b \sigma_b} \frac{b_{bs}}{(b_{bs} + 1)} \exp(-\sigma_s l_s) \quad (24)$$

Соответственно, в данном случае ФА сигнал имеет частотную зависимость  $\omega^{-1}$ .

3. В случае исследования очень тонких образцов  $\sigma_s l_s \ll 1$ , необходимо учитывать влияние опорного сигнала  $|\delta P_g^R|$  на величину ФА сигнала в (24) и произвести расчёт нормированного ФА сигнала как:  $N_{\phi A} = |\delta P_g| / |\delta P_g^R|$ . Так как величина определяется как:  $|\delta P_g^R| \approx A \mu_g / 2k_b \sigma_b (\phi = -\pi/2)$ , тогда для нормированного ФА сигнала получим:

$$N_{\phi A} = \frac{|\delta P_g|}{|\delta P_g^R|} = \frac{2b_{bs}}{(b_{bs} + 1)} \exp\left(-l_s \sqrt{\frac{\omega}{2a_s}}\right). \quad (25)$$

Фаза ФА сигнала при этом остается неизменным и определяется как (22).

Полученные выражения позволяют произвести соответствующий расчёт параметров ФА сигнала (по амплитуде, фазе и частоте) и более корректно интерпретировать результаты реальных ФА экспериментов. Для подобных прозрачных и полупрозрачных образцов на рисунках 3.41 для амплитуды а) и фаза б) ФА сигналы приведены результаты для некоторых прозрачных полимерных плёнок ПММА, ПВДФ и ПВХ. Толщина образцов составляла 30, 50 и 90 (микронов), соответственно. Анализ теоретически полученных выражений позволяют по реальной части комплексной амплитуды ФА сигнала (12) и её фазы (13) определить коэффициенты теплопроводности и температуропроводности исследуемых тонких полимерных плёнок. Результаты таких расчетов в сравнении с литературными приведены в таблице 9.

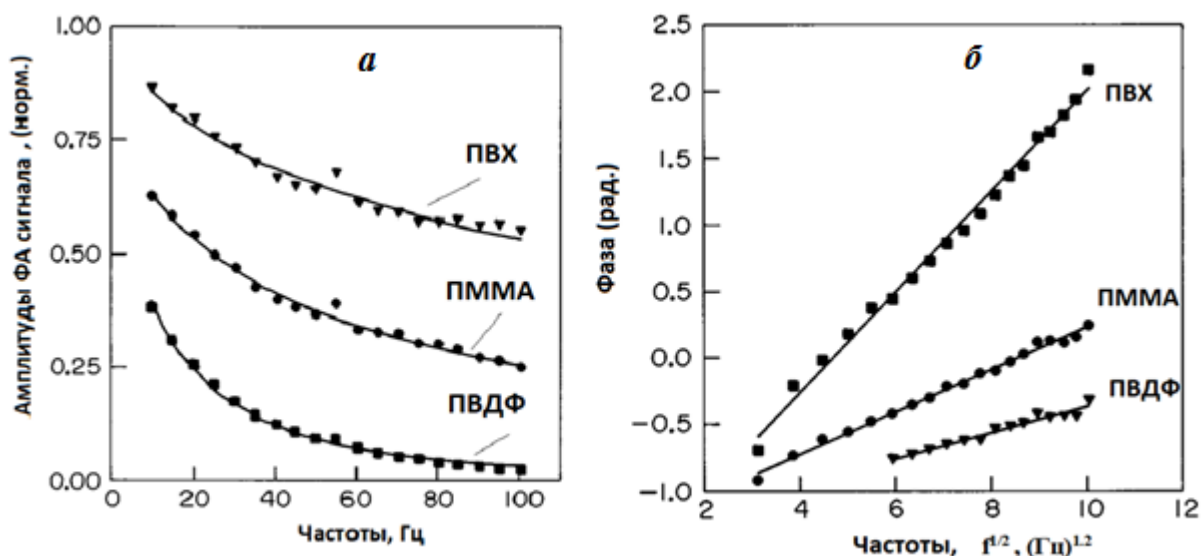


Рис. 3.41. ФА экспериментальные (точки) и теоретически вычисленные (линии) зависимости амплитуды (а) и фазы (б) ФА сигнала для некоторых прозрачных полимерных образцов [98].

Таблица 3.5. Значения коэффициентов температуропроводности и теплопроводности, полученные ФА методом в сравнении с литературными [98].

Полимерный материал	$\chi_{\text{ФА}}$ , (м <sup>2</sup> /сек.)	$\chi_{\text{лит}}$ , (м <sup>2</sup> /сек.)	$k_{\text{ФА}}$ , (Вт/мК)	$k_{\text{лит}}$ (Вт/мК)
ПВДФ	5,5	5,4	0,10	0,13
ПММА	11,1	11,1	0,25	0,193
ПВХ	5,55	5,93	0,12	0,15

Таким образом, видно, что ФА метод, как альтернативный метод может быть успешно применён для определения ряда фундаментально важных теплофизических свойств исследованных образцов.

Фотоакустический сигнал (ФАС) содержит информацию о спектре поглощения образца и о глубине поверхностного слоя, которую достигает падающий световой пучок, включая слоистые среды или градиентные композитные материалы. ФАС нелинейно зависит от коэффициента поглощения  $\alpha$  в окрестности экстремально больших и малых величин  $\alpha$ .

Имеется некий пороговый сигнал, выше которого ФАС линейно зависит от  $\alpha$ . Полное насыщение наступает тогда, когда  $\alpha$  достигает величины  $\alpha f$ , т.е. когда ФАС не увеличивается с увеличением поглощения [121].

Методы фотоакустической спектроскопии все шире начинают проникать в практику исследовательских лабораторий. Наиболее перспективными для исследования ФА методом отмечаются многослойные системы и объекты с градиентным поверхностным слоем, к которым относятся многие композитные материалы, в том числе и на полимерной основе. Это связано с тем, что, изменяя частоту модуляции сигнала можно получать отклик с разных глубин образца. Пример такого применения метода фотоакустической спектроскопии приведён на рис. 3. 17 [121].

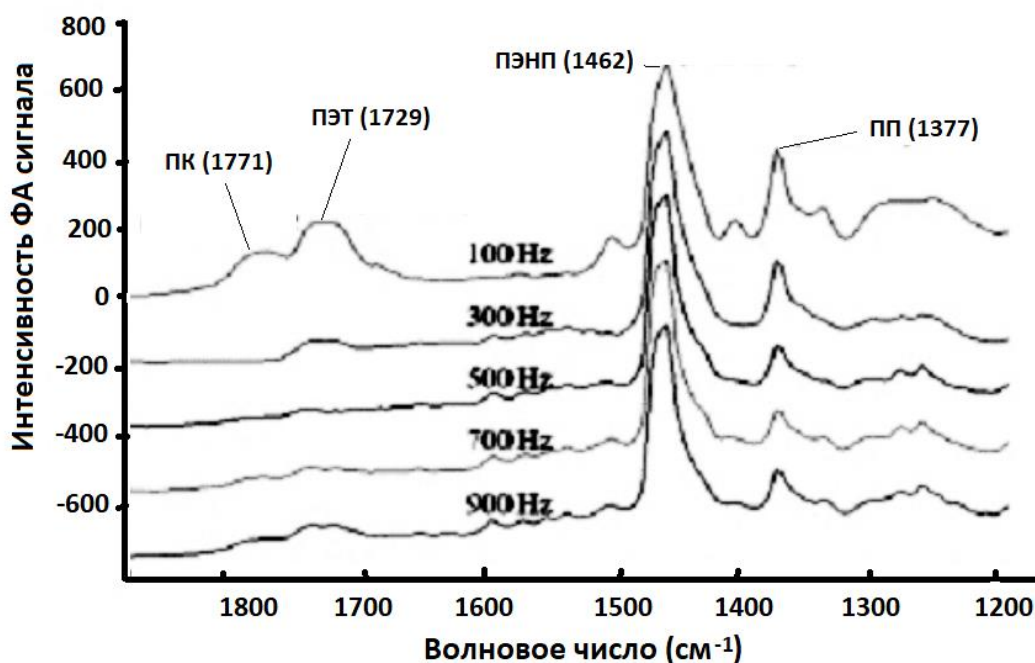


Рис. 3.42. Фотоакустический спектр четырехслойной пленки, состоящей из 10 мкм слоя ПЭНП, 10 мкм слоя ПП, 6 мкм слоя полиэтилентерефталата (ПЭТФ) на подложке из поликарбоната (ПК) [121].

Для рассматриваемых образцов углеродсодержащих нанокompозитных полимерных плёнок сильно меняются соотношения (комбинация) между ФА параметрами  $l_s$ ,  $\mu_s$  и  $\mu_\beta$ , при переходе от одного образца к другому (см. таблицу 9). Поэтому усложняются вычислительные процессы и выбор

оптимального частного случая, согласно теории РГ, в силу изменчивости оптических и теплофизических характеристик образцов плёнок УНКПМ (т.е. при переходе от одного образца к другому). В связи с этим было целесообразно проведение компьютерного моделирования ФА процессов, которому посвящен следующий раздел диссертационной работы.

### **3.11.2. Разработка компьютерной программы для моделирования ФА процессов**

С целью оптимизации ФА экспериментов при выборе конкретного частного случая (т.е. выборе образца УНКПМ), нами были разработаны моделирующие компьютерные программы для проведения численных расчетов и выбора соответствующего вида выражения из выше рассмотренных частных случаев. Таким образом, разработанная компьютерная программа, позволяла более оперативно решать громоздкие теоретические расчеты и оптимизировать ФА эксперименты.

Компьютерная программа «Фотоакустика» разработана на базе современного языка объектно-ориентированного программирования высокого уровня Borland Delphi. Алгоритм разработанной программы «Фотоакустика» основывается на вышеупомянутой РГ-теории, где на базе сравнительных анализов между комбинацией ФА величин:  $l_s$  и  $\mu_\beta$  с одной стороны, и  $(l_s, \mu_s)$  и  $(\mu_s, \mu_\beta)$  с другой, подбираются необходимые выражения для дальнейших численных расчетов из шести вышеупомянутых частных случаев в РГ-теории, для каждого конкретного исследуемого образца УНКПМ плёнок. При разработке алгоритма программы, учёте в совокупности всех шести частных случаев, приводят к тому, что возникает необходимость разделения характеристик ФА сигнала на шесть возможных математических моделей. Таким образом, при вводе необходимых данных в указанных окнах интерфейс программы, производятся численные расчеты и построения соответствующих графических зависимостей.

В целом, разработанная моделирующая Программа в диалоговом режиме дает возможность пользователю непосредственно участвовать в процессе численного эксперимента, сборке виртуального ФА- го эксперимента, выборе соответствующих параметров расчета (по заданным параметрам) и проведения соответствующих численных расчетов зависимости величины амплитуды ФА сигнала от интенсивности оптического излучения и её частоты модуляции. Разработанная программа позволяет также (в следующей части окна), построить графические формы этих зависимостей. Программа состоит из трех основных блоков: первый блок «ФА - эксперимент», второй блок «Численные расчеты» и третий блок «Помощь» (рис. 3.43).

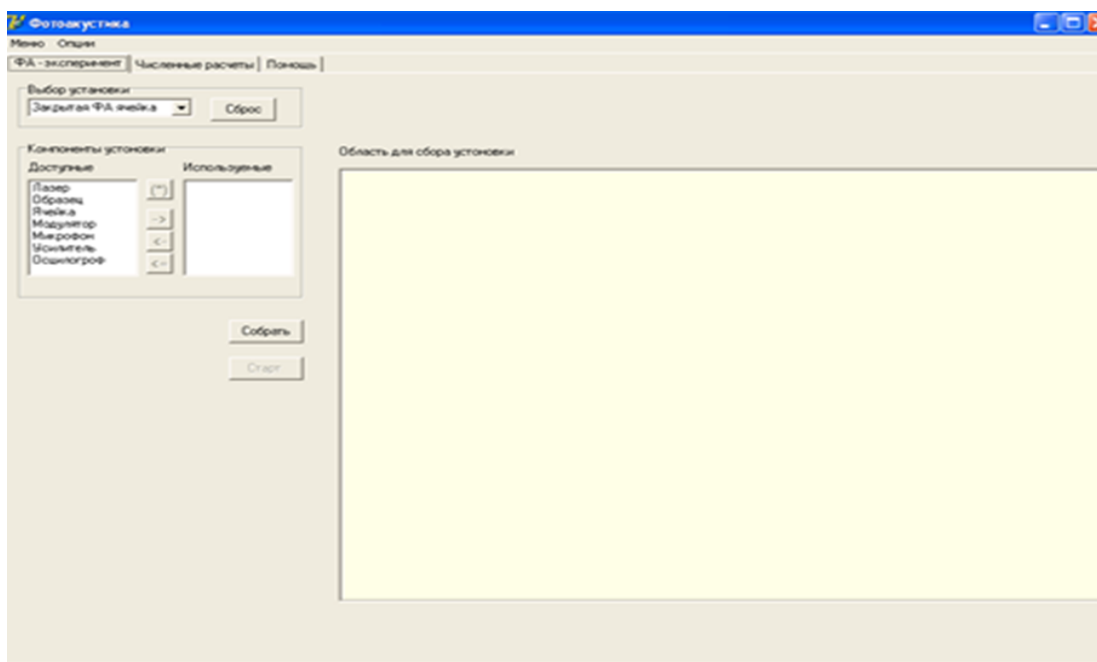


Рис. 3.43. Интерфейс разработанная моделирующая программа «Фотоакустика».

Первый блок программы представляет собой модель ФА экспериментальной установки, где содержатся необходимые виртуальные компоненты, аналогичные реальным компонентам ФА - экспериментальной установки. Выбрав соответствующие компоненты можно собирать модель ФА экспериментальной установки с необходимыми параметрами (рис. 3.44). Как видно, параметры лазерного излучения и частоты модуляции

(регуляторами уровня) регулируются. Остальные параметры исследуемого образца (коэффициент оптического поглощения, температуропроводность, толщина образца и др.) задаются заранее в левой части диалогового окна. Далее, в зависимости от соотношения между ФА параметром и частотой модуляции оптического излучения, программа определяет к какому из шести частных случаев РГ - теории относится формируемый ФА сигнал.

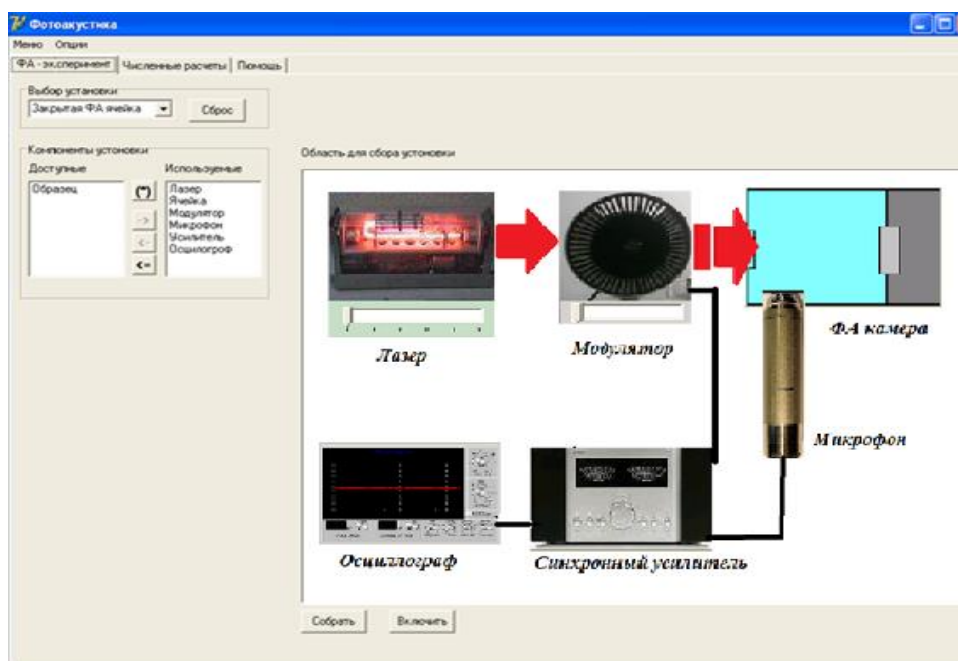


Рис. 3.44. Вид окна первого блока программы виртуальный «ФА - эксперимент».

При изменении мощности излучения лазера, регулятором уровня, можно получить графическую зависимость амплитуда ФА сигнала от мощности излучения, которая будет линейно возрастать. Как правило, программа разработана на базе линейной теории ФА эффекта, т.е. РГ - теории и на нелинейные ФА процессы не реагирует, хотя в реальных ФА экспериментах они могут проявляться и при умеренных мощностях оптического излучения, особенно для некоторых сильнопоглощающих образцов. Также можно регулировать и частоту модуляции лазерного излучения, получить характерную для данного исследуемого образца частотную зависимость амплитуды ФА сигнала. Все эти изменения можно наблюдать на экране



осциллографа, который находится рядом, на следующем окне программы (рис. 3.45).

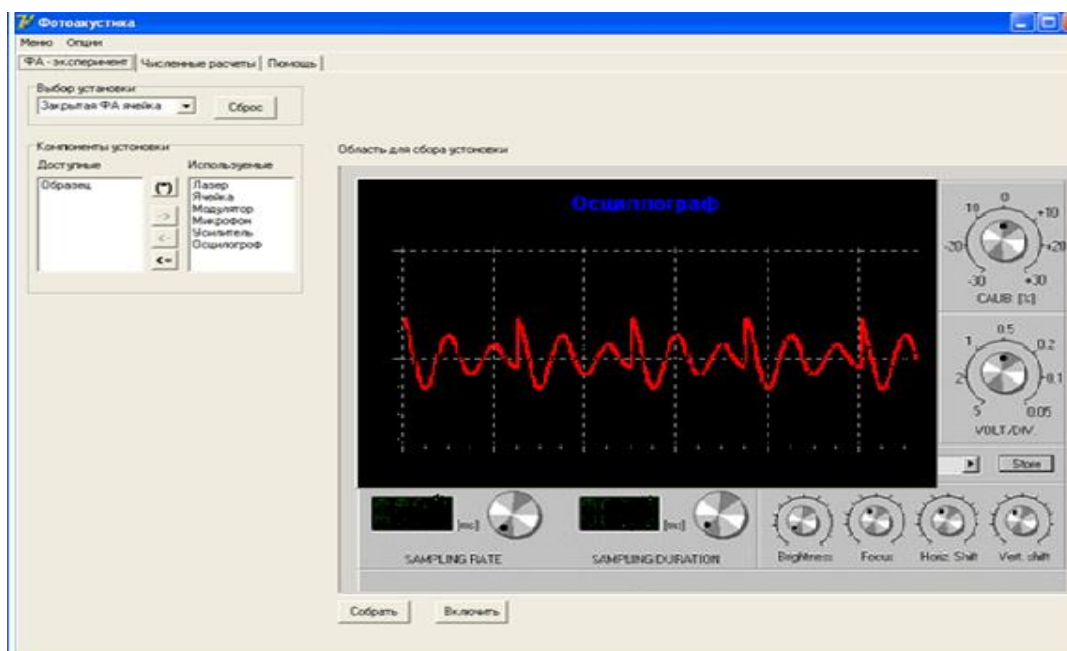


Рис. 3.45. Интерфейс окна программы «Осциллограф».

Второй блок разработанной программы называется «Численные расчеты» (рис. 3.46) и состоит из двух частей.

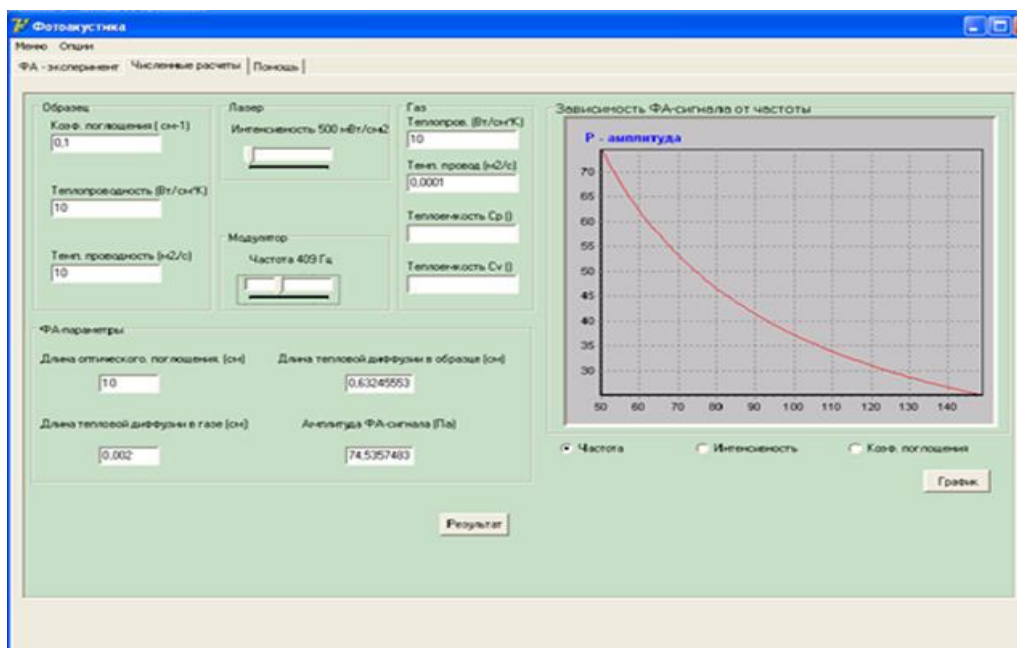


Рис. 3.46. Интерфейс второго блока программы «Численные расчеты».

В первой части диалогового окна (слева) необходимо задавать все исходные расчётные параметры, входящие в формулы для шести частных случаев, в соответствии с РГ - теорией, т.е характеристики исследуемого

образца, ФА камеры (буферного газа и подложки, а также параметры источника оптического (лазерного) излучения, т.е. её мощность (интенсивность) и частоту модуляции луча (прерывателя). Здесь программа в зависимости от вводимых значений данных параметров, автоматически выбирает нужный вариант частного случая, в соответствии с теорией РГ производит соответствующие требуемые численные расчеты величин амплитуды, частоты или фазы ФА сигнала. Во второй части данного диалогового окна (рис. 3.46, справа) программа отображает требуемые графические зависимости параметров ФА сигнала от частоты, интенсивности и коэффициента поглощения.

В третьем блоке программы «Помощь» содержится информация о программе, её назначении и инструкцию по применению.

Таким образом, разработанная моделирующая программа «Фотоакустика», позволяет провести численный ФА эксперимент, визуализировать сборку и проведения виртуальных ФА экспериментов, а также оптимизировать проведения реальных ФА экспериментов. Особенности разработки программы «Фотоакустика» заключается в её гибкости, оперативности проведения сложных ФА расчетов (в рамках линейной теории ФА спектроскопии), избирательность объектов исследования, наглядный интерфейс, простота и многофункциональность.

Программа также позволяет достаточно быстро комбинировать между ФА параметрами (толщина образцов  $l_s$ , длина тепловой диффузии  $\mu_s = (2a_s / \omega)^{1/2}$  и длина оптического поглощения  $\mu_\beta = 1 / \beta$ ), выбрать необходимые соотношения и провести численные и графические расчеты и таким образом упрощать громоздкие вычисления ФА процессов.

Применение разработанной программы «Фотоакустика» при ФА исследованиях рассматриваемых углеродсодержащих нанокompозитных полимерных плёнок на основе ПЭНП и ПММА, безусловно, позволяет более оперативно решать поставленные задачи и достичь желаемых результатов.

## ВЫВОДЫ

1. Методами АСМ, бриллюэновской спектроскопии и дилатометрии исследовано влияние наночастиц фуллерена  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  и нанотрубок МУНТ на морфологию поверхности, смещения частот пиков рассеяния и теплофизические свойства ПММА и ПЭНП. Показано, что морфология поверхности ПММА и ПЭНП меняются сложным образом в зависимости от типа нанонаполнителей и их концентрации; структура поверхности композитов ПММА+МУНТ более неравномерна по сравнению с композитами ПММА+ $C_{60}$ .

2. Установлено, что значение бриллюэновских частот пиков рассеяния для композитов на основании ПММА и ПЭНП при изменении концентрации наполнителей (МУНТ,  $C_{60}$  и  $C_{70}$ ) смещаются в область низких частот, причем характер кривых зависит от природы полимера типа наночастиц и их концентрации.

3. Методом дилатометрии исследовано влияние фуллерена  $C_{60}$  на теплофизические свойства ПЭНП и ПММА. Показано, что температуропроводность наноуглеродсодержащих композитов линейно уменьшается как с ростом температуры, так и с ростом концентрации. Предложен механизм уменьшения температуропроводности при внедрении малых добавок  $C_{60}$ , связанный с рассеянием фононов на кристаллитах, наночастицах, микропорах и пустотах.

4. Исследованы спектры поглощения композитов ПММА, ПЭНП и ПС с разными концентрациями наноуглеродов  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  и МУНТ в области длин волн 200-800 нм. Выявлено, что оптические спектры поглощения нанокомпозитов на основе указанных полимерных матриц меняются в зависимости от вида наночастиц и их концентрации, проявляющиеся в изменении интенсивности, появлении новых полос и сдвигу их краев.

5. По спектру поглощения для прямых разрешённых переходов ( $E_F \geq E_g$ ), определена энергия ширины запрещённой зоны  $E_g$  исследуемых образцов ПС. Значение ширины запрещенной зоны уменьшается с увеличением

концентрации  $C_{60}$  (от 4,2 эВ, для чистого ПС до 2,5 эВ для композита ПС+10%  $C_{60}$ ).

6. Методом линейной лазерной ФА спектроскопии с микрофонной схемой регистрации, проведен необходимый теоретический анализ и расчёт для определения фундаментальных теплофизические и оптических свойств плёнок УНКПМ; получено расчетное выражение для величины комплексной амплитуды ФА сигнала и характеры её частотной зависимости для различных частных случаев.

7. В рамках классической линейной теории ФА спектроскопии с микрофонной схемой регистрации, на базе теории Розенцвейга-Герша (РГ-теория) получено теоретическое выражение для углеродных нанокompозитных прозрачных и полупрозрачных пленок. Получены расчетные выражения амплитуды ФА для оптически толстых и оптически тонких подложек.

8. Разработана моделирующая программа «Фотоакустика» на базе языка высокого уровня Borland Delphi, на основе РГ-теории, которая позволяет произвести численный ФА эксперимент и оперативно решать задачи по исследованию фотоакустических свойств НУКМП.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кербер, М.Л. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология (6-е, исправленное и дополненное) / М.Л. Кербер и другие // М: ЦОП “Профессия”, 2023. - С.712
2. Шевченко, В.Г. Основы физики полимерных композиционных материалов: учебное пособие / В.Г. Шевченко // М.: МГУ, 2010. -99 с.
3. Díez-Pascual, A.M. Carbon-based polymer nanocomposites for high-performance applications / Ana Maria, Díez-Pascual // Polymer, 2020. -V.12. - P. 872.
4. Трефилов, В.И. Фуллерены основа материалов будущего / В.И. Трефилов, Д.В. Щур и др.// АДФУ-Украина, Киев, 2001. - С.148
5. Neethu, J. Polymer-Carbon nanocomposite: Synthesis, optical and biocidal properties / J. Neethu, A.M. Aleena, C. D. Elcey et. al. // Chemistry, -2023. -V. 5. - P. 1-3. [doi.org/10.1016/j.rechem.2023.100826].
6. Шашок, Ж. С. Применение углеродных наноматериалов в полимерных композициях / Ж.С. Шашок, и др. // Прокопчук. - Минск: БГТУ, 2014. - 232 с.
7. Mohammad, M. Polymer Nanocomposites Containing Carbon Nanotubes / M. Mohammad, I.W. Karen // Macromolecules, 2006. - V. 39. - P. 5194-5205.
8. Thostenson, E.T. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: A review. Compos / E.T. Thostenson, Z. Ren, T.-W. Chou // Sci. Technol, 2001. -V.61. -P.18-99.
9. Zhang, H. The structure and properties of polyacrylonitrile nascent composite fibers with grafted multi walled carbon nanotubes prepared by wet spinning method / H. Zhang, L. Quan, A. Gao, Y. Tong, F. Shi, L. Xu // Polymer, 2019. - V.11. - P.422 - 912.
10. Бондалетова, Л.И. Полимерные композиционные материалы (часть 1), учебное пособие/ Л.И. Бондалетова // Томск: ТПУ, 2013. – С.118.
11. Sabu, Th. Spectroscopy of Polymer Nanocomposites / Th. Sabu, R. Didier, P. Deepalekshmi // 1st Edition, William Andrew, 2016. -P. 484 [https://doi.org/10.1016/C2014-0-03751-3].

12. Liliane, B. Spectroscopic Techniques for the Characterization of Polymer Nanocomposites / Liliane Bokobza// Review. Polymers, 2018. –V.10(1), 7. –P. 21. [doi: 10.3390/polym10010007].
13. Баженов, С.Л. Полимерные композиционные материалы. –/ С.Л. Баженов // Долгопрудный: Интеллект, 2010. -352 с.
14. Баурова, Н.И. Применение полимерных композиционных материалов при производстве и ремонте машин: учебное пособие, / Н.И. Баурова, В.А. Зорин // М.: МАДИ, 2016. – 264 с.
15. Ней, Зо Лин Технологические и эксплуатационные свойства наномодифицированного полиэтилена /Ней Зо Лин// Диссер. на соискание ученой степени кандидата технических наук. Москва, 2017. - С.163
16. Karami, P. Polymer/nanodiamond composites - a comprehensive review from synthesis and fabrication to properties and applications / P. Karami, S.S. Khasraghi, M. Hashemi, S. Rabiei, A. Shojaei // Adv. Colloid Interface Sci. Elsevier B.V., 2019. -V. 269. -P. 122-151.
17. Kazi, Al I. Enhancement of electrical and thermal conductivity of polypropylene by grapheme nanoplatelets / Al K. Imran, J. Lou, K.N. Shivakumar // J. Appl. Polym. Sci., 2018. -V.135. №9. -P. 1-11.
18. Еренков, О. Ю. Инновационные технологии полимерных композиционных материалов / О. Ю. Еренков, С.А. Ковальчук // Хабаровск: Тихоокеан. гос. ун-т., 2016. - С. 187
19. Pradhan, N. R. Thermal conductivity of nanowires, nanotubes and polymer-nanotube composites // N. R. Pradhan // PhD Thesis, Worcester Polytechnic Institute Department of Physics, 2010. -P. 223.
20. Козлов, Г.В. Сравнительный анализ эффективности углеродных нанотрубок графена в армировании полимерных нанокомпозитов / Г.В. Козлов, И.В. Долбин // Физика твёрдого тела, 2020. -Т. 62. -В. 8. -С. 1240-43
21. Siva, Y. Carbon Nanotubes - Polymer Nanocomposites /Siva Yellampalli// SRM University, India, 2011. -P. 412

22. Лебедев, О.В. Структура и свойства полимерных композитных материалов с различными вариантами пространственной сегрегации наноразмерного электропроводящего углеродного наполнителя / О.В. Лебедев, // Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук г. Москва, 2020. –С.231.
23. Дьячков, П. Н. Углеродные нанотрубки: строения, свойства, применения / П. Н. Дьячков // Бином, 2006. –С.293.
24. Duarte-Ruiz, A. Synthesis and characterization of C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> acetylacetone monoadducts and study of their photochemical properties for potential application in solar cells / A. Duarte-Ruiz, H. Iuele, S. A. Torres-Cortés et. all. // Revista Colombiana de Química, 2021. -V. 50. No. 1, -P. 85-104.
25. Shannon, B. E. Fullerenes: Chemistry, Natural Sources and Technological Applications / B.E. Shannon // Nova Publisher, 2014. -P. 332.
26. Сидоров, Л.Н. Фуллерены / Л.Н. Сидоров, М.А. Юровская, А.Я. Борщевский и др. // М: Экзамен, 2005. -С 688.
27. Атиф, Т.М. Влияние гамма-облучения на структуру, теплофизические и механические свойства наноуглеродсодержащих полимеров / Т.М. Атиф // Диссер на соиск. к.ф.-м.н., Душанбе, 2012. -С.146.
28. Рашидов, Дж. Деформационное и термическое поведение элементов структуры полимерных нанокомпозитов / Дж. Рашидов // Диссертация доктора физико-математических наук: Душанбе, 2016. -С. 252.
29. Акназарова, Ш.И. Влияние наноуглеродных частиц на структуру, механические и теплофизические свойства полимеров / Ш.И. Акназарова // Диссер. на соиск. к.ф.-м.н., Душанбе, 2015. -С.148.
30. Аловиддинов, А.Д. Исследование структуры механических и электрофизических свойств природных волокон, модифицированных наноразмерными частицами / А.Д. Аловиддинов // Диссер. на соиск.. к.ф.-м.н., Душанбе, 2015. –С.135.
31. Шаимов, Э.Д. Структура, механические и электрические свойства фуллеренсодержащих пленок полиметилметакрилата, полученных из общих

- растворов в ароматических растворителях / Э.Д. Шаимов // Диссер на соиск. к.ф.-м.н., Душанбе, 2017. –С.129.
32. Содиков, Ф.Х. Структура и физические свойства растворов фуллеренов и фуллереннаполненных полимерных матриц / Ф.Х. Содиков // Диссер на соиск. к.ф.-м.н., Душанбе, 2017. -С.153.
33. Туйчиев, Л. Структурно-морфологические, механические и тепловые исследования полимерных нанокомпозитов / Л. Туйчиев // Диссер на соиск. к.ф.-м.н., Душанбе 2017. -С.150.
34. Туйчиев, Ш. Влияние добавок фуллерена  $C_{60}$  на механические свойства пленок из полиэтилена низкой плотности / Ш. Туйчиев, С.Х. Табаров, Дж. Рашидов // Письма в ЖТФ, 2008.- Т. 34.- В. 2. -С. 28-31.
35. Салихов, Т.Х. Влияние добавок фуллерена  $C_{60}$  на теплопроводность пленок из полиметилметакрилата / Т.Х. Салихов, С.Х. Табаров, Д. Рашидов и др. // Письма в ЖТФ, 2009.- Т. 35.- В. 21. -С. 75-78.
36. Туйчиев, Ш. Влияния малых добавок многослойных углеродных нанотрубок на структуру и физические свойства полимеров / Ш. Туйчиев, Б.М. Гинзбург, Д.Рашидов // ДАН РТ, 2010.- Т. 53.- №8. -С.627-632.
37. Гинзбург, Б.М. Влияние многостенных углеродных нанотрубок на деформационные кривые при растяжении полимерных аморфно-кристаллических термопластов / Б.М. Гинзбург, Ш. Туйчиев, Д. Рашидов // ПЖТФ, Т. 36.- В. 17. -С. 54-60.
38. Бадамшина, Э.Р. Модификация свойств полимеров путём допирования фуллеренов  $C_{60}$  / Э.Р. Бадамшина, М.П. Гафурова// Высокомоллек. соедин., 2008.-Т. Б50. - №8. – С-1572-1584.
39. Салихов, Т.Х. Влияние добавок фуллерена  $C_{60}$  на теплопроводность пленок из полиэтилена низкой плотности / Т.Х. Салихов, С.Х. Табаров, Д. Рашидов и др.// Журнал технической физики, 2011.- Т. 81. -С. 141-143.
40. Юмагулова, Р.Х. О радикальной сополимеризации аллилметакрилата в присутствии фуллерена  $C_{60}$  / Р.Х. Юмагулова, Ю.Н. Биглова, С.В. Колесов и др.// Доклады РАН, 2006. -Т.408. - С. 625-628.



41. Гинзбург, Б.М. Влияние фуллерена C<sub>60</sub> на структуру и механические свойства тонких пленок из полиметилметакрилата и других карбоцепных полимеров винилового ряда / Б.М. Гинзбург, Ш. Туйчиев, Д. Рашидов С.Х. Табаров, и др.// Технологический аспект. Высокомолек. соед., 2012. -Т.А54. - №8. -С.1283-1296.
42. Туйчиев, Ш. Исследование влияние фуллерена C<sub>60</sub> на структуру и свойства полиэтилена / Ш. Туйчиев, Д. Рашидов, С. Табаров, Л. Туйчиев, Ш. Акназарова, Т. Бобоев, Ф. Содиков // Доклады АН Республики Таджикистан, 2012. -Т.55. -№2. -С.150-155.
43. Юмагулова, Р.Х. Фуллерен C<sub>60</sub> в реакции сополимеризации аллила с метилметакрилатом / Р.Х. Юмагулова, Ю.Н. Биглова, С.И. Кузнецов// Высокомолек. соед., 2008. - Т.А 50. - №3. – С.418-423.
44. Диканова, Н.С., Мацеевик А.В. Коврига О.В. Исследование предельных механических свойств нанокompозитов на основе ПЭНД. Пластические массы, 2016. -№11-12. -С. 33-36.
45. Туйчиев, Ш. Исследование влияния фуллерена C<sub>70</sub> на структуру, механические и тепловые свойства полимеров / Ш. Туйчиев, Д. Рашидов, С.Х. Табаров, Л. Туйчиев, Ф.Х. Содиков // Доклады АН Республики Таджикистан, 2013. -Т.56. -№11. -С.903-906.
46. Абдуллаев, Х.М. Влияние фуллерена C<sub>60</sub> на электропроводность плёнок полиметилметакрилата, сформованных из общих растворов в ароматических растворителях / Х.М. Абдуллаев, Э.Д. Шаимов, Р.Т. Кадыров // ДАН РТ, 2016. -Т.59. -№6. -С. 223-228.
47. Jinsong, Leng. Multifunctional Polymer Nanocomposites / Jinsong Leng., Alan Kin-tak Lau// CRC Press, 2017. -P. 466.
48. Липин, В.А Нанотехнологии в химической технологии производства полимеров: учебное пособие / В.А. Липин // ВШТЭ СПбГУПТД- СПб., 2020. –С. 72.

49. Верхованцев, В. В. Наноматериалы в технологии лакокрасочных покрытий / В. В. Верхованцев // Лакокрасочные материалы их прим., 2004. - №10. - С. 20-23.
50. Николайчик, А. В. Новые лакокрасочные материалы, содержащие наноуглеродные частицы / А. В. Николайчик // Наноструктурные материалы – 2008: Беларусь – Россия – Украина (Нано – 2008): Междунар. науч. конф., – Минск, 2008. -С. 415.
51. Sumio, Iijima. Helical microtubules of graphite carbon / Sumio Iijima // Nature. 354 (1991). -С.56-59.
52. [http://carbon.phys.msu.ru/publications/1952\\_radushkevichlukyanovich.pdf](http://carbon.phys.msu.ru/publications/1952_radushkevichlukyanovich.pdf).
53. Известия АН СССР, Металлы. №3 (1982). -С.12-17.
54. Карпов, Д.А. Наноматериалы / Д.А. Карпов, В.Н. Литуновский // Обзор. СПб.: ФГУП “НИИЭФА им. Д.В. Ефремова”, 2007. -С. 82.
55. Пипипенко, В.А. Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах / В.А. Пипипенко, Н.А. Поклонский // Сб. тез. докл. -Мн.: УП «Технопринт», 2002. -С. 224.
56. Geoffroy, A. Single Covalent Bonding Structure in Fullerenes, Carbon Nanotubes and Closed Nanotubes / A. Geoffroy, A. Marine // Open Journal of Physical Chemistry, 2020. -V.10. -P.183-195.
57. Соколов, В.И. Фуллерены – новые аллотропные формы углерода: структура, электронные строение и химические свойства / В.И. Соколов, И.В. Станкевич // Успехи химии, 1993. -Т.62. -№5. -С. 455 -473.
58. Peter, W. Stephens. Physics and Chemistry of Fullerenes, SUNY, Stony Brook / Peter W Stephens // 1993. -P.256
59. Karl, M. F. Chemistry, Physics, and Technology / M. K Karl., S. R. Rodney // Wiley, University of Houston, Texas. 2000. -P. 992.
60. Dresselhaus, M.S. Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes / M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund // Elsevier, 1996. -P. 965.

61. Коваленко, В.И. Структура и стабильность высших фуллеренов / Коваленко В.И., Хаматгалымов А.Р. // М.: Казанский научный центр РАН, 2019. -С.2012.
62. Пенькова, А.В. Производные фуллерена как нанодобавки для полимерных композитов / А.В. Пенькова, S.F.A. Asquahb, Л.Б. Пиотровский и др. // Успехи химии, 2017. -Т.86. -№6. -С. 530–566.
63. Троцкий, Б.Б. Температурные и концентрационные пределы для фуллеренов C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub> как ингибиторов деструкции полимеров / Б.Б. Троцкий, Л.В. Хохлова, А.Н. Конев и др. // Высокомолекулярные соединения, серия А, 2004. -Т.46, -№9, -С. 1541-1548.
64. Ушаков, Н.М. Спектральные оптические свойства полимерных композитных наноматериалов на основе углеродных нанотрубок в матрице полиэтилена высокой плотности / Н.М. Ушаков, М.Ю. Васильков, В.Р. Шатурный и др.// Оптика и спектроскопия, 2018. -Т.125. -В.5. -С. 641-646.
65. Andre, L. Photoacoustic measurement of thermal properties of a thin polyester film / L. Andre, P. Patrick // Appl. Phys. Lett., 1984. -V.45. -P. 953-954.
66. Barros, W.L. Photoacoustic procedure for measuring thermal parameters of transparent solid / W.L. Barros // Appl. Phys. Lett., 1995. -V.67. -P.3892 -3894.
67. Madhusoodanan, K.N. Photoacoustic measurements of the thermal conductivity of some bulk polymer samples / K.N. Madhusoodanan, R. Mini et. al.// Journal of Applied Physics. 1987. -V.62. -P. 1162-1166.
68. Lim, M.Y. Photoacoustic Measurement of Thermal Diffusivity of Polypyrrole Conducting Polymer Composite Films / M.Y. Lim, W. Mahmood, A. Kassim // American Journal of Applied Sciences, 2009. -V.6 (2), -P. 313-316.
69. Gang, G.U. Photoacoustic spectroscopy measurements of C<sub>60</sub> Thin film / G.U. Gang, W. Zang, H. Zeng et. al.// Chine Phys. Lett.,1994. -V.11 (2). -P. 102-104.
70. Yoshiaki, T. Thermal diffusivities of commercial transparent polymer films measured using laser induced thermal wave / T. Yoshiaki, K. Hiroyuki, I. Yukihiro et.al // (The Acoustical Society of Japan). Acoust. Sci. & Tech., 2010. -V. 31. - No.4. -P. 288 -292.

71. Valcarcel, J.P.M. Determination of the thermophysical properties of polymers (PET) using photoacoustic spectroscopy / J.P.M. Valcarcel, J.A. Palacios, J.J. Alvarado-Gil // *Journal of Materials Science*, 1999. -V.34. -P. 2113-2119.
72. Martínez-Torres, P. Photoacoustic monitoring of thermal wave interference effects during the formation of polymeric thin films from solutions / P. Martínez-Torres, J.J. Alvarado-Gil // *Appl. Phys. A*, 2011. -V.105. - P. 975–986.
73. Bonno, B. Determination of Polyethylene Thermal Parameters from Photopyroelectric and Photoacoustic Techniques / B. Bonno, J.L. Laporte, R.D. Tascon // *Instrumentation Science and Technology*, 2005. -V.33. -P.151–160.
74. Mykola, I. Application of the photoacoustic approach in the characterization of nanostructured materials / I. Mykola, M. Gauhar, L. Pavlo, et. all. // *Nanomaterials*, 2022. -V.12.- 708. -P. 1-30.
75. Kaushal, K. Photoacoustic Spectroscopy and Its Applications in Characterization of Nanomaterials / K. Kaushal, K.S. Aditya, C.P. Avinash // *Nanomaterials: Processing and Characterization with Lasers*, First Edition. 2012. - P. 621 - 649.
76. Herrmann, K. Photoacoustic thermal characterization of low thermal diffusivity thin films / K. Herrmann, N.W. Pech-May, M. Retsch // *Photoacoustics*, 2021. -V. 22. - P. 100246.
77. Richard, A.P. Fourier Transform Photoacoustic Spectroscopy of Polymers *Applied Spectroscopy Reviews* / A.P. Richard, M.D. Rebecca, R.O. Carter // 1994. -V. 29 (2). - P.171-231.
78. Rudtsch, S. Intercomparison of Measurements of the Thermophysical Properties of Polymethyl Methacrylate / S. Rudtsch, U. Hammerschmidt // *International Journal of Thermophysics*, 2004. -V. 25. -No. 5. - P. 1475 - 1482.
79. Wilson, N.S. Thermal diffusivity of polymers by the laser flash technique / N.S. Wilson, M. Paul, W. Andrew // *Polymer Testing*, 2005. -V. 24. -P. 628–634.
80. Tarhini, Ali. Graphene-based polymer composites with ultra-high in-plane thermal conductivity / Ali Tarhini, A.R. Tehrani, B. M. Kazan // *A comparison*

study between optothermal Ramanspectroscopy and laserflash method. *J.Appl. Polym. Sci.* 2020. -P. 1-8 (DOI: 10.1002/APP.48927).

81. Nelson, W. Study of the thermal properties of polyester composites loaded with oriented carbon nanofibers using the front-face flash method / W. Nelson, V.P. Caridad, V.F. Alejandro et al. // *Polymer Testing*, 2016. -V. 50 - P. 255-261.

82. Jasper, T. C. Diffusivity and Thermal Conductivity of Epoxy-Based Nanocomposites by the Laser Flash and Differential Scanning Calorimetry Techniques / T.C. Jasper, E. Johnson, P. Shahhermal// *Open Journal of Composite Materials*, 2013, V.3. - P. 51-62.

83. Didier, Rouxel. Brillouin spectroscopy of polymer nanocomposites / D. Rouxel, C. Thevenot, V. S. Nguyen. // 2016, Elsevier, p.362-392.

84. Maria, S. Raman and Brillouin scattering of spherical nanoparticles and their clusters *Atti Accad / S. Maria, M. Maurizio // Pelorit. Pericol. Cl. Sci. Fis. Mat. Nat.*, 2020. -V. 98. -No S1.- A5.- P.19.

85. Sabu, T. Spectroscopy of Polymer Nanocomposites. / T. Sabu, R. Didier, P. Deepalekshmi // William Andrew is an imprint of Elsevier, 2016.- 484 p.

86. Lang, Sui. Mechanical properties of layer-by-layer assembled thin film nanocomposites using brillouin light scattering / S. Lang // PhD, University of Michigan, 2011. -P.142

87. Zheling, Li. Raman Spectroscopic Studies of the Mechanics of Graphene-based Nanocomposites / Li. Zheling // The University of Manchester, PhD, 2015. -P.194

88. Mile, Ivanda. Low wavenumber Raman scattering of nanoparticles and nanocomposite materials. / Mile Ivanda, Krešimir Furić, Svetozar Musić et al.// *Journal of Raman Spectroscopy*, 2007. -V. 38. -P. 647-659.

89. Link, A. Brillouin light scattering studies of the mechanical properties of ultrathin low-k dielectric films / A. Link, R. Sooryakumar, R. S. Bandhu. // *Journal of Applied Physics*, 2006. -V.100. -P. 013507-1-6.

90. Кулакова, И.И. Методы оптической спектроскопии / И.И. Кулакова, О.А. Фёдорова, А.В. Хорошутина // М.: МГУ им. М. В. Ломоносова, 2015.- 117 с.

91. Амелина, Г.Н. Люминесцентные методы анализа актиноидных элементов

/ Г.Н. Амелина, А.Ю. Водянкин // Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008. -С. 59.

92. Миронов, В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии / В.Л. Миронов / Российская академия наук, Институт физики микроструктур. Нижний Новгород, 2004 г. - С. 110.

93. [https://www.lihyuan.com.tw/attach/undefined\\_\\_a\\_1\\_\\_32.pdf](https://www.lihyuan.com.tw/attach/undefined__a_1__32.pdf)

94. Raymond, E. Taylor. Thermal Diffusivity by the Laser Flash Technique. / Raymond E. Taylor, Jozef Gembarovic, Kosta D. Maglic // N.Y. by John Wiley, 2002, <https://doi.org/10.1002/0471266965.com102>

95. Нищев, К. Н. Измерение температуропроводности тонких металлических слоев методом лазерной вспышки / К.Н. Нищев, М.И. Новопольцев, В.И. Беглов // Physics and mathematics sciences. Physics, 2015. -V.4. -№36. -P.101-110.

96. Nihar, R. Pradhan. Thermal conductivity of nanowires, nanotubes and polymer-nanotube composites / Nihar R. Pradhan. // PhD Thesis, Worcester Polytechnic Institute Department of Physics, 2010. -P. 223

97. Jyotsna, R. Photothermal and photoacoustic investigations on certain polymers and semiconducting materials / R. Jyotsna // PhD, KOCHI-682 022, India, 2003. - P. 191

98. Barros Melo, W.L., Photoacoustic procedure for measuring thermal parameters of transparent solids / W.L. Barros Melo, R.M. Faria // Appl. Phys. Lett, 1995. -V. 67 (26). -P. 3892-3894.

99. Herrmann, K. Photoacoustic thermal characterization of low thermal diffusivity thin films / K. Herrmann, N.W. Pech-May, M. Retsch.// Photoacoustics, 2021. -V. 22. -P. 100246.

100. Leite, N. F. Photoacoustic measurement of thermal diffusivity of polymer foils / N.F. Leite, N. Celia, H. Vargas, L.C.M. Miranda // J. Appl. Phys., 1987. -V. 61. -№8. -P.3025-3027.

101. Мирзо, А. Компьютерное моделирование линейных фотоакустических процессов / А. Мирзо, Д.М. Шарифов // «Политехнический Вестник», Серия: Интеллект, инновации инвестиции», Душанбе, 2018. -№3(43). -С.4-8.
102. Рашидов, Д. Исследование температуропроводности фуллеренсодержащего полиэтилена / Д. Рашидов, А. Мирзо, Д.М. Шарифов, Т.Х. Салихов, Р. Кодиров // Матер. респуб. научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвященной «30-летию Государственной независимости Республики Таджикистан» и «20-летию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования (2020-2040 годы)», Душанбе, 2021.
103. Мирзо, А. Температуропроводность фуллеренсодержащего полиметилметакрилата / А. Мирзо, Дж. Рашидов, Т.Х. Салехов, С. Табаров, Ф.Х. Содиков, А.И. Дустов, Ш. Акназарова // Сборник статей первой международной научно-практической конференции «Перспективы развития исследований в области химии координационных соединений и аспекты их применения», посвящ. памяти проф. Баситовой С. М., 60-летию педагогической и научно-исследов. деятельности д.х.н., проф. Азизкуловой О. А., 30-31 марта, Душанбе, 2022. -С. 279-281.
104. Шарифов, Дж.М. Экспериментальная установка для исследования теплофизических свойств углеродных нанокompозитных полимерных материалов методами фотоакустической спектроскопии / Дж.М. Шарифов, Н.И. Темиркулова, А. Мирзо, Г.Е. Сагындыкова, З.К. Саттинова, Ж.Т. Оспанова, Р. Капан // Инновации в науке, Новосибирск: АНС «СибАК», 2017. -№3(64). -С.47-51.
105. Шарифов, Д.М. Особенности фотоакустических методов исследования теплофизических свойств нанокompозитных полимерных материалов / Дж.М. Шарифов, А. Мирзо, Н.И. Темиркулова, Ж.Т. Оспанова, Ш. Туйчиев, А.З. Бекешев // Журнал Вестник ЕНУ им. Л.Н. Гумилева, Астана, 2016, -№6 (115), I – часть, -С.258 -265.

106. Рашидов, Дж. Температуропроводности фуллеренсодержащего полиэтилена / Дж.М.Шарифов, Т.Х. Салихов, А. Мирзо, С. Табаров, Ф.Х. Содиков // Доклады НАНТ, 2021.- Т. 64. -№5-6. -С. 303-307.
107. Рашидов, Дж. Влияние фуллерена C60 на температуропроводность полиметилметакрилата / Дж. Рашидов, Т.Х. Салихов, А. Мирзо, Дж.М. Шарифов, С. Табаров, Ф.Х. Содиков// Доклады НАНТ, 2022 -Т. 65, -№1-2. - С.63-68.
108. Чернега, Н.В. Вынужденное рассеяние света в наноразмерных системах / Н.В. Чернега // Диссертация на соиск. учёной степени доктора физико-математических наук, Москва, 2014. -С.248.
109. Глазков, В. Н. Методы изучения структуры и колебаний кристаллов. / В. Н. Глазков // М.: МФТИ, 2015, -С. 42
110. Still, T. High Frequency Acoustics in Colloid-Based Meso- and Nanostructures by Spontaneous Brillouin Light Scattering. Basics and Brillouin Light Scattering. Chapter 2. Springer Theses, DOI: 10.1007/978-3-642-13483-8\_2, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010, -P.27
111. Lang, S. Mechanical properties of layer-by-layer assembled thin film nanocomposites using brillouin light scattering / S. Lang // PhD, University of Michigan, 2011. -P. 142.
112. Forrest, J.A. Dutcher Brillouin light scattering studies of the mechanical properties of thin freely standing polystyrene films. / J.A. Forrest, K. Dalnoki-Veress and J. R. //Physical Review E, 1998, -V.58, -№5, -P. 6109-6114.
113. Туйчиев, Ш. Результаты бриллюэновской спектроскопии полимерных нанокompозитных плёнок на основе ПММА и ПЭНП / А. Мирзо, Дж. Рашидов., Дж.М. Шарифов, С.Х. Табаров // Журнал Вестник Таджикского национального университета, серия естественных наук Душанбе, 2021. -№2, - С.67-69.
114. Мирзо, А. Исследование спектров поглощения углеродсодержащих нанокompозитных полимерных плёнок на основе полиметилметакрилата / М.



Авази // Журнал Вестник Дангаринского государственного университета, Дангара, 2024. -№2(28), -С.66-78.

115. Sharifov, J.M. The Study of Composite Materials Properties Based on Polymers and Nano-Additives from Industrial Wastes from Kazakhstan / J.M. Sharifov, R. Niyazbekova, Avazi Mirzo, L.Shansharova, M.Serekpayeva, S.Aldabergenova, A.Ibzhanova, R.Machnik, M.Bembenek. //Materials 2024. -V. 17(12), -No. 2959. -P.1-26. <https://doi.org/10.3390/ma17122959>

116. Yutaka, A. A novel optical oxygen sensing system based on triplet–triplet reflectance of fullerene C60-polystyrene film by time-resolved spectroscopy using diffuse reflectance laser flash photolysis Analyst, / A. Yutaka, A. Keisuke, O. Ichiro // 2000, -V.125, -P.523–526.

117. Tauc, J. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium / J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu. // Phys. stat. sol. 15, 1966, -P. 627 -637.

118. Mansour, A. F. International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials: optical properties of Fullerene/PMMA. / A.F. Mansour // 2005. -V. 54, Issue 3, -P.227-235.

119. Shujahadeen, B. A. Effect of carbon nano-dots (CNDs) on structural and optical properties of PMMA polymer composite. / B.A. Shujahadeen, Gh. A. Omed, M.A. Brza, et. al. // Results in Physics, 2019. -V. 15, 102776, -P.1-11.

120. Rosencwaig, A. Theory of the photoacoustic effect with solids. / A. Rosencwaig, A. Gersho // J. Appl. Phys. 1976. -V. 47, -№ 1, -P. 64-69.

121. Золотарев, В.М. Современные методы исследования оптических материалов. / В.М. Золотарев, Н.В. Никоноров, А.И. Игнатьев // Учеб пособие, часть 1. Санкт-Петербург, 2013, ИТМО, - С.269

## СПИСОК НАУЧНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ УЧЁНОЙ СТЕПЕНИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в научных журналах, рекомендованных ВАК при  
Президенте Республики Таджикистан

[1-А]. Мирзо, А. Особенности фотоакустических методов исследования теплофизических свойств нанокompозитных полимерных материалов / Д.М.Шарифов, А. Мирзо, Н.И Темиркулова, Ж.Т. Оспанова, Ш. Туйчиев, А.З. Бекешев // Журнал «Вестник ЕНУ им. Л.Н. Гумилева», Астана, 2016. - №6 (115). I – часть. -С.258 -265;

[2-А]. Мирзо, А. Компьютерное моделирование линейных фотоакустических процессов / А Мирзо, Д.М. Шарифов //Политехнический вестник, серия: Инженерные исследования», 2018. -С.4-8;

[3-А]. Mirzo, A. Laser photoacoustics method for determination of the coefficients of thermal conductivity and thermal diffusivity of materials / G.T. Merzadinova, K.E. Sakipov, D.M. Sharifov, A. Mirzo, A.Z. Bekeshev //, *Eurasian physical technical journal, Karaganda State University, Kazakhstan*, 2019. -V.16. -No.1(31). - P.83-88. (*Scopus*);

[4-А]. Мирзо, А. Результаты бриллюэновской спектроскопии полимерных нанокompозитных плёнок на основе ПММА и ПЭНП / Ш. Туйчиев, А. Мирзо, Д. Рашидов., Д.М. Шарифов, С.Х. Табаров // Вестник Таджикского национального университета», серия естест.наук, 2021. -№2. -С.67-69;

[5-А]. Мирзо, А. Температуропроводность фуллеренсодержащего полиэтилена / А. Мирзо, Дж Рашидов. Д.М. Шарифов, Т.Х. Салихов, С. Табаров, Ф.Х. Содиков // Доклады национальной академии наук Таджикистана», 2021. -Т. 64. -№5-6. -С. 303-307;

[6-А]. Мирзо, А. Влияние фуллерена  $C_{60}$  на температуропроводность полиметилметакрилата / А. Мирзо, Дж. Рашидов, Д.М. Шарифов, Т.Х. Салихов, С. Табаров, Ф.Х. Содиков // Доклады национальной академии наук Таджикистана, 2022. -Т. 65. -№1-2. -С. 63-68;

[7-A] Мирзо, А. Исследование спектров поглощения углеродсодержащих нанокompозитных полимерных плёнок на основе полиметилметакрилата/ А. Мирзо // Вестник Дангаринского государственного университета, 2024. -№2(28). -С.66-78;

[8-A] Mirzo, A. The Study of Composite Materials Properties Based on Polymers and Nano-Additives from Industrial Wastes from Kazakhstan / D. Sharifov, R. Niyazbekova, A. Mirzo, et.al.// *Materials*, 2024. -V.17, -№12, 2959. - P. 1-26. (WoS, Scopus). <https://doi.org/10.3390/ma17122959>.

### **Статьи, опубликованные в материалах международных и республиканских конференций**

[9-A]. Мирзо, А. Исследование оптических и теплофизических углеродных нанокompозитных полимерных материалов / Д.М. Шарифов, Ш.Туйчиев, А. Мирзо, Г.Э Сагындыкова // Междун. научно-практич. конф. «Аузовские чтения-13», г. Шымкент, ЮКГУ им. М. Ауэзова, 2015. -С.246 -249.

[10-A]. Мирзо, А. Теплофизические свойства полимерных материалов применяемых при изготовлении волоконно-оптических кабелей. / А.Т Дюсенова, А. Мирзо, З.Б. Мухтарова, К.Е. Еремекбаева, Э.Г. Пак// Сборник Материалов X-я Международная научная конференция студентов и молодых учёных «Наука и образование - 2015», Казахстан, Астана, 2015. -С. 258- 261.

[11-A]. Мирзо, А. Моделирование термомеханических свойств полимерных волоконно-оптических кабелей. / З.Б Мухтарова, А. Мирзо, А. Т. Дюсенова, Э.Г. Пак// Сборник Материалов XI Международная научная конференция студентов, магистрантов и молодых ученых «Ломоносов - 2015», Казахстан, Астана, 2015. -С. 101-102.

[12-A]. Мирзо, А. Фотоакустические исследование оптических и теплофизических свойств полимерных нанокompозитных материалов / Д.М. Шарифов, А. Мирзо, Т.Х. Салихов, У Мадвалиев // Материалы XIII Международной научной конференции «Физика твёрдого тела», посвящённой 20 -

летию Евразийского национального университета имени Л.Н. Гумилёва, Астана, Казахстан, 26-28 апреля 2016. -С.58-59.

[13-А]. Мирзо, А. Исследование люминесцентных свойств нанокompозитных полимерных плёнок на основе ПЭНП+МУНТ / Г.Е. Сагындыкова, А. Мирзо, Ш. Туйчиев и др. // Материалы XIII Международной научной конференции «Физика твёрдого тела», посвящённой 20 - летию Евразийского национального университета имени Л.Н. Гумилёва, Астана, Казахстан, 26-28 апреля 2016. - С.84-85.

[14-А]. Мирзо, А. Численные моделирования лазерных фотоакустических экспериментов / А. Мирзо, Н.Б. Оралбеков, А.А. Калмуратов // сборник материалов XI Международной научной конференции студентов и молодых ученых «Наука и образование-2017», 2017. -С.437 - 440.

[15-А]. Мирзо, А. Экспериментальная установка для исследования теплофизических свойств углеродных нанокompозитных полимерных материалов методов фотоакустической спектроскопии / Д.М. Шарифов, Н.И. Темиркулова, А. Мирзо, и др. // Инновации в науке. Новосибирск: АНС «СибАК», 2017. - №3(64). -С.47-51.

[16-А]. Мирзо, А. Экспериментальная установка для исследования теплофизических свойств углеродных нанокompозитных полимерных материалов методом фотоакустической спектроскопии / Ж.Т. Оспанова, А. Мирзо// Сборник материалов XII Международной научной конференции студентов и молодых учёных «Наука и образование-2017», Астана, Казахстан, 2017. -С.494 – 498.

[17-А]. Мирзо, А. Фотометрические исследования нанокompозитных полимерных материалов на основе полистирол +фуллерен  $C_{60}$  / Н.Б.Тулебаева, А. Мирзо // Сборник материалов XII Международной научной конференции студентов и молодых учёных «Наука и образование - 2017», Астана, Казахстан, 2017. -С.508-512.

[18-А]. Мирзо, А. Численные моделирования лазерных фотоакустических экспериментов // А. Мирзо, О. Нуржан, К. Акимжан// Сборник

материалов XII Международной научной конференции студентов и молодых учёных «Наука и образование -2017», Астана, Казахстан, 2017. -С. 437-440.

[19-А]. Мирзо, А. //Определение коэффициента температуропроводности прозрачных и полупрозрачных материалов методом лазерной фотоакустики / А. Мирзо, Н.И. Темиркулова, Д.М.Шарифов, Ж. Оспанова // VI-я Международная научно-практич. конф. «Актуальные проблемы транспорта и энергетики: пути их инновационного решения». Астана, Казахстан, 2018. -С. 734-738.

[20-А]. Мирзо, А. Исследование влияние концентрации углеродных наночастиц на физические свойства полимерных нанокompозитных пленок / Б.Е. Ержанова, Ж.Т. Мырзабекова, А. Мирзо // Сборник Материалов XIII Международная научная конференция «Наука и образование - 2018». Астана, Казахстан, 2018. -С.612-614.

[21-А]. Мирзо, А. Исследование теплофизических свойств некоторых композитных полимерных материалов / Ж.Т. Оспанова, А. Мирзо // Сборник материалов XIII Междун. научной конф. «Наука и образование - 2018», Астана, Казахстан, 12 апреля 2018. -С.535-538.

[22-А]. Мирзо, А. Физико-химические методы получения углеродных нанокompозитных полимерных пленок и исследование их структурные свойства // Г.Г. Сарсехан, А. Мирзо // Сборник материалов XIII Междун. научной конф. «Наука и образование - 2018». Астана, Казахстан, 12 апреля 2018. -С.686-689.

[23-А]. Мирзо, А. Бриллюэновская спектроскопия полимерных нанокompозитных плёнок на основе ПММА и ПЭНП. //Материалы республиканской научно-практич. конференции. Душанбе, 2020. -С.67-69.

[24-А]. Мирзо, А. Исследование спектрофотометрических и люминесцентных свойств образцов углеродных нанокompозитных полимерных материалов / Г.Е. Сатаева, А.А. Баратова, А. Мирзо, Р.К. Ниязбекова и др. // Материалы XV Международной научной конференции «Физика твёрдого тела». Астана, Казахстан, 2022. -С. 129-131.

[25-А]. Мирзо, А. Исследование температуропроводности фуллеренсодержащего полиэтилена / Д. Рашидов, А. Мирзо, Д.М Шарифов, Т.Х. Салихов, Р. Кадыров // Материалы Республиканской научно-теоретической конференции, посвящённой «30-летию Государственной независимости Республики Таджикистан». Душанбе, 2021. -С. 123-125.

[26-А]. Мирзо, А. Температуропроводность фуллеренсодержащего полиметилметакрилата /А. Мирзо, Дж. Рашидов, Т.Х. Солехов, С. Табаров и др. // Международная научно-практическая конференция «Перспективы развития исследований в области химии координационных соединений и аспекты их применения». 30-31 марта, Душанбе, 2022. -С.279-281.