

ОДЕРЖАННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ТЕРМОПЛАСТИЧНИХ ПОЛІМЕРІВ, НАПОВНЕНИХ ВУГЛЕЦЕВИМИ НАНОТРУБКАМИ (ОГЛЯД)

Н.А. Гаврилюк, Г.П. Приходько, М.Т. Картель

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна*

Огляд присвячено досягненням в області створення нанокompозитів на основі термопластичних полімерів, наповнених вуглецевими нанотрубками. Узагальнено основні методи їх одержання. Описані фізико-хімічні властивості та вплив таких факторів, як чистота, дисперсність та стан поверхні нанонаповнювача. Огляд охоплює фундаментальні та прикладні дослідження і можливі напрямки подальшого вивчення нанокompозитів з високими технологічними та експлуатаційними властивостями з метою підвищення ефективності використання вуглецевих нанотрубок в складі полімерних композитних матеріалів.

Вступ

Створення та властивості полімерних композитів (ПК) – актуальна область науки про полімери, яка протягом останніх років змістила свій інтерес в бік нанорозмірних наповнювачів завдяки їх здатності покращувати властивості композитів при відносно низьких концентраціях нанонаповнювача. З часу першої роботи, присвяченої нанокompозиту на основі полімерної матриці [1] та фактичної згадки про перспективу застосування [2], накопичено значну кількість досвіду щодо створення та властивостей нанокompозитів.

Особливо актуальне вивчення термопластичних матеріалів або термопластів. Основу термопластів складають полімери, макромолекули яких мають лінійну чи розгалужену структуру і при нагріванні хімічно не взаємодіють між собою, тому вони не втрачають здатності до подальшої (багаторазової) переробки. Термопластичні полімери характеризуються невеликою усадкою (1...3%), їх можна не лише плавити, але й розчиняти, вони зручні в переробці, не складні у виробництві тощо.

Одержання матеріалів з комплексом покращених чи нових властивостей можна забезпечити створенням полімерних нанокompозитів (ПНК), які дають широкий спектр функціональних матеріалів для використання в найрізноманітніших галузях господарства. Багатьма своїми властивостями композити значно перевищують традиційні полімерні матеріали [3, 4] і дозволяють створювати нові системи, які можуть задовольняти постійно зростаючі потреби суспільства в нових матеріалах [5–10]. Характеристики композитних матеріалів завжди покращували введенням наповнювачів [11, 12]. За їх допомогою можна змінювати стійкість до стирання та зношування [13], до радіоактивного впливу [14]. Як наповнювачі для полімерів використовують різні неорганічні [15] та органічні речовини широкого спектру розмірів та форм [15, 16]. Відомо використання таких наповнювачів, як деревина [17], шовк, скло [18], вуглецеві волокна [19, 20] та інші вуглецеві матеріали [21]. Додаючи нанорозмірний наповнювач, можна значно поліпшити механічні, електричні і теплові властивості, які важко змінювати за допомогою звичайних макророзмірних наповнювачів, таких як вуглець (сажа), скло або арамідні волокна, які в даний час застосовують в інженерних конструкціях у морській, автомобільній, авіаційній та

аерокосмічній галузях. Важлива особливість нанокомпозитів полягає в тому, що поліпшення властивостей досягається при дуже низьких концентраціях армуючих наповнювачів (як правило $\leq 5\%$ мас.) і сильно залежить від ступеня дисперсності нанонаповнювача та міжфазної адгезії нанонаповнювач – матриця [22]. Це викликано великою площею (в об'ємному співвідношенні) поверхні нанодомішки в порівнянні з мікро- і макродомішками.

Наповнюючі матеріали на основі вуглецю приваблюють здатністю перетворювати полімерні матриці у композити з заданою провідністю при збереженні прийнятних структурних властивостей. В останньому десятилітті актуальним є застосування нанорозмірних вуглецевих наповнювачів для покращення властивостей полімерів [23–26]. Серед них вуглецеві нанотрубки (ВНТ), які мають унікальні механічні, електричні та теплові властивості [27].

Багатошарові вуглецеві нанотрубки (БШВНТ), незважаючи на високу механічну міцність, стійкі до критичних деформацій згинання, розтягування, стискання, які здійснюються за рахунок перебудови структури без порушення суцільності. Для них характерний телескопічний ефект, вони впливають на надмолекулярну структуру, а велика площа поверхні – на можливість реалізації більш ефективної передачі навантаження від матриці до наповнювача [28].

ВНТ можна застосовувати в різних областях сучасної електроніки, матеріалознавства, хімії та медицини [29]. Наприклад, для пониження горючості поліпропілену, поліметилметакрилату та інших полімерів застосовували ВНТ [30, 31].

Постійне зниження вартості ВНТ, особливо багатошарових, із збільшенням попиту і виробничих можливостей сприяє створенню ринку полімерів, наповнених ВНТ. Широкий спектр властивостей дозволить застосовувати ці матеріали у багатьох галузях господарства, оскільки вони стійкі при надвисоких та наднизьких температурах, в агресивних середовищах і мають підвищену біосумісність. Тенденція ВНТ утворювати агломерати за рахунок сил Ван дер Ваальса (0,5 еВ/нм) є єдиним обмежуючим фактором в реалізації потенціалу цих матеріалів [3, 32].

Наразі зусилля багатьох дослідників спрямовані на отримання та вивчення композитних матеріалів, з полімерною матрицею, наповненою ВНТ [33–38]. Особливо актуальне створення композитів на основі промислових полімерних матеріалів: електропровідних, для захисту від електромагнітних випромінювань, стійких до ударів, фільтрів для агресивних середовищ та обмежувачів лазерного випромінювання. ВНТ також використовують як носії каталізаторів, біологічні добавки, для фільтрування повітря і води, в кераміці і т. д. [39–41]. Якщо вдасться вирішити проблему взаємодії поверхонь ВНТ та полімеру, тобто забезпечити ефективну передачу навантаження від полімерної матриці до ВНТ, то матеріали, які комбінують пластичність та низьку вартість полімерів з високою електропровідністю та високою міцністю ВНТ, стануть унікальним засобом для вирішення багатьох завдань, що постають перед матеріалознавством.

Вивчення композитів, наповнених ВНТ, дало багато цікавих спостережень, починаючи від різних способів синтезу ВНТ до їх застосування для електромагнітного екранування [42–46], датчиків [47–49], мінімізації електростатичних зарядів [50], інгібіторів легкозаймистості [51], лопатей вітрових турбін [52], фотоелектричних упаковок [53], електропровідних кабелів [54] та ін. Результати досліджень науковців всього світу відображені в оглядових статтях [55–60] та в монографіях [61–67].

Потенційна можливість застосування термопластичних полімерів, наповнених вуглецевими НТ, найвища в порівнянні з іншими матеріалами цього класу. Нанокомпозити термопластичних полімерів, структуровані БШВНТ, викликають

особливу увагу, оскільки дозволяють одержати матеріали з надвисокими механічними характеристиками. Це дозволить реалізувати проекти, які були раніше недосяжні.

В даній роботі проаналізовано сучасні дослідження полімерних нанокompatитів, наповнених ВНТ, та розглянуто технологічні завдання, що стоять перед дослідниками. Зокрема, принципи і методи диспергування та функціоналізації ВНТ і вплив стану поверхні ВНТ на властивості полімерних нанокompatитів, наповнених ВНТ. Описані також методи одержання і можливості застосування полімерних нанокompatитів, наповнених ВНТ.

Полімерні композиційні матеріали та нанокompatити

Полімерні композиційні матеріали (ПКМ) – це гетерофазні (двох чи більше компонентні) полімерні системи, компоненти яких взаємодіють один з одним, а утворення нових властивостей зумовлено міжфазними шарами та явищами [68]. ПКМ складаються з наповнювача (чи наповнювачів) та полімерної матриці, такої як, наприклад, пластмаси, смоли та гуми, і є дуже поширеними, відносно недорогими матеріалами, які використовуються в багатьох галузях господарства. При змішуванні, згруповуванні двох або більше матеріалів утворюється композит з новими унікальними властивостями, які недосяжні для кожного окремого матеріалу; таким чином, наповнення полімерів – це один з методів створення полімерних матеріалів з наперед заданими технологічними і експлуатаційними властивостями [69].

ПКМ знайшли широке застосування в різних галузях техніки, зокрема в авіа- та ракетобудуванні, машинобудуванні та ін. На сьогодні частка ПКМ складає 1,5 % в грошовому еквіваленті від світового ринку всіх матеріалів. Наприклад, вуглепластики на основі епоксидних смол, займають 30–35% в конструкціях фюзеляжу та планерів сучасних літаків [70]. В 2020 році, за прогнозами фахівців частка композитів в авіаційній техніці складе понад 60%, серед яких понад 30% займатимуть ПКМ [71].

ПКМ мають ряд недоліків, серед яких відносно невисока стійкість до впливу ударних навантажень, низька міцність в напрямках перпендикулярних до укладки армуючих шарів, недостатня стабільність фізико-хімічних характеристик при тривалому впливі високих температур та деяких інших експлуатаційних факторів.

Полімерними нанокompatитами називають поєднання полімерної матриці і нанорозмірних домішок, які можуть бути одновимірними (наприклад нанотрубки і волокна), двовимірними (включають в себе шаруваті мінерали, такі, як глини), або трьохвимірними (сферичні частинки). За останні десять років полімерні нанокompatити викликають значну зацікавленість як в академічних дослідженнях, так і для промислового застосування завдяки своїм видатним механічним властивостям, таким як пружна жорсткість і міцність при незначній кількості нанодомішки. Це викликано великою площею (в об'ємному співвідношенні) поверхні нанодомішки в порівнянні з мікро- і макродомішками. Полімерні нанокompatити вогнетривкі, стійкі до подряпин, зносостійкі, їм притаманні специфічні оптичні, магнітні та електричні властивості.

Відповідно до будови макромолекули полімери поділяють на: вуглецеволанцюгові, гетероланцюгові та спряжені (ненасичені). Вуглецеволанцюгові полімери, макромолекули яких мають скелет, побудований з атомів вуглецю, мають найбільше практичне застосування. З них можна утворити синтетичні каучуки, пластмаси, волокна, плівки та ін. Історично саме ці полімери знайшли перше практичне застосування (фенолформальдегідні смоли, синтетичні каучуки, органічне скло та ін.). Багато представників цього класу стали класичними об'єктами для досліджень та створення теорії механічної поведінки твердих тіл.

Варіюванням хімічної структури полімерів вдається істотно змінювати їх хімічні і фізичні властивості [72]. Властивості полімеру залежать від його молекулярної структури, тому зразок з заданими властивостями можна отримати обравши полімер та

відповідні методи обробки. Фізичні властивості полімерів визначаються також його кристалічною структурою, тобто тим чи він повністю аморфний, чи частково кристалічний. Механічні властивості полімерів залежать від стереорегуляції їх ланцюгів [73].

Використовуючи традиційні мікророзмірні наповнювачі, можна оптимізувати властивості композитних матеріалів, але при цьому вміст наповнювача, зазвичай, складає 10–70 %, що супроводжується високою щільністю композиту та високою вартістю наповненого матеріалу. Крім того, модуль пружності і міцність композитів часто не узгоджуються з високою в'язкістю руйнування [74]. Полімерна матриця і мікророзмірні наповнювачі з'єднані один з одним за допомогою слабких міжмолекулярних сил і хімічний зв'язок утворюється рідко.

Наноккомпозити – унікальні матеріали, вони відрізняються від макро- та мікрокомпозитів граничною поверхнею розділу наповнювач – матриця, великою об'ємною часткою міжфазної границі та малою середньою відстанню між частинками наповнювача. Якщо армуючий матеріал в композиті диспергований на молекулярному рівні (рівень нанометра) і взаємодіє з матрицею хімічними зв'язками, то можна очікувати значного поліпшення механічних властивостей матеріалу або появи несподіваних нових властивостей.

Створення полімерних наноккомпозитів, модифікованих введенням наночастинок, зокрема функціоналізованих частинок, забезпечує зміну структури матриці та значно покращує експлуатаційні характеристики. Перевага нанорозмірних наповнювачів порівняно з мікророзмірними в тому, що навіть їх незначний вміст, призводить до значної зміни властивостей композиту. Літературні дані багатьох досліджень показують, що незначна кількість модифікуючої нанорозмірної добавки, може суттєво, іноді на порядки покращити характеристики полімерів [75–77]. Наприклад, додавання 0,5 % мас. ВНТ до епоксидних наноккомпозитів підвищує їх електропровідність на кілька порядків [78].

Наночастинки застосовують в нативному стані або піддавши їх різного роду активації, наприклад функціоналізації, диспергуванню, опроміненню чи іншому впливу. Нативні форми наночастинок можуть значно впливати на властивості наноккомпозитів, навіть не утворюючи ковалентного зв'язку з матрицею. Наприклад, додавання фулеренів C_{60} ($7 \cdot 10^{-3}$ – $3 \cdot 10^{-2}$ % мас.) істотно покращує фізико-механічні властивості [79]. Додавання ВНТ (1–2 %, а іноді навіть 0,1 – 0,3 %) збільшують модуль пружності та міцність на розрив в рази [80], при цьому підвищуються теплопровідність, електропровідність та діапазон робочих температур композитів, завдяки підвищенню температури переходу у склоподібний стан. Армування полімерів діоксидом кремнію та вуглецевими волокнами значно підвищує механічні характеристики, зокрема межу міцності, ударну в'язкість та стійкість до руйнування. Це пояснюють тим, що наночастинки впливають на формування надмолекулярної полімерної структури композитів, і тому так суттєво можуть покращувати властивості матеріалу.

Надзвичайна міцність ВНТ в поєднанні з іншими властивостями робить їх перспективним армуючим наповнювачем для різних матриць, в тому числі полімерних [81]. Отримані на цей час результати підтверджують високу ефективність нанотрубок як наповнювача. Починаючи з першої роботи [82] у 1994 році, ведуться активні дослідження структурної взаємодії між матрицею та ВНТ і аналіз можливих областей застосування нових матеріалів, цьому сприяє зручність приготування композитів, обумовлена міцністю і стійкістю ВНТ, які не руйнуються в композиті, а також постійне зниження ціни на нанотрубки та можливість їх промислового синтезу.

Властивості полімерних наноккомпозитів, наповнених ВНТ, залежать від багатьох факторів, зокрема від типів полімерної матриці та ВНТ, кількості домішок у ВНТ,

співвідношення довжини та діаметра ВНТ, взаємодії полімер–наповнювач, ступеня розподілу та орієнтації в композиті наповнювача, параметрів формування композиту [83].

Вуглецеві нанотрубки як наповнювачі полімерів

ВНТ – це алотропна форма вуглецю, що утворює трубчасті нанорозмірні частинки, виявлені в 1991 році [84]. В 2002 році вуглецеві нанотрубки було синтезовано і в Інституті хімії поверхні ім. О.О. Чуйка [85], з того часу розроблено і вдосконалено методи синтезу та встановлено властивості ВНТ, зокрема відслідковано кореляцію між властивостями отриманого матеріалу та особливостями синтезу. На сьогодні ці наночастинки можна синтезувати у великих кількостях [86, 87].

У ВНТ, кожен атом sp^2 гібридизований і зв'язаний з трьома сусідніми атомами гексагональної решітки. Графенові шари утворюють циліндричні структури з різною кількістю концентричних циліндрів: один (ОШВНТ), два (ДШВНТ) чи кілька (БШВНТ), як показано на рис. 1.

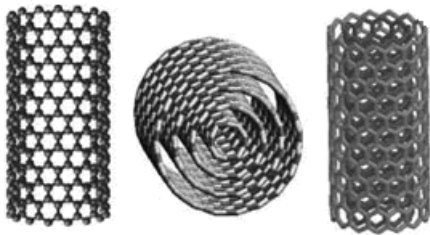


Рис. 1. Різні типи нанотрубок залежно від кількості стінок у трубці [88].

Внутрішні властивості ВНТ витікають з розташування їх атомів (або в інших термінах, з того, як згорнуті їх графенові шари), типу ВНТ та їх окремих геометричних розмірів; електронна провідність залежить від хіральності [89]. Такі електронні властивості ВНТ, як концентрація і рухливість носіїв, ширина забороненої зони, провідність та ін., визначаються геометрією, основними параметрами якої є діаметр та хіральність (кут орієнтації графітової поверхні щодо осі трубки) [90–92]. Хіральність ВНТ визначається набором індексів (m, n) . Вони вказують на координати шестикутника, який внаслідок згортання площини збігся б із шестикутником, що перебуває на початку координат [93]. Серед можливих напрямків згортання ВНТ особливий інтерес становлять ті, для яких суміщення шестикутника (m, n) з початком координат не викликає спотворень його структури. Таким напрямкам відповідають кути $\theta = 0^\circ$ (структура крісло) та $\theta = 30^\circ$ (структура зигзаг) (рис. 2) [94]. Іншим результатом згортання графітової площини є ахіральні трубки, оскільки в них вузли сітки утворюють лінії $\{(n, n)\}$, паралельні осі, чи замкнуті паралельні кільця, перпендикулярні осі $\{(m, 0)$ та $(0, n)\}$ [95]. Така різноманітність форм ВНТ пояснює велику розбіжність їх фізико-хімічних характеристик. Як правило, кінець НТ закритий фулереновою напівсферою, яка менш хімічно стійка і може бути розкрита при обробці НТ у відповідних умовах.

Серед найбільш цікавих властивостей ВНТ, в першу чергу, слід назвати зв'язок між геометричною структурою нанотрубки та її електронними характеристиками [96]. Залежно від кута орієнтації графітової площини щодо осі (хіральності) та діаметра нанотрубки ВНТ можуть бути провідниками чи напівпровідниками. Зокрема, у ВНТ густина струму приблизно у 20 разів, а теплопровідність у 10–20 разів більші, ніж у кремнію та міді. Рухливість носіїв струму у ВНТ також значно більша, ніж в згаданих матеріалах. ВНТ мають високу пружність. Отже, ВНТ є найкращим матеріалом для міжшарових з'єднань і провідників [97].

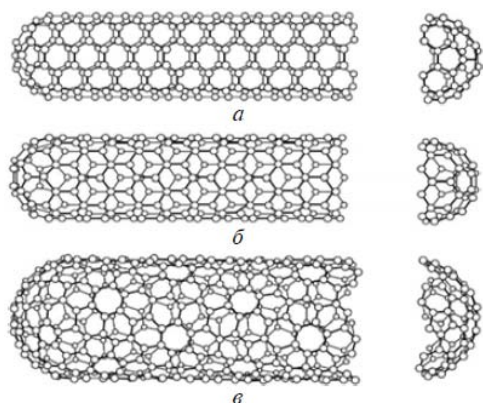


Рис. 2. Структури ОШВНТ: *a* – крісло (при згортанні під кутом $\theta = 30^\circ$); *б* – зигзаг (при $\theta = 0^\circ$); *в* – нанотрубка з індексом хіральності (10;5) [94].

ВНТ відомі своїми механічними, термічними та електричними властивостями. Для ВНТ були зареєстровані модуль пружності 1,2 ТПА і міцність на розрив 50–200 ГПа [98]. Щодо механічної поведінки, то серед опублікованої літератури зустрічаються різні оцінки і поки не досягнуто консенсусу. Їх висока осьова і низька поперечна теплопровідність також додає їм значущості. Хоча теоретична теплопровідність при кімнатній температурі 6000 Вт/м·К [99], Кім і співавтори приблизно оцінили, що теплопровідність БШВНТ 3000 Вт/м·К [100], а Поп та ін. повідомили 3500 Вт/м·К для ОШВНТ [101], що значно вище, ніж теплопровідність алмазу (1000–2200 Вт/м·К), який є одним з найкращих теплопровідників [102]. Термічна стійкість до окиснення для всіх типів нанотрубок перевищує 600°C, що значно вище порівняно з 450–650°C для графіту. Їх коефіцієнт теплового розширення мінімальний, що підтверджує відмінну теплопровідність цих матеріалів. ОШВНТ показали електропровідність порядку 10^2 – 10^6 См/см, у той час як БШВНТ – в діапазоні між 10^3 і 10^5 См/см. Нижні показники дуже схожі на відомі електропровідності в площині графіту близько 200–2500 См/см [103], що вказує на домінування електричних властивостей вуглецевих нанотрубок порівняно з одним з найбільш відомих електричних провідників: графітом. Вони також відзначаються надзвичайно високою внутрішньою рухливістю електронів, більшою ніж 10^5 см²/В [104], яка дуже близька, або навіть вища, ніж у графіту. Інша важлива властивість ВНТ – велика питома поверхня (до 2000 м²/г) для ОШВНТ [105].

ВНТ теоретично являють собою ідеальні структури з надзвичайно високими механічною міцністю, електропровідністю, теплопровідністю тощо. Однак в реальному процесі росту нанотрубок утворюється достатньо велика кількість дефектів. Дефекти є: пентагональні, гептагональні, пари цих дефектів або навіть лінійні дефекти. Вони порушують симетрію графенового шару БШВНТ і, таким чином, зменшують механічну міцність та погіршують інші властивості нанотрубок, тобто значно впливають на можливість їх застосування [106–108]. Структура нанотрубок залежить від методу синтезу [109–111]. Крім того, на відміну від одношарових трубок, властивості яких визначаються хіральністю та ковалентною взаємодією між атомами, в багатошарових трубках важливу роль відіграють також Ван дер Ваальсівські сили взаємодії між шарами. Вони визначають кореляцію упаковки площин вздовж напрямку, перпендикулярного осі трубки [112], і при їх зміні відповідним чином впливають на дисперсність блоків когерентного розсіювання та викликають мікронапруження. Важливі властивості багатошарових вуглецевих нанотрубок залежать від електронного стану атомів вуглецю, що визначають атомну взаємодію в графенових шарах та між ними. Істотно впливають на електронну підсистему симетрія нанотрубок і дефекти, які утворюються в результаті синтезу.

Таким чином, вуглецеві нанотрубки – це фактично окремий ряд речовин, оскільки вони мають багато спільних характеристик і в той же час багато відмінностей. Наприклад, кількість шарів, розташування та кількість дефектів, довжина та діаметр

самої трубки, наявність розгалужень та відгалужень, включення залишків каталізаторів та інших алотропних форм карбону – все це фактори, які впливають на загальні властивості матеріалу, а також на властивості композитів, до складу яких він входить. Зважаючи на відомий досвід [113] та широкий спектр синтезованих на сьогодні ВНТ, важливо враховувати залежність дефектності структури ВНТ від параметрів синтезу.

Оскільки для наповнення полімерів потрібен матеріал з відтворюваними властивостями, який можна синтезувати в великих кількостях і бажано в промислових масштабах, важливо враховувати властивості багат шарових вуглецевих нанотрубок, зумовлені особливостями процесу синтезу, ступенем очищення, функціональним станом поверхні.

Наразі існує багато критеріїв оцінки якості ВНТ. Для синтезу нанокомпозитів важливі:

- діаметр (зокрема кількість шарів) та довжина ВНТ,
- кількість і якість агломератів,
- стан поверхні,
- присутність домішок.

Якість наповнюючого матеріалу визначаються такими етапами його підготовки, як синтез, очистка від різного роду домішок, деагломерація та функціоналізація поверхні. На якість нанотрубок як матеріалу, в першу чергу, впливає метод їх синтезу. Є три основних методики, за якими синтезують ВНТ: дуговий розряд, лазерна абляція і хімічне осадження парів (CVD). Метод дугового розряду, імовірно, найпростіший для синтезу БШВНТ, проте якість отриманих ВНТ і характер росту не найкращі у порівнянні з іншими методами [114]. Середній вихід продукту у діапазоні від 30 до 90%. Основною перевагою цього методу є економічне виробництво БШВНТ без каталізатора, а принциповим недоліком утворення коротких і нечистих ВНТ, яке вимагає очищення від домішок для створення ВНТ високої якості.

Техніка лазерної абляції використовує лазер високої потужності, отримані БШВНТ є основним продуктом та вони меншої довжини в порівнянні з нанотрубками, отриманими методом дугового розряду [89, 115]. Типовий вихід цього процесу становить близько 70–80%, чистота отриманих нанотрубок значно вища. Можливий контроль якості продукту, але висока вартість виробництва, викликана затратами для роботи з лазером є істотним недоліком.

Хімічне осадження парів дозволяє синтезувати БШВНТ в промислових масштабах, регулювати якість та контролювати розміри утворених нанотрубок. Вихід коливається від 20 до 100% з мінімальною потребою в очищенні синтезованих ВНТ від незначних слідів аморфного вуглецю. За допомогою цього підходу можна отримати дуже довгі вуглецеві нанотрубки. Недоліками цього методу є велика кількість структурних дефектів [116, 117] і більша агломерованість в порівнянні з матеріалами, отриманими методами дугового розряду і лазерної абляції.

Зображення, отримані на скануючому електронному мікроскопі для двох типів ВНТ, найбільш відомих в літературі, показані на рис. 3 і 4.

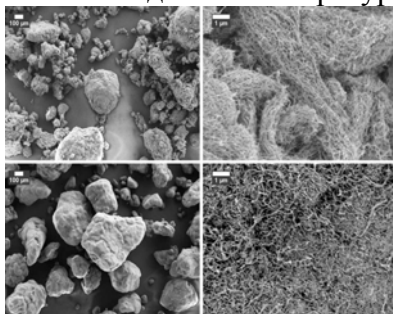


Рис. 3. Фотографії низької та високої роздільної здатності NC7000 [118], C150P [119].

На цих фотографіях видно, наскільки сильно поплутані між собою БШВНТ з розмірами агломератів аж до декількох сотень мікрон, нехарактерних для матеріалу, описаного як нанонаповнювач. Автори [117] описали структуру отриманого матеріалу як велику кількість неупорядкованих агломератів NC7000 – у вигляді "прочесаної пряжі" в той час, як C150P – у вигляді "гнізда птахів" з меншою щільністю первинних агломератів. Незважаючи на це, геометрія цих БШВНТ відрізняється несуттєво, середня напруга деформації (при 25% деформації) у C150P з насипною густиною 120–170 кг/м³ [119] становить 0,64 МПа, в той час як у NC7000 з об'ємною густиною 60 кг/м³ [118] – 0,39 МПа. Ця різниця в деформаційних напруженнях БШВНТ буде вирішальним фактором у визначенні параметрів обробки і, отже, ступеня обробки, для створення необхідних еквівалентних дисперсій з цих двох різних типів ВНТ.

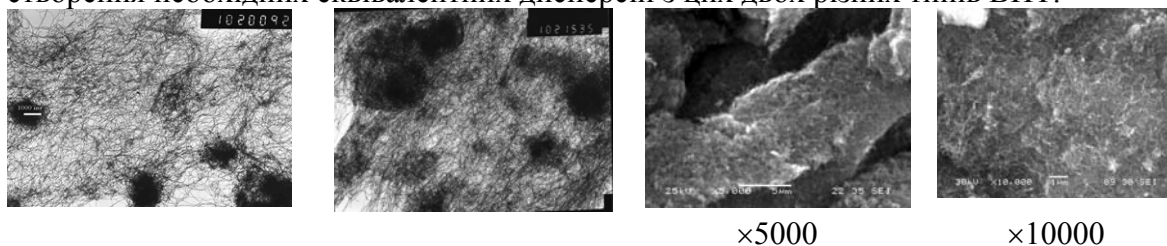


Рис. 4. Агломерати ВНТ, отриманих в інституті хімії поверхні ім. О.О. Чуйка [116].

Незалежно від методу синтезу в отриманому матеріалі, зазвичай крім ВНТ, є домішки аморфного вуглецю, наночастинки графіту та залишки металів, що входили до складу каталізатора. Тому розробка методів очистки від домішок з метою отримання матеріалу з максимальним ступенем чистоти давно вважається пріоритетною [120–130]. Методи очистки умовно поділяють на три групи: руйнівні, неруйнівні та комбіновані.

До руйнівних належать методи хімічного (окислювального або відновлювального в залежності від типу потрібної взаємодії) впливу, в результаті якого отримують ВНТ високого ступеня чистоти та зазнають втрат і самих нанотрубок.

Неруйнівні методи включають екстрагування, флокуляцію та селективне осадження, мікрофільтрацію перехресним струмом, заміщувальну хроматографію, електрофорез, селективну взаємодію з органічними полімерами. Ці методи малоефективні і зручні лише для розділу матеріалу на різні фракції [131].

Наразі можливе серійне виробництво ВНТ в промислових масштабах. Наявні у продажу ВНТ, здебільшого синтезовані методом хімічного осадження з парів, мають дуже розбіжні характеристики, дезорганізовані, з агломерованою морфологією зумовленою значними силами Ван дер Ваальса. Відсутність однорідних, індивідуальних, вирівняних та не заплутаних нанотрубок, різко знижує їх теоретичний потенціал, який можна було б очікувати від ВНТ у вигляді «пряжі» або «лісу». Тому постає питання, якщо не повної деагломерації з блокуванням сил Ван дер Ваальса, то принаймні їх зведення до мінімуму, щоб отримати конкурентну перевагу ВНТ як наповнювача для полімерів. Первісні або первинні агломерати ВНТ потрібно спершу розділити до індивідуальних ВНТ або іншим чином диспергувати їх в полімерній матриці до зміни внутрішніх характеристик отриманого з їх допомогою композиту. Це завдання залишається актуальним, незважаючи на багаторічні зусилля максимізувати якість дисперсії в промислових масштабах, що дозволить синтезувати нанокompозити для застосування.

Адгезія полімеру до поверхні наповнювача є одним з основних факторів, які визначають фізико-механічні властивості наповнених і армованих систем.

Найкраще змочування полімерами твердих тіл відбувається за умови сильної адсорбційної взаємодії полімеру й наповнювача, коли сили взаємодії на межі поділу мали би змогу розгорнути полімерну молекулу. Отже, вибір способу модифікації поверхні наповнювача повинен передбачати забезпечення міцного зв'язку полімерних

молекул з поверхнею наповнювача. Зміцнення взаємодії поверхні твердого тіла з полімером можна досягти різними шляхами, з яких найбільше значення має поверхнева хімічна модифікація наповнювача, а також хімічне щеплення полімеру до неорганічної поверхні.

Багато дослідницьких зусиль направлені на виробництво полімерних композитів наповнених ВНТ, проте навіть після десяти років досліджень повною мірою потенціал використання ВНТ, як армуючої домішки, серйозно обмежений труднощами, пов'язаними з дисперсією ВНТ, які заплутались в процесі синтезу і поганої міжфазної взаємодії між ВНТ і полімерною матрицею. Внутрішня тенденція ВНТ до утворення агломератів, внаслідок їх Ван дер Ваальсівської взаємодії (0,5 еВ/нм) [32], значно обмежує реалізацію їх потенціалу, як нанорозмірних армуючих наповнювачів в різних матрицях.

Характер проблеми дисперсії для нанотрубок значно відрізняється від інших звичайних наповнювачів, таких як сферичні частинки і вуглецеві волокна, тому що для нанотрубок характерний малий діаметр у нанометровому масштабі з високим співвідношенням сторін (> 1000) і, таким чином, надзвичайно велика площа поверхні. Крім того, нанотрубки поставляються у вигляді сильно поплутаних пучків, в результаті чого виникають труднощі їх дисперсії (розподілу агломератів на окремі НТ) [132–134].

Агрегація нанотрубок є важливим фактором, який доводиться враховувати при створенні композиційних матеріалів. Наприклад, для того щоб досягти високих механічних параметрів, теоретично можливих для НТ, вони повинні бути рівномірно розподілені у матриці композиційного матеріалу, а ще краще, бути регулярно розташованими та орієнтованими. Практично, цього вдається досягти лише в невеликій мірі.

Масштабне виробництво ВНТ, як правило в межах методу осадження з парової фази (CVD), дає ВНТ у вигляді агломератів з розмірами 20–500 мкм [135], проте ВНТ, одержані будь-яким методом, являють собою агрегати переплутаних між собою трубок. В той же час високих показників композиційних матеріалів, наповнених вуглецевими нанотрубками, можна досягнути за умови рівномірного розподілу ВНТ у полімерній матриці [136, 137].

Функціоналізація поверхні нанотрубок є одним з методів покращення рівномірності розподілу ВНТ в матриці та міжфазної взаємодії [138]. Характер взаємодії молекул полімерів з вуглецевими нанотрубками (ВНТ) залежить від складових композитів та умов їхнього приготування. Зокрема, має значення можливість утворення в полімерній матриці надмолекулярних структур, оскільки ВНТ слугують центрами зародження кристалічної фази. Природно, що співвідношення кристалічної та аморфної складових, особливо у випадку гнучколанцюгових макромолекул полімерів, що взаємодіють з жорсткими нанотрубками, буде суттєво впливати на міцнісні та термічні властивості нанокомпозитів. В той же час основними проблемами лишаються рівномірний розподіл і створення сильного зв'язку ВНТ з полімерною матрицею.

Унікальні механічні та електронні властивості ВНТ дозволять застосовувати їх як армуючі елементи в полімерній матриці [139–141]. Актуальність застосування ВНТ в різних областях зумовлює постійний розвиток методів диспергування і функціоналізації. Щоб використовувати ВНТ як ефективну армуючу домішку в полімерних нанокомпозитах, повинні бути гарантовані правильна дисперсність і відповідна гранична адгезія між ВНТ і полімерною матрицею. Рівномірного розподілу можна досягнути, використовуючи механічні методи, в тому числі ультразвук, змішування зі зсувом, перемішування в шаровому млині і екструзію. Вибір певного способу або комбінації декількох методів, а також умов їх обробки обирають залежно від бажаних властивостей кінцевих продуктів, оскільки використання цих методів

призводить до механічного пошкодження вуглецевих нанотрубок, їх руйнування на більш дрібні уламки.

Методи функціоналізації покликані покращити рівномірність розподілу ВНТ в полімері та їх взаємодію, проте надмірне використання кислот і хімікатів високої концентрації в процесі хімічної функціоналізації може привести до пошкодження структури ВНТ [142].

Механізм диспергування ВНТ у термопластах

За своїми фізико-хімічними властивостями поверхня поділу, на якій відбуваються гетерогенні процеси, різко відрізняється від властивостей внутрішніх областей обох межуючих фаз. Поверхневі молекули мають надлишкову енергію, яку називають поверхневою енергією. Саме вона і є причиною появи на межі поділу особливих поверхневих явищ, до яких відносяться адсорбція, поверхневий натяг, змочування – фактори, які визначають механізм взаємодії полімеру з вуглецевою нанотрубкою.

Диспергування ВНТ в термопластичних полімерах відбувається кількома послідовними етапами, починаючи зі змочування агломератів ВНТ розплавом полімеру, всмоктування розплаву полімеру в агломерати ВНТ, розпаду ослаблених в процесі інфільтрації агломератів на фракції і (зі зменшенням внутрішніх сил Ван дер Ваальса) дрібні фрактали, розмивання та/або розривом з їх подальшим розподілом в полімерній матриці (рис.5). Цей механізм дисперсії наповнювача залежить від методу обробки, технологічного режиму та природи полімеру і вуглецевих нанотрубок. Для ефективного змочування первинних агломератів ВНТ в полімерному розплаві різниця міжфазної енергії між полімером і ВНТ повинна бути на мінімальному рівні. В зв'язку з тим, що різниця енергій поверхні розділу фаз між полярними термопластичними полімерами, такими як полікарбонати, полівінілхлорид і ін., та гідрофільними ВНТ невелика, відбувається висока дисперсія ВНТ в цих матрицях. Це пояснює поріг перколяції при вкрай низьких концентраціях наповнювача та високі характеристики композитних матеріалів [143–146]. Інша частина поліолефінів проявляють дуже високу різницю енергій поверхні розділу фаз з ВНТ, і це обмежує ступінь їх диспергування в композиті [147, 148]. Наявність поверхневих функціональних груп забезпечує ВНТ сумісність з полімером; проте процес функціоналізації - це додатковий етап, який вимагає додаткових затрат.



Рис. 5. Механізм диспергування ВНТ в полімерній матриці.

Інфільтрація в розплав полімеру в першу чергу зумовлена рухливістю полімерних ланцюгів і залежить від в'язкості і радіуса пор, або в інших термінах від щільності агломерату, його розмірів та варіацій поверхневого натягу між ними і полімером.

На думку авторів [149], формування з розплаву відбувається за механізмом росту кристалітів поліамідів, що супроводжується витісненням частинок БШВНТ у аморфну складову полімерної матриці. Це дає можливість отримати високоармовані матеріали.

Термопластичні полімери як матриці нанокомпозитів

Макромолекули термопластичних полімерів хімічно інертні одна відносно одної і зв'язані між собою лише силами Ван дер Ваальса. При нагріванні в'язкість таких полімерів зменшується, і тоді вони здатні зворотно переходити спочатку у високоеластичний, а потім й у в'язкотекучий стан. Оскільки єдиним наслідком нагрівання є зміна пластичності, лінійні полімери називають термопластичними. При нагріванні в термопластах не відбуваються хімічні перетворення і тому вони не втрачають здатності до подальшої переробки. Не слід вважати, що термін «лінійні» позначає прямолінійні, навпаки, для них більше характерна зубчаста або спіральна конфігурація, що надає таким полімерам механічну міцність. Термопластичні полімери можна не лише плавити, але й розчиняти, тому що зв'язки Ван дер Ваальса легко руйнуються під дією реагентів.

Препреги на основі термопластів мають необмежений термін зберігання, скорочений у декілька разів цикл переробки. У зв'язку з короткочасністю розігріву заготовки процес формування деталі з них менш енергоємний, особливо в умовах великомасштабного виробництва. Це спрощує одержання деталей складної конфігурації, підвищує продуктивність обладнання, створюючи передумови для його автоматизації. При цьому досягається повне відтворення розмірів. Препреги не токсичні, не виділяють розчинників, вибухобезпечні. Отже, технологія переробки термопластів є екологічно чистою. Вельми важливою є можливість створення безвідходного виробництва – матеріал можна використовувати повторно як в'язучі з термопластів – у вигляді плівок, волокон.

Застосування таких конструкційних термопластів, як полісульфон, полієфірімід, поліфеніленсульфід, полікетони, поліакрилати стримується їх високою вартістю. Однак виробництво композиційних матеріалів на основі нових термопластів збільшується, бо висока вартість компенсується їх ефективним використанням. Застосування їх у ряді випадків є єдиною можливістю вирішити проблему вибору матеріалів в електроніці, машинобудуванні та інших галузях. Для поліпшення властивостей конструкційних термопластів загальнотехнічного призначення використовують різні наповнювачі.

Ефективність впливу армуючих наповнювачів на властивості базових термопластичних матеріалів багаторазово доведена; вважається, що поліаміди, поліпропілен, полібутилентерефталат є найбільш перспективними для наповнення. Саме для них наразі досягнуто найбільш високий рівень наповнення (до 60%).

Матеріали на основі поліпропілену, поліфеніленоксиду входять до класу інженерно-технічних термопластів, а на основі поліамідів – до класу високоміцних, термостійких матеріалів.

Отже, термопласти при введенні в них наповнювачів значно покращують свої експлуатаційні характеристики і наближаються до дефіцитних та дорогих термостійких полімерів.

Загальними особливостями пластмас є мала густина (до $2 \cdot 10^3$ кг/м³), низька теплопровідність (0,1–0,3 Вт/(м·К), гарні електроізоляційні властивості, висока хімічна стійкість, фрикційні й антифрикційні властивості, значне теплове розширення. Вони можуть піддаватися повторній переробці при нагріванні. Менш термостійкі термопласти вже при 60–70°C різко знижують свої фізико-механічні властивості, більше теплостійкі структури можуть працювати до 150–250°C, а термостійкі із твердими ланцюгами та циклічними структурами стійкі до 400–600°C. При тривалому статичному навантаженні в термопластах з'являється вимушено-еластична деформація і міцність знижується. Зі збільшенням швидкості деформування не встигає розвиватися високоеластична деформація і з'являється твердість, іноді навіть крихке руйнування. Більш міцними і твердими є кристалічні полімери. Межа міцності термопластів

становить 10–100 МПа, модуль пружності $(1,8–3,5)10^3$ МПа. Вони добре протистоять втомі, їхня довговічність вища, ніж у металів. Пластмаси мають гарні технологічні властивості. Недоліками пластмас є невисока теплостійкість, низькі модулі пружності в порівнянні з металами, а для деяких пластмас схильність до старіння.

За своїми властивостями термопласти поділяють на три групи: неполярні термопласти (поліетилен $(—CH_2—CH_2—)_n$, поліпропілен $(—CH_2—CHCH_3—)_n$, полістирол $(—CH_2—CHC_6H_5—)_n$, фторопласт-4 (фторолон-4) політетрафторетилен $(—CF_2—CF_2—)_n$), полярні термопласти: фторопласт-3 (фторлон-3), органічне скло, полівінілхлорид $(—CH_2—CHCl—)_n$, поліаміди, поліуретани, поліетилентерефталат (лавсан, майлар, терілен), полікарбонат (дифлон), поліарилати, поліформальдегід та термостійкі пластики (ароматичні поліаміди, поліфеніленоксид, полісульфон і полібензотіазол, фенілон, арилокс-поліфеніленоксид, полісульфон, полііміди, полібензотіазоли).

Термопласти випускають як без наповнювача, наприклад поліетилен, органічне скло та ін., так і з наповнювачами у вигляді мінеральних і синтетичних волокон (органопласти). Полімерні композити з волокнистими наповнювачами виготовляють на основі термопластів і реактопластів, а як наповнювачі застосовують скляні, вуглецеві, полімерні та інші волокна.

Термопласти поступаються термореактивним полімерам у твердості, міцності, мають більшу повзучість, але перевагами КМ на їх основі є простота технології отримання виробів, переробки відходів, гарні здатність до деформації, ударна в'язкість, менше водопоглинання.

Композиційні матеріали (КМ) складаються з двох чи більше компонентів (складових), різних за хімічним складом і структурою, які розділені вираженою границею. При цьому КМ мають нові властивості, що відрізняються від властивостей їх складових. У більшості полімерних КМ роль матриці виконує полімер, у якому розподілений армуючий наповнювач. Волокнистий наповнювач несе основне навантаження в матеріалі.

У 20-х роках минулого сторіччя А.П.Александров і С.Н.Журков, досліджуючи скляні волокна, знайшли, що при зменшенні діаметра їх міцність зростає в десятки разів. Так, волокно діаметром 22 мкм має міцність 22 кг/мм^2 , а діаметром 2,5 мкм – вже 560 кг/мм^2 . Таке зміцнення пов'язане зі зменшенням дефектів у тонких нитках. Саме з цієї причини увага фахівців була звернена до волокон, ниток, тобто до тіл малого поперечного перерізу. Волокна почали виготовляти з бору, вуглецю, оксиду алюмінію, карбиду кремнію. Так, вуглецеві волокна, які в 5 разів легше сталі, в 3 рази перевершують міцність її кращих сортів.

Полімерні композити з вуглецевими волокнами називають вуглепластиками. Крім чудових характеристик міцності, вуглепластики мають високу радіаційну стійкість, високу теплопровідність та морозостійкість, низький коефіцієнт термічного розширення, високу міцність втомі, низьку енергоємність. Їх вібростійкість удвічі вища, ніж алюмінієвих сплавів, і в 8–9 разів вища, ніж у сталі. Одним з головних недоліків вуглепластиків є висока вартість. Властивості вуглепластиків залежать від характеристик зміцнювача. Використовують вуглецеві волокна міцністю $500–700 \text{ кг/мм}^2$ і з модулем пружності $50–80 \text{ тис.кг/мм}^2$. Густина вуглецевих волокон $1,3–1,6 \text{ г/см}^3$. За теплопровідністю вони близькі до металів і набагато перевершують неіржавіючі сталі за корозійною стійкістю в деяких середовищах. Робочі температури вуглепластиків з матрицями з полімерних смол не перевищують 200°C .

ВНТ можна умовно назвати вдосконаленими вуглецевими волокнами, а наповнені ними композити – вуглепластиками з на порядок покращеними властивостями.

Властивості КМ, в основному, залежать від фізико-механічних властивостей компонентів і міцності зв'язку між ними. Матриця зв'язує композицію, надає їй форму. Від властивостей матриці залежать такі важливі експлуатаційні характеристики, як робоча температура, опір руйнуванню від втоми, опір агресивному впливу навколишнього середовища. Головний внесок у зміцнення КМ вносять волокна. Зі збільшенням модуля пружності і тимчасового опору волокон підвищуються відповідні властивості КМ. Властивості КМ залежать також від геометрії, розміру, кількості і характеру розподілу волокон (схеми армування).

Розповсюдженими матрицями при створенні КМ є епоксидні смоли. Їх використання забезпечує високий коефіцієнт реалізації міцності волокон. З КМ на основі епоксидних смол, що мають високі показники міцності, виготовляють відповідальні елементи конструкцій для машинобудування. Для менш відповідальних конструкційних матеріалів для матриці застосовують поліефірні смоли. Хоча склопластики на основі поліефірних смол і поступаються за питомими показниками механічних властивостей матеріалам на основі епоксидних полімерів, вони більш доступні і дешеві. Матриці з поліефірмелінатів і поліефіракрилатів застосовуються у виробництві великогабаритних виробів. Перевагою фенолформальдегідних смол порівняно з епоксидними і поліефірними є підвищена вогнестійкість. Тому склопластики на їх основі використовуються в будівництві, авіації, на транспорті.

В цілому термопластичні матеріали мають значний потенціал практичного застосування, оскільки одночасно поєднують в собі відносно широкий спектр електрофізичних і механічних властивостей, та при роботі з ними використовують класичні методи формування полімерів. Введення ВНТ, які характеризуються унікальними електричними, механічними, термічними властивостями, у таку матрицю – ефективний метод створення різноманітних функціональних матеріалів [150].

Методи створення полімерних композитів, наповнених ВНТ

Варіюванням хімічної структури полімерів вдається істотно змінювати їх хімічні і фізичні властивості [151, 152]. Нанокompозити – це унікальні матеріали з розміром частинок наповнювача менше 100 нм.

При синтезі полімерних композитів, наповнених ВНТ, дуже важливо підібрати найбільш ефективний спосіб введення нанотрубок, який забезпечить рівномірний розподіл їх в матриці при оптимальних режимах синтезу [153]. Висока в'язкість більшості полімерів ускладнює процес введення ВНТ. Змога контролювати змішування, стабілізацію отриманого розподілу частинок в матриці, а також орієнтацію дисперсної фази забезпечить широкий спектр прогнозованих властивостей [154 - 159].

Висока поверхнева енергія та малий розмір наночастинок зумовлюють схильність нанотрубок до утворення агломератів (розміром від десятків до сотень мікрометрів), що перешкоджає рівномірному розподілу ВНТ в матриці та досягненню максимальної ефективності модифікування полімеру [79, 80, 160, 161]. Внаслідок цього виникає потреба розробки нових спеціально пристосованих методів на зміну традиційним.

Дослідники застосовують різні методи для розділу агломератів на окремі ВНТ та рівномірного розподілу їх в матриці. Для цього використовують механічні ротаційні трьохвалкові диспергатори, різні ультразвукові прилади. Застосування ультразвукового диспергатора має ряд недоліків: перемішування повинно відбуватись тільки в кавітаційній зоні, для кожного типу наночастинок потрібно підбирати свій режим диспергування.

Наприклад, автори роботи [162] показали, що параметри ВНТ в полімерній матриці значно відрізняються від параметрів нанотрубок у вільному стані. Персистентна довжина зменшується вдвічі, а фрактальна розмірність збільшується. Зменшення персистентної довжини гнучкої ВНТ свідчить про зростання їх гнучкості.

Цей факт можна пояснити руйнуванням ВНТ під дією ультразвукових хвиль під час диспергування.

Гнучкість ВНТ, диспергованих у полімерну матрицю може зростати завдяки двом процесам: переломам довгих нанотрубок, що призводить до утворення фрагментів ВНТ, довжина яких приблизно дорівнює персистентній довжині (рис. 5, а), або руйнуванням [163] жмутів ВНТ (рис. 5, б).

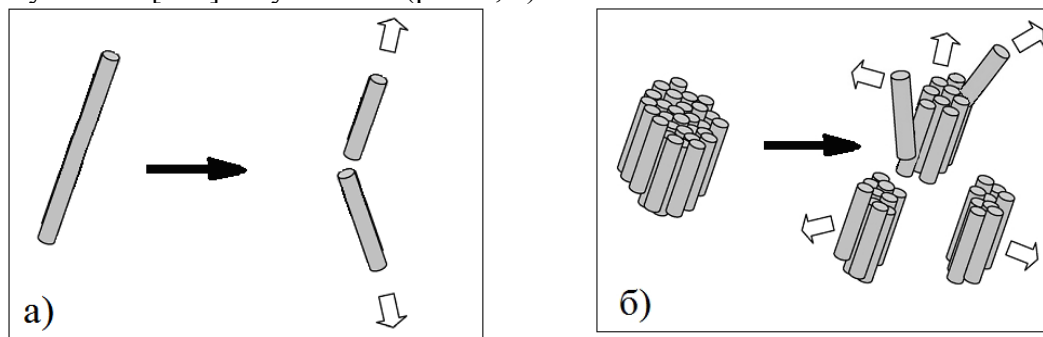


Рис. 5. Схематичне зображення руйнування ВНТ в результаті дії ультразвукових хвиль: а) перелом однієї нанотрубки; б) руйнування агрегату з нанотрубок.

Проте, в деяких випадках, при синтезі нанокомпозитів, наповнених ВНТ, достатньо модифікувати та інтенсифікувати традиційні методи змішування [164]. Наприклад, використання надкритичних рідин (CO_2) або ультразвукова інтенсифікація в екструдері дозволяють ефективніше диспергувати наноаповнювач [35, 165, 166].

Кожен метод має свої переваги та недоліки, а також певні обмеження у формуванні полімерних композитів та досягненні рівномірного розподілу нанотрубок у полімерній матриці.

Змішування розчинів (золь-гель метод)

Змішування розчинів є найбільш поширеним методом для виготовлення полімерних нанокомпозитів, наповнених нанотрубками, тому що він зручний для зразків малих розмірів [83, 167–169]. Як правило, змішування розчинів включає в себе три основних етапи: дисперсія нанотрубок у відповідному розчиннику за допомогою механічного перемішування магнітною мішалкою або ультразвуком; бажано, щоб цей розчинник також розчиняв полімерну матрицю. Згодом, дисперговані нанотрубки змішують з полімерною матрицею при кімнатній або підвищеній температурі і отримують нанокомпозит осадженням або фільтруванням суміші. Цей метод особливо зручний для виготовлення композиційних плівок. Він забезпечує ефективне дезагрегування нанотрубок, але не підходить для нерозчинних полімерів.

Його недолік в тому, що розчинник впливає на полімер як пластифікатор і спотворює міцнісні характеристики полімеризованого нанокомпозиту.

Змішування з розплавом

Змішування з розплавом – ще один поширений метод для виготовлення полімерних нанокомпозитів, наповнених ВНТ. Термопластичні полімери, такі як поліпропілен [170], полістирол [171], полі(етилен-2,6-нафталат) [172], в цьому випадку можуть бути приготовлені як матричні матеріали. Основною перевагою методу є те, що для розподілу ВНТ в матриці розчинник непотрібний. При змішуванні розплав використовують високу температуру і зусилля зсуву для розподілу вуглецевих нанотрубок в полімерній матриці; метод найбільш сумісний з існуючими промисловими технічними засобами. Спеціальне обладнання, таке як екструдери, машини для лиття, які можна експлуатувати при підвищеній температурі і генерації великих зсувних зусиль, зручно використовувати для розподілу ВНТ в матриці.

Змішування з розплавом або варіанти цієї техніки часто використовуються для виготовлення ПНК, наповнених ВНТ, у формі композитних волокон. У порівнянні з методами змішування розчинів цей метод вважається менш ефективним для розподілення вуглецевих нанотрубок в полімерах і його застосування обмежене низькими концентраціями наповнювача в термопластичних матрицях [173]. Крім того, він неефективний в плані руйнування агрегатів наночастинок і може руйнувати самі нанотрубки, проте він найзручніший для великомасштабних виробництв.

Полімеризація на місці (in situ)

Полімеризація на місці є ефективним методом для реалізації рівномірного розподілу ВНТ в термореактивному полімері. У цьому методі нанотрубки змішують з мономерами в присутності або за відсутності розчинника, а потім ці мономерні полімеризують через крапельну або реакційну конденсацію з отверджувачем або зшиваючим агентом при підвищеній температурі. Однією з основних переваг цього методу є те, що може утворитись ковалентний зв'язок між функціоналізованими ВНТ і полімерною матрицею, в результаті чого значно поліпшуються механічні властивості композиту. Цей метод найчастіше використовують для нанокompозитів з епоксидною матрицею [83, 174–179].

Використання "in situ"-полімеризації в присутності нанотрубок для формування саме електропровідних композитів має як свої переваги, так і недоліки. З одного боку, полімеризація навколо ВНТ забезпечує кращу взаємодію наповнювача та полімерної матриці; з іншого – шар полімеру, утворений навколо поверхні вуглецевих нанотрубок, перешкоджає утворенню контактів між ними та знижує рівень провідності композитів. Слід зазначити, що формування композитів методом "in situ"-полімеризації передбачає обов'язкову функціоналізацію поверхні ВНТ, що може негативно впливати на їх властивості.

Метод просочування мономером або латексна технологія

Відносно новий підхід до включення нанотрубок в полімерну матрицю, заснований на використанні технології просочування [83, 180–182]. Латекс є колоїдною дисперсією дискретних полімерних частинок, зазвичай у водному середовищі. При використанні цієї технології можна розподілити ОШВНТ та БШВНТ в більшості полімерів, які синтезують шляхом емульсійної полімеризації, або які можна вводити у вигляді емульсії. На відміну від системи полімеризації на місці додавання нанотрубок в цій техніці відбувається після того, як полімер був синтезований. Перший етап процесу складається з пілінгу (для ОШВНТ пучків) або дисперсії/стабілізації (для агломератів БШВНТ) у водному розчині ПАР. Далі змішуванням стабільної дисперсії обробленої ПАР речовиною нанотрубок з полімерним латексом. Після сушіння виморожуванням і подальшої обробки розплаву отримується нанокompозит, що складається з дисперсних вуглецевих нанотрубок в полімерній матриці. Переваги цього методу очевидні [171, 183, 184]: весь процес зручний (тому що це в основному змішування двох водних компонентів), універсальний, відтворюваний і надійний, а також дозволяє включати окремі нанотрубки в в'язку полімерної матриці. Розчинник, який використовують для дисперсії ВНТ – вода; таким чином, процес є безпечним і спосіб екологічно чистим та недорогим. Наразі метод просочування готовий до впровадження в промислове виробництво у великих масштабах. Оскільки процес відносно нескладний, перспектива та прогнози для збільшення кількості виготовлення полімерних нанокompозитів наповнених ВНТ з використанням цієї техніки дуже сприятливі.

Інші методи

Для отримання полімерних нанокompозитів з дуже високим вмістом ВНТ чи інших спеціальних застосувань з'явилися нові методи, розроблені в останні роки: вони

включають в себе ущільнення, обертання коагулянту, відкладень шар за шаром і подрібнення. У табл. 1 наведені ці методи та коротко описані їх особливості.

Слід зазначити, що оскільки нанокompозитні матеріали являють собою нову область, ведеться багато досліджень для того, щоб розробити нові методи синтезу, які допоможуть виробляти нанокompозити з унікальними структурою і властивостями для застосування в особливих умовах.

Таблиця 1. Методи синтезу полімерних нанокompозитів наповнених ВНТ

Метод	ВНТ	Метод синтезу	Переваги
Ущільнення [185]	Вирощені як ліс ВНТ	ліс ВНТ підготували і перенесли в резервуар неотвердженої епоксидної смоли. Матриця просочується в ліс ВНТ, а потім полімеризується	% об. ВНТ може регулювати (5-20 % об.), змінюючи ущільненість лісу ВНТ, вирівнюють ВНТ в нанокompозиті
Прядіння з коагулянту [186]	Попередньо дисперговані ВНТ з використанням розчину поверхнево-активної речовини	Коагуляція ВНТ за допомогою мокрого прядіння в полімерному розчині, і перетворення сітки в твердому тілі волокна шляхом повільного процесу витягування	Використовують для виготовлення волокон полімерних композитів наповнених ВНТ
Відкладення шар за шаром [187]	Попередньо дисперговані ВНТ з використанням розчинника	Занурення з твердою підкладкою(скляне предметне скло, кремнієва тонка кристалічна пластина) в розчин полімеру наповненого ВНТ з послідуною витримкою	Структурні дефекти зумовлені фазовим поділом між полімером та ВНТ можна звести до мінімуму, високе навантаження ВНТ (до 50% мас.)
Пульверизація [188, 189]	По мірі утворення	Полімер і нанотрубки змішували і подрібнювали в млині або двошнекових вальцях	Можливе прищеплення полімерів на ВНТ, можливе масштабне виробництво, відсутність розчинника

Нанокompозити на основі термопластичних полімерів, наповнених вуглецевими нанотрубками.

Останнє десятиліття характеризується різким зростанням інтересу до полімерних нанокompозитів, зокрема органо-неорганічних полімерних нанокompозитів з чітким фазовим поділом, які поєднують в собі властивості неорганічних частинок з властивостями органічних полімерних матриць.

В роботах вітчизняних та зарубіжних авторів наведено позитивні результати застосування полімерних композитів, наповнених ВНТ. Було встановлено, що у разі додавання ВНТ до полімерної матриці значно поліпшується стійкість та жорсткість покриття. За умов введення ВНТ відбувається модифікування кристалічної та надмолекулярної структур полімеру, тобто ВНТ у цьому випадку використовують як

центр кристалізації, а також з метою армування структури. Їхнє використання мотивують високими показниками питомої поверхні та поверхневої енергії, що забезпечує утворення нових зв'язків з елементами матеріалу, що модифікується. Вважається, що наночастки забезпечують одержання матеріалу з більш щільною структурою, а отже, і більш міцного матеріалу до стиску та удару; також введення ВНТ сприяє підвищенню тріщиностійкості матеріалу.

Ізотактичний поліпропілен (ІПП) є одним з найбільш вживаних термопластів, він складає близько 20% від загального світового виробництва поліолефінів. Його високі модуль пружності, цінні механічні властивості, низький розподіл молекулярної маси і висока прозорість гармонійно поєднані з фізико-механічними властивостями, а екологічність (вторинна переробка) і низька вартість надають йому додаткову перевагу. Завдяки своїй низькій вартості, низькій щільності, високій термічній стабільності і стійкості до корозії він широко використовується в медицині, харчовій промисловості (пакувальні плівки, пляшки) та електротехніці [190].

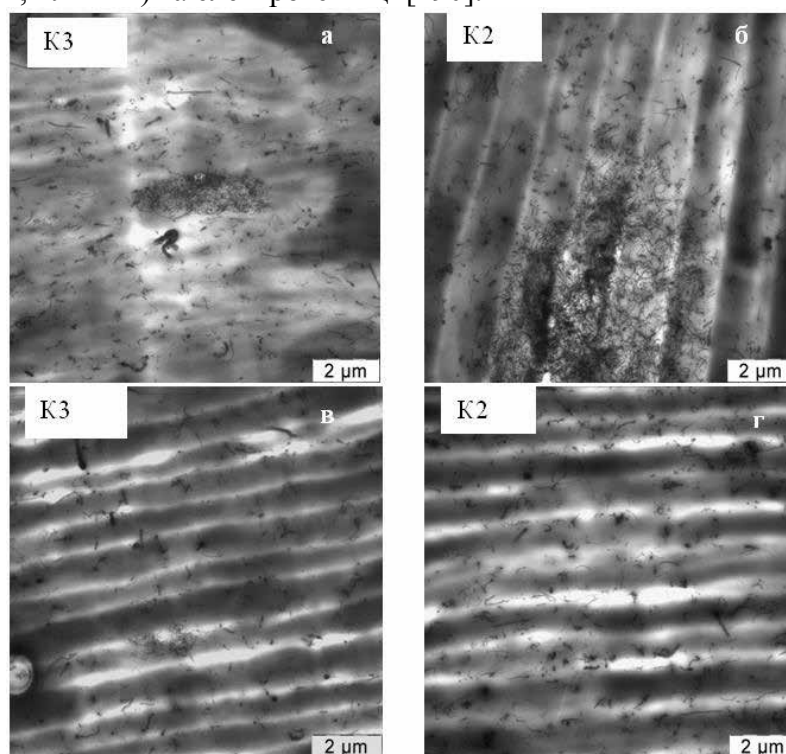


Рис. 6. ПЕМ мікрофотографії нанокомпозитів ІПП з 5 % мас. (2,5 % об.) немодифікованих (а, б) та модифікованих (в, г) БШВНТ.

Однак, незважаючи на всі ці переваги, поліпропіленові вироби також мають недоліки. Хоча його стійкість до тріщин дуже висока, в тріщині опір матриці ІПП низький; тому, коли існує тріщина або механічне пошкодження, матриця може легко ламатися, особливо при низьких температурах. Щоб протистояти цьому, ІПП, як правило, модифікують еластомерами. Однак це завжди призводить до зниження жорсткості і теплових властивостей. Розробка нанокомпозитів є відносно новою ідеєю отримання нових полімерних матеріалів з поліпшеними властивостями. Термічне розкладання звичайного поліпропілену пов'язано з ендотермічним ефектом і відбувається до початку втрати маси. На жаль, відносно низькі характеристики термо- та вогнестійкості ІПП обмежують умови та діапазон його практичного застосування. Останнім часом, цю проблему вирішують створенням ІПП нанокомпозитів [191–193].

Дані просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ) показали, що при вмісті 1 % мас. БШВНТ наповнювач досить однорідно розподіляється в полімері, проте зі збільшенням вмісту БШВНТ посилюється тенденція до агломерації частинок. На ПЕМ

мікрофотографії нанокompозитів ПП з 5 % мас. (2,5 % об.) немодифікованих (*a, б*) та модифікованих (*в, г*) БШВНТ (рис. 6) видно, що модифіковані нанотрубки краще змішуються з ПП. Композит містить менше агломератних включень, та й самі агломерати менші за розмірами і кількість їх менша, що свідчить про підвищення їх органofільності та покращення термодинамічної сумісності з неполярним полімером [194].

Додавання ВНТ до поліпропілену, значно впливає на процес його термічної деструкції [195]. Характерним є зростання термостабільності композитів ПП порівняно з чистим ПП [196].

Бездефектна поверхня ВНТ хімічно інертна і слабо взаємодіє з ПП та іншими полімерами, тому при синтезі нанокompозитів, зазвичай, користуються попередньою модифікацією поверхні різними функціональними групами, чи атомами [197, 198].

Додавання ВНТ до полімеру значно зменшує опір композита, при цьому зміна електропровідності носить пороговий характер, значне збільшення електропровідності спостерігається саме на порозі перколяції [199]. Після порогу перколяції електропровідність змінюється дуже мало, тому актуально виявити критичну концентрацію наповнювача в полімері, при якій нанокompозит стає провідним.

Введення ВНТ в полімерну матрицю стабілізує процеси термічної, та термоокислювальної деструкції. Автори [200, 201] вважають, що стабілізуючий ефект зумовлений бар'єрними властивостями ВНТ (сітка з нанотрубок в композиті перешкоджає переносу продуктів деструкції полімеру в самому матеріалі), та хімічною взаємодією ВНТ з макрорадикалами, які утворюються в результаті згоряння полімеру з утворенням стабільних сполук.

В роботі [202] методом ТГА вивчали термічну деструкцію ПП та композитів на його основі, та дійшли висновку, що ВНТ значно впливають на властивості стереоізомерів ПП і що оптимальна кількість наповнювача 0,1 – 0,4 % мас., оскільки така ступінь наповнення дозволяє зберегти здатність до пластичної деформації, помітно збільшує жорсткість композита і характеризується підвищеною термостабільністю.

У роботі [203] встановлено, що введення бінарної добавки ВНТ/ПГХ дозволяє одержувати поліпропіленові мононитки, що поєднують високі міцність, еластичність та антимікробні властивості. Доклінічні випробування показали, що створено високоякісний шовний матеріал, впровадження якого в хірургічну практику сприятиме розробці нових високоефективних технологій хірургічних втручань і профілактики післяопераційних ускладнень та дозволить замінити імпортні аналоги на вітчизняні.

Досліджено процеси формування волокон поліпропілену, наповненого вуглецевими нанотрубками (ВНТ), їхні механічні характеристики та біосумісність. Встановлено, що зростання вмісту вуглецевих нанотрубок у волокнах системи ПП–ВНТ приводить до збільшення в'язкості їхнього розплаву та зменшення еластичності. Тестування біосумісності волокон системи ПП–ВНТ показало немонотонний вплив вмісту трубок на сумісність полімерної матриці з живими тканинами. Виявлено, що композит з концентрацією ВНТ близько 1,0 % мас. викликає найменше збурення живого організму, а реакція тканин на імпланти має місцевий асептичний характер [204].

Введення БШВНТ в діелектричну матрицю поліметилметакрилату приводить до температурної залежності провідності, близької до стрибкової провідності зі змінною довжиною стрибка для трьохмірних випадків. При цьому використання вихідних та окислених БШВНТ дає різні результати, що вказує на зміну взаємодії між діелектричною матрицею та поверхневими атомами БШВНТ при їх окисненні [205].

Введення нанотрубок у ПЕГ призводить до зменшення його кристалічності. При диспергуванні ВНТ у полімерну матрицю їх гнучкість зростає. Цей ефект пов'язаний з руйнуванням жмутів нанотрубок під дією ультразвукових хвиль [206].

Фундаментальні дослідження наповнених ВНТ композитів

Дослідниками університету Райса [207] створено матеріал, який при регулярних навантаженнях стає міцнішим. Нанокompозит створено з вертикально розташованих БШВНТ, проміжки між якими заповнені поліметилсилоксаном. Циклічні навантаження на цей матеріал викликали не механічну втому, а зміцнення композиту. Стискання з частотою 5 разів на секунду протягом тижня збільшило жорсткість зразка на 12 %.

Як відомо, метали здатні зміцнюватись під дією деформуючого навантаження, що зумовлено перерозподілом дислокацій в кристалічній решітці. Для синтетичних матеріалів подібна властивість – виняток. Механізм зміцнення нового композита ще недостатньо вивчений. Важлива особливість цього механізму в тому, що статичне навантаження не змінює властивостей композита і лише динамічний вплив викликає ріст жорсткості [208].

На сьогодні відомо багато методів отримання композитів, наповнених ВНТ, і вони постійно оновлюються та вдосконалюються, їх можна розділити на фізичні (змішування НТ з полімером) та на хімічні (полімер утворюється в присутності НТ). В процесі подальшої обробки композити піддаються термічній обробці, пресуванню та ін.; при цьому відбуваються реакції полімеризації та поліконденсації, характерні для синтезу полімерів, які відрізняються тим, що в першому випадку проходить тільки розкриття ненасичених зв'язків або циклів з відповідним перегрупуванням валентних електронів, а в другому – поряд з перегрупуванням електронів утворюються побічні низькомолекулярні продукти.

Новий напрям створення композитних матеріалів – це хімічне модифікування полімерів. Результатом цих досліджень є створення сучасної промисловості виробництва і переробки полімерних матеріалів. Таким чином, у цілому буде вирішено завдання створення нових конструкційних та інших полімерних матеріалів практично для всіх галузей сучасної техніки. Вирішуються також проблеми, пов'язані з використанням полімерів у медицині, електроніці, оптиці й ряді суміжних проблем. Епоха великотоннажних полімерів і полімерних матеріалів достатньо повно реалізувалася, і важко чекати появи комерційно доступних нових великотоннажних полімерів. Такий стан речей пов'язаний з багатьма факторами (сировина, технології, можливість вирішувати багато проблем шляхом їх специфічного посилення). Проблеми, пов'язані із забезпеченням комплексу експлуатаційних властивостей виробів із полімерів, можуть бути успішно розв'язані, якщо є інформація про закономірності процесів структуроутворення, відомі механізми та параметри, що дозволяють ефективно впливати на процес синтезу.

Для спрощення завдання виявлення взаємозв'язку "склад – структура – властивості" визначено такі рівні структури: "система", "матеріал", "виріб". Характеризуючи "систему", мають на увазі властивості полімеру в стані термодинамічної рівноваги, в той час як у характеристиках "матеріалу" та "виробу" маємо інформацію про метастабільний стан "системи". Характеризуючи "матеріал", необхідно враховувати кінетичну стійкість структурної організації "матеріалу" та тенденції до її змін.

Вирішення поставлених проблем потребує застосування нових методів аналізу взаємозв'язку між структурною організацією та властивостями полімерного композита. Вплив структури на показники властивостей дво- та багатокомпонентних систем, як правило, досліджують експериментально. Однак цей підхід вимагає величезних затрат коштів та часу і не завжди забезпечує знаходження оптимального рішення.

Правильність рішення цієї проблеми визначає ефективність використання компонентів і всієї композиції. Успіх у галузі полімерного матеріалознавства потребує вирішення ряду теоретичних задач і в першу чергу кількісного визначення впливу структури на властивості багатокомпонентних композицій. У загальному вигляді ця проблема формулюється як така, що визначає мінімальну кількість необхідних компонентів, здатних забезпечити появу нової якості (характеристики) суміші компонентів.

Вирішення проблеми можна знайти шляхом пошуку кореляції між геометричними і фізичними характеристиками об'єкта. Це дозволяє зробити теорія перколяції. Назва теорії пов'язана із завданням знаходження критичної концентрації каналів, при якій у результаті їх злиття відбувається утворення безперервної системи. У такій системі каналів рідина може протікати (просочуватись) між двома будь-якими паралельними площинами, що знаходяться на великій відстані одна від одної. Застосування теорії перколяції можна розширити, якщо замість каналів розглядати системи провідників струму або теплопровідних елементів, наповнювачів полімерної матриці або термопласт-еластомерні композиції. На практиці давно помічено, що при переході через критичну концентрацію одного із компонентів значення деяких характеристик композиції змінюються дуже різко, відбувається інверсія фаз. Теорія перколяції дозволяє геометрично моделювати структуру багатокомпонентної композиції і її статистичні характеристики. Числове значення критичної концентрації введеного компонента, при якій з'являється нова характеристика (нова якість) матеріалу, в теорії протікання носить назву "пори́г перколяції".

Актуальність таких досліджень у науковому плані зумовлена можливістю зміни (молекулярний та надмолекулярний рівні) структурної організації в процесі синтезу. Проблеми структурного дизайну полімерної речовини – це проблеми самоорганізації та самозбирання структур складної будови. За визначенням самоорганізація є процесом виникнення, розвитку та зникнення макроскопічних структур у нерівноважних умовах. Такі структури привертають увагу багатьох дослідників як можливість створення ультратонких плівок певної структури, що набувають практичного застосування в оптиці, електроніці, сенсорній техніці. Найбільш поширеними видами полімерів, що здатні до самоорганізації, є функціональні супрамолекулярні полімери, здатні до самоорганізації у рідкому стані або рідкокристалічні полімери. Такі системи вивчаються вже багато років, однак ця галузь інтенсивно розвивається. Мезоморфні полімери, як відомо, здатні утворювати фази, що мають водночас властивості кристалів та ізотропних рідин. Складна молекулярна структура визначає їх здатність до самоорганізації, внаслідок чого виникають різноманітні супрамолекулярні структури.

Створення таких полімерів є завданням молекулярного дизайну. Молекулярний дизайн визначає можливість структурного дизайну у вигляді різноманітності структур, у вигляді дисків, колоноподібних структур і багатьох інших форм складної конфігурації. Розвиток таких полімерних систем вимагає вирішення багатьох фізико-хімічних проблем. До них належать: питання фазових перетворень в ультратонких плівках, організація супрамолекулярного порядку на поверхні і динаміка процесу, фізичні властивості у граничних умовах на поверхні.

Дуже цікаву проблему становить собою двовимірний фазовий розподіл площі молекулярних шарів та виникнення високосегрегованих мікрофаз, спільне існування різноманітних типів молекулярного пакування і структура поверхні розділу, а також структура поверхневих доменів. Регулюючи міжмолекулярні сили, можна контролювати створення кластерів і поверхневу структуру на нанометровій шкалі, мікродоменну структуру на субмікронній шкалі. Дійсно, структури, що зібрані на поверхні, є метастабільними. Це пов'язано з тим, що процес самозбирання охоплює селективну адсорбцію різноманітних ділянок макромолекули і їх агрегацію, хімічне або

фізичне зв'язування молекул з поверхнею, поверхневу дифузію й інші процеси, які створюють умови для виникнення локальних метастабільних конфігурацій та станів. Проблеми структурного дизайну взаємопов'язані з молекулярним дизайном.

Більш простим видом структурного дизайну є створення молекулярних композитів. Молекулярні композити – це різновид суміші полімерів. У традиційних сумішах полімерів, як правило, використовується термодинамічна несумісність компонентів і відбувається фазовий розподіл на рівні двох мікрофаз, які не перебувають у стані термодинамічної рівноваги. Молекулярні композити – це системи, в яких здійснено молекулярне диспергування одного компонента, що має жорсткі ланцюги стержнеподібної конфігурації у полімерній матриці. Цей напрям має помітний розвиток. Стрижнеподібний ланцюг становить собою посилювальний елемент матриці. Відомо, що ефективність підсилення волокнистими наповнювачами залежить від співвідношення між довжиною і діаметром волокна. Якщо посилювальний жорстколанцюговий полімер буде дисперговано у полімерній матриці на рівні окремих макромолекул, то досягається висока ефективність підсилення через велику різницю між довжиною і діаметром макромолекули. Отримання таких систем ми розглядаємо як структурний дизайн, тому що молекулярне диспергування є складним процесом, який вимагає створення певних умов. Поширений спосіб диспергування – це спільне розчинення жорсткого та матричного полімеру в загальному розчиннику. Якщо відомі умови утворення однофазного розчину, то з нього можуть бути отримані плівки, які становлять собою молекулярний композит. Звичайними перешкодами для такого процесу є низька розчинність, низькі критичні концентрації і можливість агрегації жорстколанцюгових молекул у фібрили, наслідком чого є утворення нанокомпозитів. Структурний дизайн може здійснюватися хімічними методами. Матрицею може бути більшість термопластичних полімерів (наприклад, поліаміди). Прекурсорний метод дає можливість застосовувати високі концентрації розчинів та здійснювати м'які умови виділення розчинника. Однак у багатьох випадках за таких умов утворюються нанокомпозити, в яких жорстколанцюговий полімер має схильність до агрегації у фібрили і мікродомени. Таким чином, концепція отримання молекулярних композитів досить складна для здійснення внаслідок складних умов змішування різнорідних несумісних молекул на молекулярному рівні. Тому реальним підходом до утворення систем з посилювальними жорстколанцюговими молекулами є утворення нанокомпозитів, в яких виникає фібрилізація жорстколанцюгових молекул з діаметром фібрили порядку 100 нм, диспергованих у матричному полімері. Однак і в цьому випадку важко попередити агрегацію фібрили у мікродомени. Хемосорбція, на відміну від фізичної адсорбції, носить вибіркового характер; вона протікає з великою інтенсивністю в місцях спотворення кристалічних ґрат (включеннями або «дірками»).

Вивчаючи механізм зміцнення полімерних нанокомпозитів Ю.С. Ліпатов з учнями досліджував кількісні структурні моделі, що описують ступінь зміцнення нанокомпозиту незалежно від типу наповнювача. Висновки показують, що завдяки малим розмірам частинок та зростанню поверхні їх контакту з матрицею, різко зростає роль міжфазних явищ та формування на частинках міцно зв'язаного міжфазного шару пропорційно до збільшення об'ємної частки наповнювача. При цьому ефективність залежить від геометрії частинок, тобто від площі контакту полімер–наповнювач, яка реалізує міжфазні області. Запропонована фрактальна модель дає кількісну оцінку відносної частки міжфазних шарів та прогнозування ступеня зміцнення полімерних нанокомпозитів [209]. Встановлено також, що ВНТ володіють такою ж здатністю до підсилення (підвищення модуля пружності) полімерів, як і ексфоліювані шаруваті силікати, які вважаються найбільш ефективними порівняно з іншими наповнювачами [210].

Застосування

Відповідно до галузі застосування наповнені ВНТ нанокompозити можна поділити на структурні та функціональні [211]. Для структурних композитів характерні унікальні механічні властивості вуглецевих нанотрубок, такі як високий модуль пружності, міцність на розрив і стійкість до руйнування, вони перспективні наповнювачі для отримання конструкційних матеріалів з істотно поліпшеними механічними властивостями. Функціональні полімерні композити, наповнені ВНТ, з урахуванням інших унікальних властивостей ВНТ, таких як електричні, теплові, оптичні та демпфіруючі разом з їх відмінними механічними властивостями, використовуються для розробки багатофункціональних композитів для застосування в таких областях, де потрібні висока зносостійкість, хімічна стійкість, електричний та термічний контроль, фотоемісія, електромагнітнопоглинаючі та енергозберігаючі характеристики.

Структурні нанокompозити, менш вимогливі до наповнювача (можна використовувати широкий спектр нанотрубок та їх сумішей).

Одним з найважливіших завдань в синтезі наномодифікованих композитів є необхідність однорідного розподілу наночастинок в матриці [212].

Таким чином основні завдання розробки наповнених НК полягають в:

- визначенні оптимальної концентрації нанонаповнювача,
- рівномірному розподілі наповнювача по всьому об'єму матриці (щоб використати площу поверхні та максимально задіяти поверхневу енергію ВНТ, які можна розглядати як молекули-диполі, здатні утворювати Ван дер Ваальсівські зв'язки).

В разі вирішення цих питань вдасться:

- збільшити міцність епоксидних зв'язуючих на 20–35%,
- збільшити тріщиностійкість ПКМ на 30–50%,
- збільшити міцність міжшарового зсуву ПКМ на 10–30%,
- підвищити інтервал робочих температур на 10–20°C,
- забезпечити зменшення впливу електромагнітного опромінення в радіодіапазоні 20–30 ДБ.

Використання ВНТ, завдяки їх високій анізотропії, дає можливість отримати електропровідні матеріали з дуже низьким перколяційним порогом, тобто з низьким вмістом наповнювача. Такі композити можна використовувати як сенсори, електроди, високоємнісні конденсатори, захисні покриття від електромагнітного випромінювання та ін.

Висновки

Створення наукових основ модифікування (легування) наночастинами полімерної матриці та розробка технологій виготовлення нового покоління нанокompозитних матеріалів актуальні для підвищення експлуатаційного ресурсу при знижених масі та габаритах полімерних конструкцій.

Нині вже накопичена істотна кількість даних про методи синтезу та властивості нанокompозитів з покращеними експлуатаційними характеристиками і вони свідчать про безумовний позитивний вплив ВНТ на конструкційні та функціональні властивості нанокompозитів.

Відмінні механічні властивості ВНТ в поєднанні з унікальними транспортними властивостями, поряд з іншими мультифункціональними характеристиками, надають величезний потенціал для застосувань полімерних нанокompозитів, наповнених ВНТ. Хоча численні дослідження, присвячені розробці полімерних нанокompозитів,

наповнених ВНТ, для різних цілей, їх застосування в реальних продуктах все ще перебуває на ранній стадії реалізації. Існують два основні взаємопов'язані питання, які необхідно вирішувати, перш ніж цей новий клас матеріалів можна широко застосовувати в реальних продуктах і системах, а саме: 1) відсутність розчинності і дисперсії ВНТ при змішуванні з полімерними смолами і 2) погана міжфазна адгезія між ВНТ і різними полімерами. Отже, залишається актуальним детальне вивчення впливу якості поверхні ВНТ, їх агрегатного стану (розчин, суспензія, сухі, пресовані чи дим), ступеня дисперсності, чистоти наповнювача (кількості домішок), методу наповнення та інших факторів на структуру та характеристики продукту.

Собівартість ВНТ може бути значно нижча за вартість макроволокон, які сьогодні використовують для модифікування термопластів, гум та інших матриць. Тому доступні у великих партіях і достатньо дешеві БШВНТ будуть прекрасним вибором для великомасштабного промислового застосування, якщо вдосконаляться методи приготування дисперсій та наповнення термопластів для промислового застосування. У кожного композита є своя оптимальна концентрація наповнювача, при якій спостерігаються оптимальні міцнісні характеристики і до досягнення якої вони поступово зростають. Надлишок ВНТ зумовлює перевагу сил притягання над силами відштовхування, і це приведе до утворення агломератів. Досліди свідчать, що наявність агломератів в нанокompозиті, негативно впливає на міцнісні характеристики.

На сьогодні є можливість впроваджувати деякі новації та технології; зокрема забезпечувати синтез відносно дешевих, конкурентоспроможних вуглецевих нанотрубок, їх різного роду очистку, функціоналізацію, диспергування, чи приготування наповнених ВНТ нанокompозитів. Створені композити можуть забезпечити одержання нових технологічних та конструкційних матеріалів для подальших наукових досліджень.

Література

1. Usuki A., Kojima Y., Kawasumi M. et al. Synthesis of nylon 6-clay hybrid // *J. Mater. Res.* – 1993. – V.8, N5. – P. 1179–1184.
2. Lan T., Pinnavaia T. Clay-reinforced epoxy nanocomposites // *Chem. Mater.* – 1994. – V. 6, N. 12. – P. 2216–2219.
3. Mai Y.-W., Yu Z.-Z. *Polymer nanocomposites.*- CRC Press Boca Raton Boston New York Washington, DC. – 2006. – 613 p.
4. Hussain F., Hojjati M., Okamoto M., Gorgan R.E. Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview // *J. Comp. Mater.* – 2006. – V. 40, N 17. –P. 1511-1575.
5. Sarasini F., Tirillo J., Ferrante L. et al. Drop-weight impact behaviour of woven hybrid basalt-carbon/epoxy Composites // *Composites.* – 2014. – Part B.–V. 59. – P. 204–220.
6. Dasari A., Yu Z.-Z., Mai Y.-W. Fundamental aspects and recent progress on wear/scratch damage in polymer nanocomposites// *Mater. Sci. Eng.* – 2009. – V. 63, N. 2. – P. 31–80.
7. Reddy M.M., Vivekanandhan S., Misra M. et al. Biobased plastics and bionanocomposites: Current status and future opportunities // *Prog. Polym. Sci.* – 2013. – V.38. – P. 1653–1689.
8. Wijewardane S. Potential applicability of CNT and CNT/composites to implement ASEC concept: A review // *Solar Energy.* – 2009. –V. 83. – P. 1379–1389.
9. Kickelbick G. Concepts for the incorporation of inorganic building blocks into organic polymers on a nanoscale // *Prog/ Polym Sci.* – 2003. – V. 28, N 1. – P. 83–114.
10. Sahoo N.G., Rana S.J., Cho W. et al. Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes // *Progress in Polymer Science.* – 2010. –V. 35. –P. 837-867.
11. Lubin G. *Handbook of composites.* Van nostrand reinhold company. – 1982. – 785 p.

12. Наполнители для полимерных композиционных материалов. Справочное пособие; Пер. с англ. под ред. П.Г. Бабаевского.- М.: Химия, 1981. – 736 с. Ил. Нью-Йорк: Ван ностранд Рейдолс, 1978.
13. Sebastian R., Noll A., Zhang G. et al. Friction and wear of PPS/CNT nanocomposites with formation of electrically isolating transfer films // *Tribology International*. – 2013. –V. 64. – P. 187–195.
14. Haydaruzzaman, Khan A.R., Khan M.A. et al. Effect of gamma radiation on the performance of jute fabrics-reinforced polypropylene composites // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2009. –V. 78. – P. 986–993.
15. Naffakh M., Diez-Pascual A.M., Marco C., Ellis G.J., Gomez-Fatou M.A. Opportunities and challenges in the use of inorganic fullerene-like nanoparticles to produce advanced polymer nanocomposites // *Prog.Polym.Sci.* – 2013. –V.38. – P. 1163–1231.
16. Kuchibhatla S.V.N.T., Karakoti A.S., Bera D., Seal S. One dimensional nanostructured materials // *Progress in Materials Science*. – 2007. – 52. – P. 699–913.
17. Najafi S.K. Use of recycled plastics in wood plastic composites: A review // *Waste Management*. – 2013. –V. 33. – P. 1898–1905.
18. Shubhra Q.T.H., Alam A.K.M.M. Effect of gamma radiation on the mechanical properties of natural silk fiber and synthetic E-glass fiber reinforced polypropylene composites: A comparative study // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2011. –V. 80. – P. 1228–1232.
19. Ramos A., Camean I., Garcia A.B. Graphitization thermal treatment of carbon nanofibers // *Carbon*. –2013. –V. 59. – P. 2–32.
20. Al-Saleh M.H., Sundararaj U. Review of the mechanical properties of carbon nanofiber/polymer composites // *Composites: Part A*. – 2011. –V. 42. – P. 2126–2142.
21. Diez-Pascual A.M., Naffakh M., Marco C. et al. High-performance nanocomposites based on Polyetherketones // *Progress in Materials Science*. – 2012. –V. 57. – P. 1106–1190.
22. Мамуня Е.П., Давиденко В.В., Лебедев Е.В. Влияние геометрических параметров каркаса, образованного дисперсным наполнителем, на свойства наполненных полимерных систем // *Коллоидный журнал*. – 1990. – Т. 52, №1. – С. 145–150.
23. Thostenson E.T., Ren Z., Chou T-W. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review // *Comp.. Sci. Technol.* – 2001. –V. 61,N.13. – P. 1899–1912.
24. Харрис П. Углеродные нанотрубы и родственные структуры., Новые материалы XXI века. М.: Техносфера, 2003. – 336 с.
25. Мищенко С.В., Ткачев А.Г. Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение. —М.: Машиностроение, 2008. — 320 с.
26. Bera D. Arc-discharge in solution [electronic resource]: a novel synthesis method for carbon nanotubes and in situ decoration of carbon nanotubes with nanoparticles. In: *Mechanical materials and aerospace engineering*. PhD University of Central Florida, Orlando, 2005.
27. Reich S. , Thomsen C., Maultzsch J. *Carbon Nanotubes: Basic Concepts and Physical Properties*. ISBN: 978-3-527-61805-7. John Wiley & Sons, September 2008. - 224 p.
28. Ma P.C., Siddiqui N.A., Marom G. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review // *Composites: Part A*. – 2010. – P. 1345–1367.
29. Дьячков П.Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения., М.:– БИНОМ, Лаборатория знаний, 2006. – 293 с.
30. Rakhimkulov A.D., Lomakin S.M., Dubnikova I.L. et al. The effect of multiwalled carbon nanotubes addition on the thermooxidative decomposition and flammability of PP/MWCNT nanocomposites // *J. Mater. Sci.* – 2010. – V. 45. P. 633-640.

31. Kashiwagi T. Flame retardant mechanism of the nanotubes based nanocomposites. Final report. Prepared for US Department of Commerce Building and Fire Research Laboratory National Institute of Standards and Technology. – September, 2007.
32. Walters D.A., Casavant M.J., Qin X.C. et al. In-plane-aligned membranes of carbon nanotubes // *Chem. Phys. Lett.* – 2001. – V.338. – P. 14–20.
33. Grady B. P. Carbon nanotube – polymer composites. Manufacture, Properties, and Applications. Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2011. – 339p
34. Мазуренко С.В., Журавський С.В., Гуня Г.М. та ін. Електрофізичні властивості полімерних наноккомпозитів на основі багатшарових вуглецевих нанотрубок, синтезованих на базальтовій лусці. *Хімія, фізика та технологія поверхні.* - 2014 - Т. 5, № 2. - С. 220-225.
35. Лисенков Е.А., Гомза Ю.П., Клепко В.В., Куницький Ю.А. Структура багатшарових карбонанотрубок та наноккомпозитів на їх основі. *Фізика і хімія твердого тіла.* – 2010. - Т. 11, №2. - С. 361-366.
36. Приходько Г.П., Гаврилюк Н.А., Диякон Л.В. и др. Полипропиленовые композиты, наполненные углеродными нанотрубками // *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии.* – 2006. – Т.4, вып.4. – С. 1081–1088.
37. Воробьева Е.А., Бачурин К.Е., Макунин А.В., Чеченин Н.Г. Синтез и исследование наноккомпозитов с включением углеродных нанотрубок. Труды XII Межвузовской научной школы молодых специалистов «Концентрированные потоки энергии в космической технике, электронике, экологии и медицине», Москва 21-22 ноября 2011, место издания НИИЯФ МГУ Москва, с. 127-132.
38. Цебенко М.В., Резанова В.Г., Мельник І.А., та ін. Наповнені поліпропіленові моно нитки// *Вісник КНУТД.*- 2012, №4 Полімерні, композиційні матеріали та хімічні волокна.- С. 93-96.
39. Семенов Ю.И., Мележик А.В. Приходько Г.П. и др. Синтез, структура, физико-химические свойства наноуглеродных наноматериалов // *Физико-химия наноматериалов и супрамолекулярных структур.*, Том.2/Под ред. А.П. Шпака, П.П.Горбика.-Киев:Наук.думка, 2007.,440 с.
40. Melezhik O.V., Sementsov Yu.I., Prikhod'ko G.P. et al. Carbon nanotubes and nanofibers pilot production // *Int. Conf. "Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems"*(CNCEHS'2010)24-30 June, 2010, Yalta, Ukraine.
41. Thostenson E.T., Ren Z.F., Chou T.W. Advances in the science and technology of CNTs and their composites: a review// *Com. Sci Technol.* – 2001. – V.61.-P.1899–1912.
42. Yang B.-X., Shi J.-H., Pramoda K.P., Goh S.H. Enhancement of the mechanical properties of polypropylene using polypropylene-grafted multiwalled carbon nanotubes // *Comp.Sci. Techn.* – 2008. –V. 68. – P. 2490–2497.
43. Jou W.S., Cheng H.Z., Hsu C.F. A carbon nanotube polymer-based composite with high electromagnetic shielding. // *J. Electron. Mater.* – 2006. –V. 35. – P. 462–470.
44. Li N., Huang Y., Du F., et al. Electromagnetic interference (EMI) shielding of single-walled carbon nanotube epoxy composites. // *Nano Lett.* – 2006 –V.6. - P. 1141–1145.
45. Yang Y., Gupta M.C., Dudley K.L., Lawrence R.W. Novel carbon nanotube-polystyrene foam composites for electromagnetic interference shielding. // *Nano Lett.* – 2005.–V. 5. – P. 2131–2134.
46. Hoang A.S. Electrical conductivity and electromagnetic interference shielding characteristics of multiwalled carbon nanotube filled polyurethane composite films. // *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.*-2011, 2. – 025007. – 5pp.
47. Philip B., Abraham J.K., Chandrasekhar A., Varadan V.K. Carbon nanotubes/PMMA composite thin films for gas-sensing applications. // *Smart Mater. Struct.* – 2003. –V. 12. – P. 935–939.

48. Lee S., Müller A.M., Al-Kaysi R., Bardeen C.J. Using perylene-doped polymer nanotubes as fluorescence sensors. // *Nano Lett.* – 2006. –V. 6. – P. 1420–1424.
49. Li J., Lu Y., Meyyappan M. Nano chemical sensors with polymer-coated carbon nanotubes. // *IEEE Sens. J.* – 2006. –V. 6. – P. 1047–1051.
50. Dervishi E., Li Z., Saini V., et al. Multifunctional coatings with carbon nanotubes for electrostatic charge mitigation. // *IEEE Trans. Ind. Appl.* – 2009. –V. 45.- P. 1547–1552.
51. Fu X., Zhang C., Liu T., Liang, R., Wang, B.: Carbon nanotube buckypaper to improve fire retardancy of high-temperature/high performance polymer composites. // *Nanotechnology.* – 2010. –V. 21. - 235701.
52. World's first carbon nanotube reinforced polyurethane wind blades, Accessed on 15th October 2011 <http://polymers.case.edu/stories/World's%20First%20PU%20CNT%20Blades.html>
53. Ravichandran J., Manoj A.G., Liu J., Manna I., Carroll D.L. A novel polymer nanotube composite for photovoltaic packaging applications. // *Nanotechnology.*- 2008.-V.19. -- 085712.
54. Zhao Y., Wei J., Vajtai R., Ajayan P.M., Barrera E.V. Iodine doped carbon nanotube cables exceeding specific electrical conductivity of metals. // *Sci. Rep.* 1.– 2011. - Article number: 83.
55. Zhou Z., Wang S., Zhang Y., Zhang Y. Effect of different carbon fillers on the properties of PP composites: comparison of carbon black with multiwalled carbon nanotubes. // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2006. - V. 102. - P. 4823–4830.
56. Xu D., Wang Z. Role of multi-wall carbon nanotube network in composites to crystallization of isotactic polypropylene matrix// *Polymer.* – 2008. - V. 49, P. 330–338.
57. Yuen S.M., Ma C.C., Chiang C.L., Lin Y.Y., Teng C.C. Preparation and morphological, electrical, and mechanical properties of polyimide-grafted MWCNT/polyimide composite, *J. Polym. Sci. A: Polym.Chem.* – 2007. - V. 45.- P. 3349–3358.
58. Chung D.D.L. Carbon materials for structural self-sensing, electromagnetic shielding and thermal interfacing// *Carbon.* – 2012 – V. 50. – P. 3342–3353.
59. Cebeci H., Guzman de Villoria R., Hart A. J., Wardle B. L. Multifunctional properties of high volume fraction aligned carbon nanotube polymer composites with controlled morphology. *Comp. Sci. Technol.* – 2009. –V. 69. – P. 2649–2656.
60. Thostenson E. T., Ren Z., Chou T-W. Advance sinthe science and technology of carbon nanotubes and their composites:a review. // *Comp. Sci.Technol.*. – 2001. – V. 61. – P.1899–1912.
61. Мамуня Є.П., Юрженко М.В., Лебедев Є.В. та ін. Електроактивні полімерні матеріали. –К.: Альфа Реклама, 2013. -402 с.
62. Бородулин А. С. Наномодификаторы для полимерных композиционных материалов. // *Все материалы. Энциклопедический справ очник.*-2012. – Т. 6. – С. 51-57.
63. Булярский С.В. Углеродные нанотрубки: технология, управление свойствами, применение. Изд-во ООО Стрежень, 2011. - 476 с.
64. Раков Є. Г. Методы получения углеродных нанотрубок // *Успехи химии.* – 2000. – Т.69, №1. - С. 41-59.
65. Dresselhaus M S, Dresselhaus G, Avouris P et. Al. Carbon Nanotubes. Synthesis, Strukture, Properties, and Applications// *Topics Applю Phys.*- V.80. (Berlin: Springer-Verlag, 2001.
66. Loiseau A et al. Understanding Carbon Nanotubes. From Basics to Applications// *Lecture Notes in Phisiks*, Vol. 677. Berlin: Springer, 2006.
67. Rotkin S V, Subramoneu S. Applied Physics of Carbon Nanotubes. Fundamentals of Theory, Optics and Transport Devices. Nanoscience and Technology. Berlin: Springer, 2005.

68. Липатов Ю.С. Будущее полимерных композиций. Киев: Наукова думка, 1984. 136 с.
69. Клинков А.С. Проектирование смесителей периодического действия при получении композитов заданного качества из отходов термопластов. / М.: Издательский дом «Спектр», 2012. – 196 с.
70. Бородулин А. С. Наномодификаторы для полимерных композиционных материалов. Все материалы. Энциклопедический справочник. Наноматериалы. С.51-57.
71. Комков М. А., Тарасов В. А. Технология намотки композитных конструкций ракет и средств поражения: Учеб. пос. М: МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2011. 431 с.
72. А.Ю.Билибин, И.М.Зорин. Деструкция полимеров, ее роль в природе и современных медицинских технологиях// Успехи химии. -2006- Т.75, № 2.-С.161-165.
73. Даниэльс Ф., Олберти Р. Физическая химия. Перевод с английского под редакцией д-ра хим наук, проф. К.В. Топчиевой. – Москва: Издательство «МИР», 1978. 645с.
74. Ajayan P.M, Schadler L.S, Braun P.V. Nanocomposite science and technology. Weinheim: Wiley-VCH, 2003. - P. 77–80.
75. Карпачева Г.П. Фуллеренсодержащие полимеры// Высокомолекулярные соединения. Обзор.- 2000 Сер. С.-. Т. 42,. № 11. С. 1974-1999.
76. Wang C., Guo Z.-X., Fu S., Wu W., Zhu D. Polymers containing fullerene or carbon nanotube structures. Review//Prog. Polym. Sci.- 2004. V. 29. P. 1079–1141.
77. Бадамшина Э.Р., Гафурова М.П. Модификация свойств полимеров путем допирования фуллереном C₆₀.// Высокомолекулярные соединения. Обзор. Сер. А. - 2008. - Т. 50, № 8. С. 1572-1584.
78. Li J, Ma P.C, Chow W.S, To C.K, Tang B.Z, Kim J.K. Correlations between percolation threshold, dispersion state and aspect ratio of carbon nanotube. // Adv Funct Mater. – 2007. – V. 17, N 16, P. 3207–3215.
79. Atovmyan E.G., Badamshina E.R., Estrin Ya.I. et al. Polyfunctional Cross-Linking Agents on the Fullerene C₆₀ Base for Polyurethane Nanocomposites// European Polymer Congress 2005. Moscow. 2005. Abstracts. P.56.
80. Coleman J.N., Khan U., Blau W.J., Gun'ko Y.K. Small but strong. A review of the mechanical properties of carbon nanotube–polymer composites// Carbon. - 2006. - V. 44, N 9. - P. 1624–1652.
81. Sahoo N. G, Rana S, Cho J. W, Li L, Chan S. H. Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes. // Prog Polym Sci – 2010. – V. 35, N.7. – P. 837–867.
82. Ajayan P.M, Stephan O, Colliex C, Trauth D. Aligned carbon nanotube arrays formed by cutting a polymer resin-nanotube composite// Science.- 1994.- V. 265.-P.1212–1214.
83. Moniruzzaman M., Winey K.I. Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes. // Macromolecules. - 2006. - V. 39, N. 16. - P. 5194–5205.
84. Iijima S.: Helical microtubules of graphitic carbon. // Nature. – 1991. –V. 354.-P. 56–58.
85. Brichka S.Ya., Prikhod'ko G.P., Brichka A.V., Ogenko V.M., Chuiko A.A. Matrix synthesis of N-containing carbon nanotubes // Theoretical and Experimental Chemistry. - 2002. - Vol. 38, №2. - P. 114-117.
86. Ebbesen, T.W., Ajayan, P.M.: Large-scale synthesis of carbon nanotubes. // Nature. – 1992. –V. 358. – P. 220–222.
87. Ebbesen T.W., Hiura H., Fujita J. et al. Patterns in the bulk growth of carbon nanotubes. // Chem. Phys. Lett. – 1993. –V. 209. – P. 83–90.
88. Dresselhaus M.S., Lin Y.M., Rabin et al. Nanowires and nanotubes. // Mat. Sci. Eng. C. – 2003. – 23. – P.129–140.
89. O'Connell M.J. Carbon Nanotubes: Properties and Applications. - Taylor & Francis, Boca Raton, 2006. 37p.

90. Dresselhaus M. S., Dresselhaus G., Eklund P. C. Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes. - San Diego: Academic Press, 1996. – 985p.
91. Saito R, Dresselhaus G, Dresselhaus M S Physical Properties of Carbon Nanotubes. - Singapore: World Scientific, 1998. – 359p.
92. Dresselhaus M. S., Dresselhaus G., Avouris P. Carbon Nanotubes. Synthesis, Structure, Properties, and Applications// Topics in Applied Physics.- Vol.80. - Berlin: Springer-Verlag, 2001. – 425p.
93. Елецкий А.В. Сорбционные свойства углеродных наноструктур // Усп. физ. наук. —2004. —Т.174, № 11. —С. 1191—1231.
94. Елецкий А.В. Механические свойства углеродных наноструктур и материалов на их основе // Усп. физ. наук. —2007. —177, №3. —С. 233—274.
95. Мищенко С.В., Ткачев А.Г. Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение. —М.: Машиностроение, 2008. —320 с.
96. Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства // Усп. физ. наук.- – 2002.- Т.172, №4. – С.401– 438.
97. Е.М. Руденко¹, І.В. Короташ, В.Ф. Семенюк, К.П. Шамрай. Установка для прецензійного іонно-плазмового формування вуглецевих нанотрубок в єдиному вакуумно-технологічному циклі. // Наука та інновації. - 2009. - Т. 5. № 5. - С. 5—8.
98. Qian D., Wagne, G.J., Liu W.K. et al. Mechanics of carbon nanotubes. // Appl. Mech. Rev. – 2002. – V.55. – P. 495–533.
99. Che J.W., Cagin T., Goddard W.A. Thermal conductivity of carbon nanotubes. // Nanotechnology. – 2000. – V.11. – P. 65–69.
100. Kim P., Shi L., Majumdar A., McEuen P.L. Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes. // Phys. Rev. Lett. – 2001. – V.87, N. 21. –215502 - P.1–4
101. Pop E., Mann D., Wang Q. et al: Thermal conductance of an individual single-walled carbon nanotube above room temperature. // Nano Lett. – 2006. –V. 6. – P.96–100.
102. Sukhadolou A.V., Ivakin E.V., Ralchenko et al. Thermal conductivity of CVD diamond at elevated temperatures. // Diam. Relat. Mater. – 2005. –V. 14. – P. 589–593.
103. Pantea D., Darmstadt H., Kaliaguine S. et al. Electrical conductivity of thermal carbon blacks: Influence of surface chemistry. // Carbon. – 2001. –V. 39. – P. 1147–1158.
104. Durkop T., Getty S.A., Cobas E., Fuhrer M.S. Extraordinary mobility in semiconducting carbon nanotubes. // Nano Lett. – 2004. –V. 4. – P. 35–39.
105. Хаврусъ В.О., Луньов М.К., Стрижак П.Є. та ін. Каталітичний синтез вуглецевих нанотрубок та їх адсорбційні властивості. // Вісник НАУ. - 2005. - №1.- С. 207-210.
106. Damnjanovic M., Milosevic I., Vukovic T., Sredanovic R. Full symmetry, optical activity, and potentials of single-wall and multiwall nanotubes. // Phys. Rev. B. – 1999. – V. 60. – N 4. – P. 27-28.
107. Alon O.E Number of Raman– and infrared–active vibrations in single–walled carbon nanotubes // Phys. Rev. B. - 2001. – V. 63. 201403 (R). - Virt. J. Nano. Sci. & Tech., Vol. 3, issue 21.
108. Dobardzic E., Milosevic I., Nikolic B., et. al. Single–wall carbon nanotubes phonon Symmetry–based calculations spectra. // Phys. Rev.B. – 2003. – V. 68. 045408.
109. Лозовик Ю.Е., Попов А.М. Образование и рост углеродных наноструктур – фуллеренов, наночастиц, нанотрубок и конусов // Успехи физических наук.– 1997. – Т. 167, № 7. – С. 751 – 774.
110. Thess A., Lee R, Nikolaev P. et al. Crystalline ropes of metallic carbon nanatubes // Science. – 1996. – V. 273. – P. 483 – 487.
111. Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки // Успехи физических наук. – 1997. – Т. 167, № 9. – С. 945 – 972.

112. Reznik D., Olk C.H., Neumann D.A., Copley I.R.D. X-ray powder diffraction from carbon nanotubes and nanoparticles // *Phys. Rev.B.* – 1995. – V. 52, N 1. – P. 116 – 124.
113. Qian W., Liu T., Wei F. et al. The evaluation of the gross defects of carbon nanotubes in a continuous CVD process // *Carbon.* – 2003. – V. 41. –P. 2613 – 2617.
114. Loiseau A., Launois-Bernede P., Petit P. et al. *Understanding Carbon Nanotubes from Basics to Application*, Springer, Berlin, 2006.
115. Tanaka K., Yamabe T., Fukui K. *The Science and Technology of Carbon Nanotubes*, Elsevier, Amsterdam, 1999.
116. Семенцов Ю.И., Мележик А.В., Приходько Г.П., Гаврилюк Н.А. Пятковский М.Л., Янченко В.В. Синтез, структура, физико-химические свойства нанотрубок. // *Физико-химия наноматериалов и супрамолекулярных структур. Том.2/Под ред. А.П. Шпака, П.П.Горбика.*- Киев:Наук.думка, 2007.-440 с.
117. Meuyarpan M. *Carbon Nanotubes: Science and Applications*. Taylor & Francis, Boca Raton, 2005.
118. Datasheet Nanocyl™ NC7000: Nanocyl S.A., Sambreville, Belgium, 2010.
119. Datasheet Baytubes® C150P: Bayer Material Science AG, Leverkusen, Germany, 2009.
120. Krause B., Mende M., Pötschke P., Petzold G.: Dispersability and particle size distribution of CNTs in an aqueous surfactant dispersion as a function of ultrasonic treatment time// *Carbon.*- 2010. V.48.- P.2746–2754
121. Alig I., Pötschke P., Lellinger D. et. al. Establishment, morphology and properties of carbon nanotube networks in polymer melts. // *Polymer.*- 2012.-V. 53, P.4–28.
122. Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены: Учебн. пособие / Э.Г. Раков — М.: Университетская книга, Логос, 2006. - 376 с.
123. MacKenzie K.J, Dunens O.M, Harris A.T. An updated review of synthesis parameters and growth mechanisms for carbon nanotubes in fluidized beds. // *Industrial & Eng. Chem. Res.*- 2010. –V. 49.- P. 5323-5338.
124. Jakubek L.M, Marangoudakis S., Raingo J.et al. The inhibition of neuronal calcium ion channels by trace levels of yttrium released from carbon nanotubes. // *Biomaterials.*- 2009.-V. 30.-P. 6351-6357
125. Hou P-X, Liu C, Cheng H-M . Purification of carbon nanotubes // *Carbon.*- 2008.- V.46.-P, 2003-2025.
126. Ebbesen T.W., Ajayan P.M., Hiura H., Tanigaki K. Purification of nanotubes // *Nature.*- 1994.-V.367.-P. 519.
127. Xu Y.Q., Peng H., Hauge R.H., Smalley R.E. Controlled multistep purification of single-walled carbon nanotubes // *Nano Letters.*- 2005 V.5.-P. 163-168.
128. Meyer-Plath A., Orts-Gil G., Petrov S. et al. . Plasma-thermal purification and annealing of carbon nanotubes // *Carbon.*- 2012.- V.50.-P. 3934-3942.
129. Ma P.-C., Siddiqui N. A., Marom G, Kim J.-K. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review // *Composites: Part A.* – 2010. –V. 41. – P. 1345–1367.
130. Ковальская Е.А., Приходько Г.П., Картель М.Т., Семенцов Ю.И. Физико-химические основы методов очистки углеродных нанотрубок (обзор). *Хімія, фізика та технологія поверхні.* 2012. - Т.3. №1. – С. 20-44.
131. Гевко П. Н., Окотруб А.В., Булушева Л.Г., Юшина И.В. Влияние отжига на оптические спектры поглощения одностенных углеродных нановолокон. *Физика твердого тела.*- 2006, Т. 48, вып. 5.-С.947-951.
132. Степанищев Н. Наноккомпозиты: проблемы наполнения//*Пластикс.*- 2010. - Т. 86, №4. – С. 22-27.
133. Walters D.A., Casavant M.J., Qin X.C., et al. In-plane-aligned membranes of carbon nanotubes // *Chem. Phys. Lett.*- 2001.- V.338.- P. 14–20.

134. Ray S.S. *Polymer Nanocomposites and Their Applications*, American Scientific Publishers, Stevenson Ranch, California, 2006.-P. 68-187.
135. Smrutisikha B. Dispersion and reinforcing mechanism of carbon nanotubes in epoxy nanocomposites // *Bull. Mater. Sci.*- 2010.-V.33, N. 1.-P. 27–31.
136. Hao Y., Qunfeng Z., Fei W., Weizhong Q., Guohua L. Agglomerated CNTs synthesized in a fluidized bed reactor: Agglomerate structure and formation mechanism // *Carbon.*-2003.-V.41 P. 2855–2863.
137. Wei H.-F., Hsiue G.-H., Liu C.-Y. Surface modification of multi-walled carbon nanotubes by a sol-gel reaction to increase their compatibility with PMMA resin // *Comp. Sci. Techn.*- 2007.- Vol. 67- P. 1018-1026.
138. Bokobza L. Multiwall carbon nanotube elastomeric composites: A review // *Polymer.*-2007.- Vol. 48.-P. 4907-4920.
139. Peng-Cheng Maa, Naveed A. Siddiqui a, Gad Marom b, Jang-Kyo Kim. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review.- // *Composites: Part A.*-2010.- V.41.-P. 1345–1367.
140. Zou Y., Feng Y., Wang L., Liu X.. Processing and properties of MWNT/HDPE composites// *Carbon.*- 2004.- V.42.- P.271-277.
141. Tang W., Santare M.H., Advani S.G. Melt processing and mechanical property characterization of multi-walled carbon nanotube/ high density polyethylene (MWNT/HDPE) composite films// *Carbon.*-2003.- V.41.- P. 2779-2785.
142. Lau K.T., Hui D. Effectiveness of using carbon nanotubes as nano-reinforcements for advanced composite structures// *Carbon.*-2002.- V.-40/ P. 1597-1617.
143. Бурлака О.М., Пірко Я.В, Ємець А.І., Блюм Я.Б. Вуглецеві нанотрубки та застосування їх для генетичної трансформації рослин. Бионаноматериали. // *Наноструктурное материаловедение.*-2011, №2.- С.84-101.
144. Mack C., Sathyanarayana S., Weiss P. et al. Twin-screw extrusion of multi walled carbon nanotubes reinforced polycarbonate composites: Investigation of electrical and mechanical properties. *IOP Conf. Ser. Mat. Sci. Eng.*, 2012.- V.40, 012020.
145. Kasaliwal G., Gödel A., Pötschke P.: Influence of processing conditions in small-scale melt mixing and compression molding on the resistivity and morphology of polycarbonate–MWNT composites // *J. Appl. Polym. Sci.*- 2009.-V.112.-P. 3494–3509.
146. Mamunya Y., Boudenne A., Lebovka N. Et al: Electrical and thermophysical behaviour of PVC-MWCNT nanocomposites // *Compos. Sci. Technol.*-2008.- V. 68.-P. 1981–1988.
147. Castillo F.Y., Socher R., Krause B., Headrick R., Grady B.P., Prada-Silvy R., Pötschke P.: Electrical, mechanical, and glass transition behavior of polycarbonate-based nanocomposites with different multi-walled carbon nanotubes // *Polymer.*-2011.-V.52.- P. 3835–3845.
148. Menzer K., Krause B., Boldt R., Kretzschmar B. et al. Percolation behaviour of multiwalled carbon nanotubes of altered length and primary agglomerate morphology in melt mixed isotactic polypropylene-based composites. *Compos. Sci. Technol.*-2011.- V.71.-P. 1936–1943
149. McNally T., Pötschke P., Halley P. et al. Polyethylene multiwalled carbon nanotube composites // *Polymer.*- 2005.- V.46.- P. 8222–8232.
150. Корсканов В.В., Карпова І.Л., Усенко А.А. Дослідження Р-В-Т властивостей нанокомпозитів на основі ПА-БКНТ // *Полімерний журнал.* -2013.-Т.35 №1.С. 60-63.
151. *Polymer nanotube nanocomposites. Synthesis, properties and applications.* Ed. Mittal V. Wiley, New Jersey, 2010, USA.
152. Sementsov Yu.I, Prikhod'ko G.P., Melezhyk A.V. et al. Physicochemical properties and biocompatibility of polymer/carbon nanotubes composites // In.book “*Nanomaterials and Supramolecular Structure*”. A.P.Shpak, P.P.Gorbyk (eds.).Springer Science + Bussines Media B.V., 2009.-P.347-368.

153. Ajayan P.M, Schadler L.S, Braun P.V. Nanocomposite science and technology. Weinheim: Wiley-VCH; 2003. P. 77–80.
154. Wang K., Chen F., Li Z., Fu Q. Control of the hierarchical structure of polymer articles via “structuring” processing// *Prog. Polym. Sci.* - 2014.-V. 39, Iss.5.- P. 891–920.
155. Алдошин С.М., Бадамшина Э.Р., Каблов Е.Н. Полимерные нанокомпозиты – новое поколение полимерных материалов с повышенными эксплуатационными характеристиками. Сб. трудов. Междунар. форума по нанотехнологиям «Rusnanotech 08». М.: РОСНАНО, 2008. Т.1. С.385-386.
156. Sementsov Yu.I., Gavriilyuk N.A, Prikhod'ko G.P. et al. Properties of PTFE-MWNT Composite Materials // In book “Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials”.-P.757-763. NATO Security through Science Series A: Chemistry and biology.Springer Science + Bussines Media, 2007.
157. Wang C., Guo Z.-X., Fu S., Wu W., Zhu D. Polymers containing fullerene or carbon nanotube structures. *Prog. Polym. Sci.* 2004. V. 29. P. 1079–1141. Review.
158. Бадамшина Э.Р., Гафурова М.П. Модификация свойств полимеров путем допирования фуллереном C₆₀ Обзор // *Высокомолекулярные соединения.* - . 2008, Сер. А.- Т. 50, № 8.- С. 1572-1584.
159. Li J., Ma P.C., Chow W.S.et al. Correlations between percolation threshold, dispersion state and aspect ratio of carbon nanotube// *Adv Funct Mater.*- 2007.- V. 17.P.3207–3215.
160. Гунько Г.С., Больбух Ю.Н., Приходько Г.П. и др. Структурообразование в дисперсных системах на основе полистирола и многослойных углеродных нанотрубок // *Укр. хим. журнал.*–2012.-Т.78, №3.-С.34-39
161. Resanova N.M. Kartel M.T. Sementsov Yu.I. et al. Rheological Properties of Molten Mixtures of Polyp-ropylene Copolyami-de/Carbon Nanotubes // *Chemistry, physics and technology of surfase.*-2011.-Vol.2, No4.-P.451-455.
162. Ray S.S., Bousmina M. Polymer nanocomposites and their applications. Stevenson Ranch, CA, American Scientific Publ., Stevenson Ranch, California, 2006, pp. 68-187.
163. Smrutisikha B. Dispersion and reinforcing mechanism of carbon nanotubes in epoxy nanocomposites // *Bull. Mater. Sci.*- 2010.- V. 33, No. 1.-P. 27–31.
164. Гаркуша О.М., Махно С.М., Приходько Г.П. Структурні особливості та властивості полімерних нанокомпозитів при низьких концентрацій наповнювача *Хімія, фізика та технологія поверхні.*- 2010. Т.1, №.1.-С.103-110.
165. Sato H., Sano M. Characteristics of ultrasonic dispersion of carbon nanotubes aided by antifoam // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.*- 2008 .-V.322, P. 103
166. Fire Retardancy of Polymers. New Strategies and Mechanisms. Ed. T R. Hull, B.Kandola, Royal Society of Chemistry, 2009
167. Krueger A. Carbon Materials and Nanotechnology. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2010.
168. Optimization of Polymer Nanocomposite Properties. Ed. V. Mittol, WILEY-VCH VerlagGmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2010.
169. Семенов Ю.І. Пятковський М.Л. Гаврилюк Н.А. та ін. Нанокомпозити фторопласт 4 – вуглецеві нанотрубки. Одержання, структура та механічні властивості // *Хімічна промисловість України.*-2009, вип.5. - С.59-64
170. Grossiord N., Loos J., Regev O., Koning C.E. Toolbox for dispersing carbon nanotubes into polymers to get conductive nanocomposites// *Chem Mater.*- 2006.-V.18.-P. 1089–1099.
171. Du J.H., Bai J., Cheng H.M. The present status and key problems of carbon nanotube based polymer composites.// *Express Polym Let.*- 2007.-V.1.-P. 253–273.
172. Zhang Q.H., Chen D.J. Percolation threshold and morphology of composites of conducting carbon black/polypropylene/EVA// *J Mater Sc.*- 2004.- V.39.-P.1751–1757.
173. Hill D.E, Lin Y., Rao A.M, Allard L.F, Sun Y.P. Functionalization of carbon nanotubes with polystyrene// *Macromolecules.*-2002.- V.35.-P.9466–9471.

174. Kim J.Y, Kim S.H. Influence of multiwall carbon nanotube on physical properties of poly(ethylene 2,6-naphthalate) nanocomposites// *J Polym Sci B* .-2006.- V.44.-P.1062–1071.
175. Большух Ю.М., Гунько Г.С., Приходько Г.П., Тьортих В.А. Полімерні композити на основі 2-гідроксіетилметакрилату та багатощарових вуглецевих нанотрубок // *Наноструктурное материаловедение*.–2011, № 3.–С.52-66.
176. Gojny F.H., Wichmann M.H.G., Krcke U. et al. Carbon nanotube reinforced epoxy-composites: enhanced stiffness and fracture toughness at low nanotube content// *Comp. Sci. Technol*.- 2004.-V.64.-P.2363–2371.
177. Moisala A., Li Q., Kinloch I.A., Windle A.H. Thermal and electrical conductivity of single- and multi-walled carbon nanotube-epoxy composites//*Comp. Sci. Technol*.- 2006.-V.66. P.1285–1288.
178. Ma P.C., Kim J.K., Tang B.Z. Effects of silane functionalization on the properties of carbon nanotubes/epoxy nanocomposites// *Comp. Sci. Technol*.- 2007.-V.67.-P.2965–2972.
179. Ma P.C., Tang B.Z., Kim J.K. Effect of CNT decoration with silver nanoparticles on electrical conductivity of CNT-polymer composites// *Carbon*.- 2008.-V.46.-P.1497–1505.
180. Kosmidou T.V., Vatalis A.S., Delides C.G., et al. Structural, mechanical and electrical characterization of epoxy-amine/carbon black nanocomposites // *Expr. Polym/ Lett*.- 2008.-V.2.-P.364–372.
181. Ma P.C., Liu M.Y., Kim J.K., Tang B.Z., et al. Development of electrically conducting nanocomposites by employing hybrid fillers of carbon nanotubes and carbon black ACS //*Appl. Mater. Interfaces*.- 2009.-V.1.-P.1090–1096.
182. Пахаренко В.А., Зверлин В.Г., Кириенко Е.М. Наполненные термопласты. Техніка. Киев.1986. – 200 с
183. Grossiord N., Loos J., Regev O., Koning C.E. Toolbox for dispersing carbon nanotubes into polymers to get conductive nanocomposites// *Chem Mater*.- 2006.-V.18.-P.1089–1099.
184. Брацыхин Е.А., Шульгина Э.С. Технология пластических масс: Уч. пос. Изд-во Химия, 1982, 328 с.
185. Grossiord N., Loos J., Regev O., Koning C.E. Toolbox for dispersing carbon nanotubes into polymers to get conductive nanocomposites. *Chem Mater* 2006;18:1089–99.
186. Wardle B.L., Saito D.S., Garcia E.J. et al. Fabrication and characterization of ultrahigh-volume fraction aligned carbon nanotubepolymer composites//*Adv Mater*.- 2008.- V.20.-P.2707–2714.
187. Vigolo B., Penicaud A., Coulon C., et al. Macroscopic fibers and ribbons of oriented carbon nanotubes// *Science*.- 2000.-V.290.- P.1331–1334.
188. Mamedov A.A., Kotov N.A., Prato M., et al. Molecular design of strong single-wall carbon nanotube/polyelectrolyte multilayer composites// *Nat. Mater*.- 2002.-V.1.-P. 190–194.
189. Xia H., Wang Q., Li K., Hu G.H. Preparation of polypropylene/carbon nanotube composite powder with a solid-state mechanochemical pulverization process//*J Appl. Polym. Sci*.- 2004/-V.93.-P.378–386.
190. Masuda J., Torkelson J.M. Dispersion and major property enhancements in polymer/multiwall carbon nanotube nanocomposites via solid-state shear pulverization followed by melt mixing// *Macromolecules*.- 2008.-V.41.- 5974–5977.
191. ГОСТ 26996-86 Полипропилен и сополимеры пропилена.
192. Giannelis E. Polymer layered silicate nanocomposites // *Adv Mater*. – 1996. – V. 8. – N 1. – P. 29.
193. Gilman J. W., Kashiwagi T., Nyden M. R. Flammability Studies of Polymer Layered Silicate Nanocomposites: Polyolefin, Epoxy, and Vinyl Ester Resins //In book:

- Cemistry and Technology of Polymer Additives. – Chapter 14 /Ak-Malaika S., Golovoy A., Wilkie C. A. – Blackwell Science Inc. ; Malden MA, 1999. – P. 249.
194. Zanetti M., Lomakin S., Camino G. Polymer layered silicate nanocomposites // *Macromol. Mater Eng.* – 2000. – V. 279. – № 1. – P. 1.
 195. Систер В.Г., Иванникова Е.М., Ломакин С.М. Сравнительный анализ термостабильности полимерных нанокмпозитов на основе полипропилена. // *Наноматериалы и нанотехнологии.*- 2012,№3.- С.13-28.
 196. Rakhimkulov A. D., Lomakin S.M., Dubnikova, I. L., et al. The effect of multi-walled carbon nanotubes addition on the thermo-oxidative decomposition and flammability of PP/MWCNT nanocomposites // *J. Mater. Sci.* – 2010. - V.45, N3. – P.633 – 640.
 197. Lomakin S. M., Dubnikova I. L., Berezina S. M., G. E. Zaikov. Thermal degradation and combustion of a polypropylene nanocomposite based on organically modified layered aluminosilicate // *Polym. Sci. Series A.*- 2006.- V.48, Iss,1.-P. 72-84.
 198. Мельник І.А. Вплив повторних екструзій на властивості розплавів сумішей поліпропілен/співполіамід/вуглецеві нанотрубки. - //Вісник Київського національного університету технологій та дизайну. - 2011, №3. - С.50-53.
 199. Khabashesku V. N. Covalent functionalization of carbon nanotubes: synthesis, properties and applications of fluorinated derivatives// *Rus. chem. rev.*- 2011.-V. 80, N 8.-P. 705–725.
 200. Mittal V. Carbon Nanotubes Surface Modifications: An Overview Published Online: 27 APR 2011.
 201. Москалюк О.А., Алешин А.Н., Цобкалло Е.С., и др. Электропроводность полипропиленовых волокон с дисперсными углеродными наполнителями // *Физика твердого тела.* - 2012. - Т. 54, №10. - С. 1993-1998.
 202. Raravikar N. R., Schadler L. S., Vijayaraghavan A. et al. Synthesis and Characterization of Thickness-Aligned Carbon Nanotube-Polymer Composite Films // *Chem. Mater.* - 2005.-V. 17.-P. 974-983.
 203. Marosfoi B. B., Szabo A., Marosi Gy et al. Thermal and spectroscopic characterization of polypropylene-carbon nanotube composites // *J. Therm.Anal. Cal.*- 2006.-V.86, N 3.- P. 669-673.
 204. Ковальчук А.А., Щеголихин А.Н, Дубникова И.Л. и др. Нанокмпозиты полипропілен/многостенные углеродные нанотрубы: получение методом полимеризации in situ и свойства// *Пластические массы.*- 2008,№1.- С. 27-30.
 205. Мельник І.А., Резанова В.Г., Цебрєнко М.В.та ін. Поліпропіленові хірургічні мононитки з антимікробними властивостями// *Вісник Київського національного університету технологій та дизайну.*- 2013, №2.- С79-85.
 206. Семенцов Ю.І., Приходько Г.П., Картель М.Т. та ін. Волокна поліпропілену, наповненого вуглецевими нанотрубками: механічні характеристики та біосумісність // *Хімія, фізика та технологія поверхні.*- 2013.- Т. 4, № 2. - С. 191-195.
 207. Тотосов И.В., Романенко А.И., Аникеева О.Б и др. Влияние диэлектрической матрицы на электропроводность нанокмпозитов на основе окисленных многослойных углеродных нанотрубок// *Journal of Siberian Federal University. Mathematics & Physics.*- 2011, V.4, N2.-P. 175–181.
 208. Carey J. B., Patra K. P., Ci L., Silva G. G., Ajayan M. P. Observation of Dynamic Strain Hardening in Polymer Nanocomposites. *ACS Nano*, 2011, 5 (4), pp 2715–2722.
 209. Козлов Г.В., Маламатов А.Х., Буря А.И., Ліпатов Ю.С. Механизмы упрочнения полимерных нанокмпозитов. *Доповіді Національної академії наук України.*- 2006,№7.- С. 148-152.
 210. Козлов Г.В., Буря А.И., Ліпатов Ю.С.. Механизм усиления полимерных нанокмпозиов наполненных углеродными нанотрубками. *Доповіді Національної академії наук України.* 2008. №1. с. 132-136.

211. Воробьева Е.А., Бачурин К.Е., Макунин А.В., Чеченин Н.Г. Синтез и исследование нанокompозитов с включением углеродных нанотрубок. Труды XII Межвузовской научной школы молодых специалистов «Концентрированные потоки энергии в космической технике, электронике, экологии и медицине», Москва 21-22 ноября 2011.
212. Тарасов В.А., Степанищев Н.А.. Применение нанотехнологий для упрочнения полиэфирной матрицы композиционного материала. Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана №, 2010, с. 25-36.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ НАПОЛНЕННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ (ОБЗОР)

Н.А. Гаврилюк, Г.П. Приходько, М.Т. Картель

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина*

Обзор посвящен достижениям в области получения нанокompозитов термопластичный полимер/углеродные нанотрубки. Обобщены основные методы их получения. Описаны физико-химические свойства и влияние таких факторов, как чистота, дисперсность и состояние поверхности нанонаполнителя. Он охватывает фундаментальные и прикладные исследования, а также возможные направления для дальнейшего изучения нанокompозитов высоких технологических и эксплуатационных свойств с целью повышения эффективности использования УНТ в составе полимерных композитных материалов.

PREPARATION AND PROPERTIES OF NANOCOMPOSITES BASED ON THERMOPLASTIC POLYMERS FILLED WITH CARBON NANOTUBES (REVIEW)

N A Gavrylyuk, G.P Prikhod'ko M.T Kartel

*Chuiko Institute of Surface Chemistry. National Academy of Sciences of Ukraine.
General Naumov Street, 17, Kyiv, 03164, Ukraine*

The review is devoted to progress in preparation of nanocomposites with thermoplastic polymer/carbon nanotubes. The main methods of their synthesis have been described. Physical and chemical properties and effects of such factors as purity, dispersion and surface state of nanofillers. Review covers basic and applied researches, and possible directions for further study of high performance nanocomposites to improve efficiency of their application.