

РОЗДІЛ І. МЕХАНОХІМІЯ

УДК 678.027.3

И.М. Кузьяев, д-р техн. наук

А.А. Митрохин, канд. техн. наук

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск, Украина

ОПТИМИЗАЦИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОТРУБОК И ВОЛОКОН

Рассмотрены проблемы получения полимерных композитов с улучшенными характеристиками при модификации нанотрубками и волокнами. Оценено влияние нанотрубок и волокон на механические свойства полимерных композитов. Предложены методики оптимизации механических характеристик с использованием ультразвукового воздействия.

Постановка проблемы

В последние годы наблюдается тенденция замены все большего количества деталей и целых узлов химического оборудования, выполненного из металлов и их сплавов, на полимерные композитные материалы. При этом в качестве базовой матрицы могут использоваться различные полимерные материалы, а в качестве наполнителей – волокна и трубки различной дисперсности, в том числе и наноразмеров.

Во многих случаях механические характеристики базовых полимеров удовлетворяют условиям функционирования рабочих узлов. Однако существуют такие режимы работы, при которых механические характеристики для полимеров без наполнителей и модификаторов уже не будут иметь необходимый уровень величин, способствующих надежной и долговечной работе машинного агрегата. В таком случае следует выполнить соответствующую модификацию базовой полимерной матрицы введением в него различного рода модифицирующих добавок, ведущее место среди которых занимают волокна и трубки, в том числе и наноразмеров.

Анализ публикаций

В работе [1] исследовались механические свойства полимерных композиций, состоящих из полиамида ПА-6, этиленпропиленового каучука (ЭПК) и стеклянных волокон (СВ), обработанных четырьмя реакционно-активными силанами, а именно, ангидрида (АнС), эпоксигруппы (ЭС), функциональной группы аминов (АмС) и октила (ОС).

На рис. 1 изображены фотографии, снятые на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ-фотографии). Как показали исследования, наибольший эффект обволакивания полимерной матрицей стекловолокон наблюдается при обработке силана ангидридом. Общее количество поверхностей стекловолокон, которые не соприкасаются с полимером, в данном случае незначительно. При воздействии на силаны функциональной группой аминов контакт между волокнами и полимером практически отсутствует. При обработке силанов эпоксигруппой и октилом происходит частичное соединение стеклянных волокон с полимерной матрицей. То есть два последних случая занимают промежуточное место между ангидрид-силаном и амино-силаном.

При этом в трех последних случаях общая площадь стекловолокон, которая не соединяется с полимерной матрицей, составляет большую часть, что отрицательно влияет на прочностные свойства полимерных композитов.

Данный пример говорит о том, что оптимизация свойств полимерных композитов может быть достигнута обработкой соответствующими модификаторами волокнистых наполнителей.

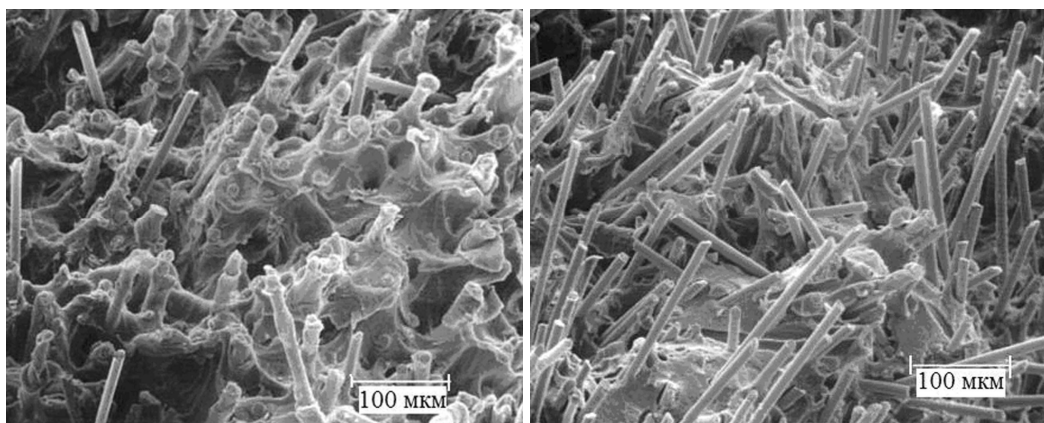


Рис. 1. СЭМ-фотографии для образцов, изготовленных из композита ПА-6/ЭПК=80/20 с 30% наполнением стекловолокном для: а – ангидрид-силана; б – амино-силана

На рис. 2 представлены кривые зависимостей напряжения от деформации при различных сочетаниях компонентов.

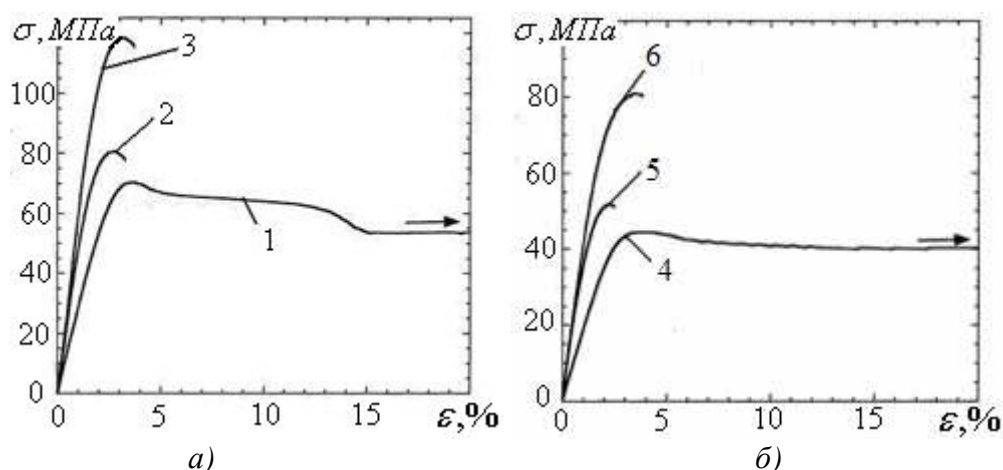


Рис. 2. Кривые зависимостей напряжений от деформаций от сочетания полиамида, этиленпропиленового каучука и силана: а – без ЭПК (1 – ПА-6, 2 – ПА-6+15% СВ/ОС, 3 – ПА-6+15% СВ/АнС); б – с добавлением ЭПК в сочетании ПА-6/ЭПК=80/20 (4 – ПА-6/ЭПК, 5 – ПА-6/ЭПК+15% СВ/ОС, 6 – ПА-6/ЭПК+15% СВ/АнС)

Как следует из рис. 2, что, впрочем, наблюдается и для других полимерных композитов, при введении в полимерную матрицу жесткого наполнителя, рабочие напряжения значительно возрастают. То же самое относится и к модулю упругости, а относительная деформация при этом уменьшается.

Разработке полимерных композитов с волокнистыми наполнителями (стекловолокнами и углеволокнами) посвящено большое количество работ, среди которых можно выделить [2-7].

Значительный интерес в последние годы при разработке новых композиционных материалов вызывают наполнители на основе углеродных систем, что связано с наличием у них специфических свойств, разнообразием структуры и сравнительной дешевизной исходного продукта. Наиболее широкое распространение среди углеродных систем нашли графиты и алмазы, структура которых различна.

Графит обладает слоистой структурой. При этом каждый из его слоев содержит атомы углерода, которые ковалентно связаны между собой, образуя правильные шестиугольники (гексагоны) с расстоянием между ближайшими атомами, равным 0,142 нм.

Между соседними слоями действуют Ван-дер-ваальсовы силы, которые являются величинами высшего порядка малости в сравнении с ковалентным взаимодействием (расстояние между плоскостями в решетке составляет 0,337 нм). Вследствие чего слои легко скользят друг по другу. Графит нашел широкое применение для изготовления полимерных композитов триботехнического назначения, для которых необходимо добиться минимальных значений коэффициента трения и износа [8-10].

Алмаз имеет трехмерную структуру в виде тетраэдров. При этом каждый атом углерода имеет ковалентную связь с четырьмя другими, причем все атомы в кристаллической решетке расположены на одинаковом расстоянии (0,154 нм) друг от друга. Каждый из них связан с другими прямой ковалентной связью и образует в кристалле (различных размеров) одну макромолекулу, которая может иметь очень внушительные размеры. Вследствие высокой энергии ковалентных связей -С-С- алмаз обладает высочайшей твердостью, а значит и прочностью, и используется не только как драгоценный камень, но и в качестве наполнителя для композитов, используемых в металлорежущем и шлифовальном инструменте.

В 1985 г. Харольдом Крото с соавторами были открыты фуллерены, так называемая 0D форма, состоящая из 60 атомов углерода [11], образующих 20 гексагонов и 12 пентагонов. Поперечный размер такой углеродной системы составляет 0,714 нм. Такая поверхность образует сферическую форму. Это открытие было удостоено в 1996 г. Нобелевской премии по химии. Существуют фуллерены, имеющие и другое количество атомов углерода, например, 60 и 70, образующие уже сфероидальную форму.

В 1991 г. Сумио Иижима обнаружил новую 1D форму углерода, которая представляет собой продолговатые трубчатые углеродные образования, названные «нанотрубками» [12]. Хотя тут следует заметить, что подобные углеродные образования были упомянуты гораздо ранее [13]. Структуры углеродных нанотрубок изображены на рис. 3.

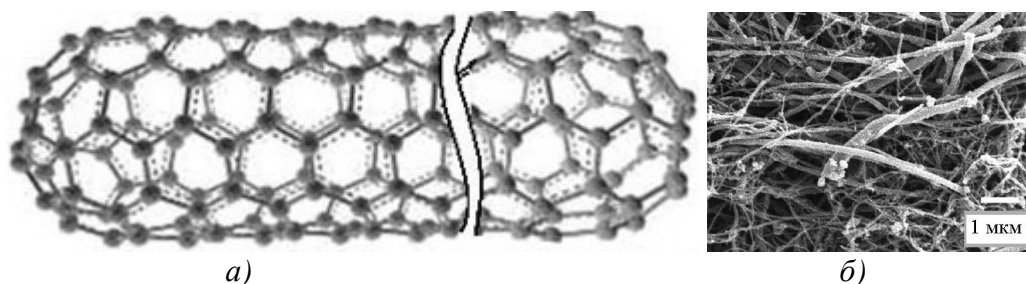


Рис. 3. Структуры углеродных нанотрубок: а – схема однослойной нанотрубки; б – СЭМ - фотография для образца, изготовленного из композита на основе полипропилена с 4% наполнителем многослойными углеродными нанотрубками [14]

Изучению свойств нанотрубок, их формы и характеру взаимодействия между ними и другими веществами, а также поведению нанотрубок в энергетических полях различного типа посвящено очень большое количество работ как теоретического направления, так и экспериментального, среди которых можно выделить [15-24].

Алотропная форма углерода в виде нанотрубок напоминает скрученный в цилиндр без шва один графитовый пласт, в результате чего получают однослойные (одноуровневые) нанотрубки (ОСНТ или SWNTs). Если взять несколько графитовых пластов, то получают многослойные (мультиуровневые) нанотрубки (МСНТ или MWNTs). При этом пласты трубок можно представить как гексагональные сетки, состоящие из углерода и расположенные приблизительно на том же расстоянии между собой, что и в графите, а именно в 0,34 нм. Следует отметить, что взаимная ориентация гексагональной сетки и продольной оси нанотрубки характеризует свернутость узловых линий углерода, их вин-

товой шаг на цилиндрической поверхности нанотрубки. Данная характеристика получила название хиральность. Величина хиральности выражается двумя целыми числами (m , n), которые указывают на местонахождение того гексагона сетки, который в результате скручивания совпадает с гексагоном $(0, 0)$ в начале координат.

Хиральность нанотрубки можно точно определить также через угол меньший, чем 60° между осью нанотрубки и направлением, в котором соседние шестиугольники имеют общую сторону, и длиной круга цилиндра. Диаметр однослойной нанотрубки зависит от её хиральности и может быть рассчитан по формуле:

$$D = \frac{3 \cdot d_0}{\pi} \cdot \sqrt{m^2 + n^2 - m \cdot n}, \quad (1)$$

где $d_0 = 0,142$ нм – расстояние между атомами в гексагональной сетке пласта графита.

Средний диаметр получаемых ОСНТ составляет 1,2 нм, но он может значительно изменяться, при этом трубки не всегда совершенно цилиндрические. Например, трубки $(20, 20)$ уже склонны прогибаться под собственной массой. Среди однослойных нанотрубок особый интерес представляют нанотрубки с хиральностью $(10, 10)$. Проведенные расчеты показали, что нанотрубки с подобной структурой склонны к проводимости, соответствующей металлам, а также имеют повышенную стабильность и устойчивость по сравнению с трубками других хиральностей.

Для многих технологических применений привлекательна высокая удельная поверхность материала нанотрубок. В процессе роста образуются случайным образом ориентированные спиралевидные нанотрубки, что приводит к образованию значительного количества полостей и пустот нанометрового размера. В результате удельная поверхность материала нанотрубок достигает значений около $600 \text{ м}^2/\text{г}$. Столь высокая удельная поверхность открывает возможность их использования в фильтрах и других аппаратах химических технологий.

Нанотрубки с открытым концом проявляют капиллярный эффект и способны втягивать в себя расплавленные металлы и другие жидкие вещества, в том числе и полимеры. Для открытия нанотрубок, то есть удаления полусферических концевых элементов (рис. 3, а), существует несколько способов, один из которых заключается в отжиге нанотрубки при температуре 850°C в течение нескольких часов в потоке углекислого газа. В результате окисления около 10 % всех нанотрубок оказываются открытыми.

Модуль упругости вдоль продольной оси нанотрубки достигает до 7000 ГПа, что значительно больше, чем для самой прочной стали. Кроме того, однослойные нанотрубки могут упруго удлиняться на 16 %. Первые исследования капиллярных явлений показали, что имеется связь между величиной поверхностного натяжения жидкости и возможностью ее втягивания внутрь канала нанотрубки. При этом оказалось, что жидкость может проникать внутрь канала нанотрубки, если ее поверхностное натяжение не выше 200 мН/м.

Наноструктурированные материалы делятся на две большие группы. Материалы первой из них на 95-100 % состоят из нанотрубок. Материалы второй – нанокompозиты, в которых нанотрубок содержится всего до 5 %. Наибольший интерес в сочетании с полимерными матрицами представляет именно вторая группа.

Проведение экспериментальных исследований

При проведении экспериментальных исследований в качестве полимерной матрицы использовались различные марки полиамида и полипропилена. При этом переработка полимерных композитов проводилась на различных экструзионных агрегатах с возможностью регулировать как технологические характеристики проведения процесса переработки, так и геометрические параметры рабочих элементов. Два из таких агрегатов представлены на рис. 4.

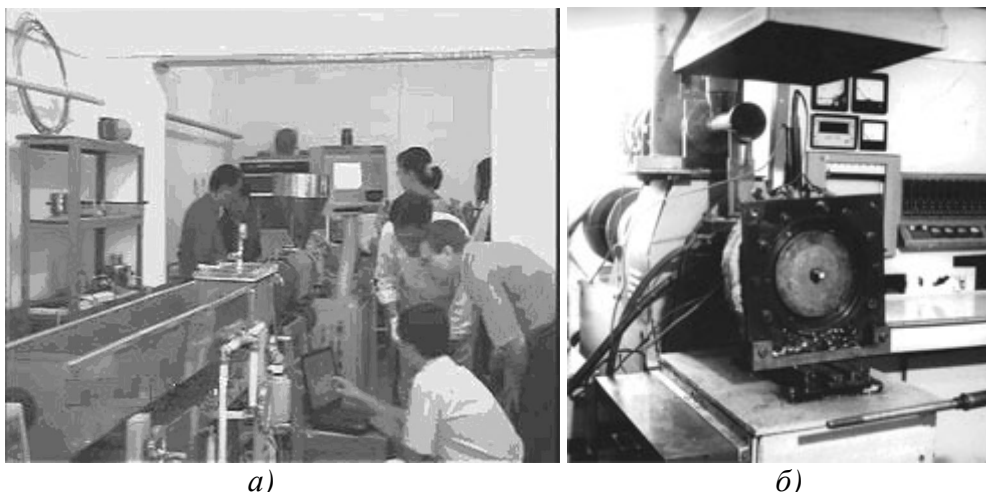


Рис. 4. Экспериментальная часть: а – проведение экспериментов на одночервячном экструдере; б – червячно-дисковый экструдер

Одной из наиболее важных задач, которые возникают при переработке полимерных композитов, является создание условий для разделения ингредиентов, входящих в полимерную матрицу, а также их равномерное распределение по всему объему перерабатываемого материала. Особенно актуальное значение данная проблема имеет в случае переработки полимерных композитов с включением наночастиц, образующих наноагломераты за счет значительного Ван-дер-ваальсового взаимодействия [25-28]. В работе [29] разработана теория, позволяющая рассчитать энергию взаимодействия между наночастицами в наноагрегате, и предложены пути их разделения с равномерным распределением в перерабатываемой полимерной массе. При этом основным инструментарием для решения данной задачи при переработке на экструзионном оборудовании является возможность воспроизведения больших напряженно-деформационных полей за счет регулируемых сдвиговых деформаций. Для этого при проведении экспериментальной части на червячном экструдере использовались барьерные червяки, один из которых показан на рис. 5.

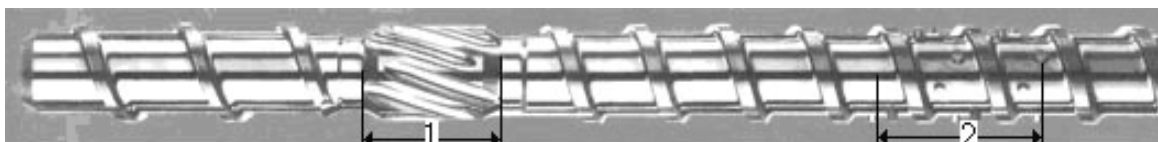


Рис. 5. Червяк: 1 – барьерная часть; 2 – смесительно-штифтовая часть

Кроме того, для интенсификации процессов разделения в зоне размещения барьерной части была установлена система ультразвуковых колебаний, то есть в данной зоне осуществлялось исследование как отдельного влияния двух силовых полей, так и взаимное воздействие ультразвуковых колебаний и больших сдвиговых деформаций. Система ультразвуковых колебаний функционировала на следующих интервалах: по частоте – $f = 0 \div 24$ кГц; по амплитуде – $A_k = 0 \div 300$ мкм, с различной временной длительностью ультразвукового воздействия. В дисковом зазоре червячно-дискового экструдера также предусмотрены конструктивные системы интенсификации сдвигового воздействия на перерабатываемый материал с возможностью одновременного усиления силовых полей за счет наложения ультразвуковых волн с различными параметрами.

На рис. 6 представлен объемный график зависимости напряжений от деформаций при растяжении в зависимости от содержания нанотрубок. В качестве полимерной матрицы взят полипропилен марки 04П10/010, а нанотрубки использовались многослойные (MWNTs), внешние и внутренние диаметры которых составили 20-30 и 5-10 нано-

метра соответственно. Данный график получен при переработке на одночервячном экструдере с использованием барьерного червяка. При этом использовался режим высокоскоростной экструзии [30] с воспроизведением в барьерной зоне максимальной скорости сдвига до $\dot{\gamma} = 1000 \text{ с}^{-1}$. Кроме того, создавалось ультразвуковое воздействие с параметрами: $f = 18 \text{ кГц}$; $A_k = 160 \text{ мкм}$.

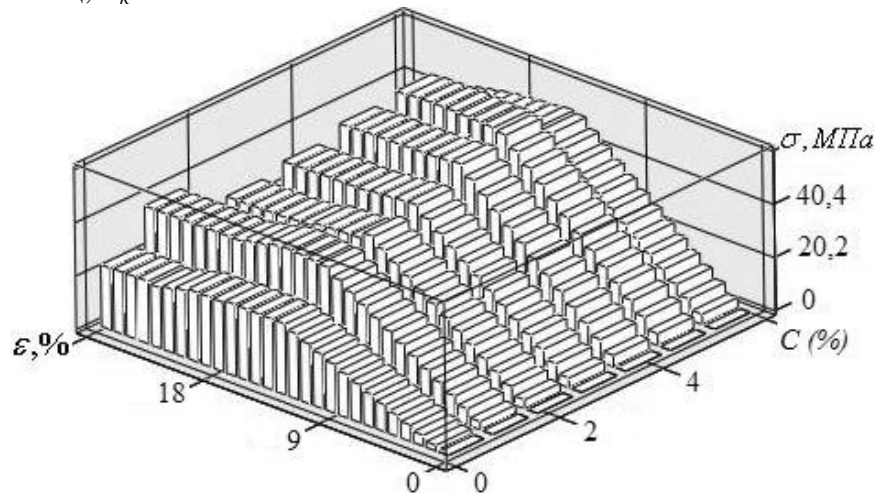


Рис. 6. Объемный график зависимости напряжения от деформации при различных концентрациях нанотрубок

Как видно из рис. 6, оптимальная концентрация нанотрубок, с точки зрения прочностных свойств полимерной композиции, составляет 5 %.

Графики, аналогичные рис. 6, получены и для других композитных материалов с различным сочетанием технологических параметров как при действии только сдвиговых деформаций различной интенсивности (с учетом геометрии рабочего органа), так и с наложением ультразвукового воздействия.

Основные теоретические положения

При получении полимерных композитных материалов, в особенности с использованием в качестве наполнителей-модификаторов наночастиц, обязательным условием для получения материалов с необходимыми свойствами является создание интенсивных энергетических полей, что, естественно, приводит к большим диссипативным выделениям в объеме перерабатываемого материала и, как следствие, вызывает значительный рост температуры. Если не иметь соответствующей математической модели, которая могла бы адекватно описать неизотермические процессы в рабочем объеме перерабатывающего оборудования, то могут возникать процессы термодеструкции, которые могут привести к снижению качества получаемого продукта.

В рамках данного направления разработана методика определения зависимостей для описания температурного поля в различных каналах перерабатывающего оборудования [31-35], которая базируется на интегральном преобразовании Лапласа [36]. При этом реализация данных моделей адаптировалась к математическому пакету Mathcad.

Что же касается настоящей работы, то для расчета температурного поля в рабочем канале $T_{pk}(y, z)$, то есть в объеме перерабатываемой среды, получено такое уравнение для стационарных условий:

$$T_{pk}(y, z) = T_n + \frac{a}{\lambda_p} \cdot \left[\frac{\alpha_{oc} \cdot (T_{oc} - T_{vc})}{K_{oc}(y, z)^{-1}} + \frac{\alpha_{ok} \cdot (T_{ok} - T_{nk})}{K_{ok}(y, z)^{-1}} \right] + \frac{q_{dis}}{\lambda_p} \cdot a^2 \cdot z, \quad (2)$$

где T_{nk} , T_{vc} – температура соответственно на наружной поверхности корпуса и внутренней поверхности сердечника; T_{ok} , T_{oc} – температура охлаждающей среды, соответ-

венно наружной поверхности корпуса и внутренней поверхности сердечника; T_n – начальная температуры перерабатываемого материала; α_{ok} , α_{oc} – коэффициенты теплоотдачи между охлаждающей средой и соответственно наружной поверхностью корпуса и внутренней поверхностью сердечника червяка; y , z – оси координат в предположении развертки винтового канала на плоскость (при этом ось y направлена вдоль глубины винтового канала, а ось z – вдоль длины винтового канала); a – параметр, характеризующий взаимозависимость теплофизических характеристик с геометрическими и скоростными параметрами проведения процесса экструзии; λ_p – коэффициент теплопроводности для расплава полимера (последнее выражение справедливо для зоны дозирования, где перерабатываемый материал находится в виде расплава); $K_{oc}(y, z)$, $K_{ok}(y, z)$ – комплексы, характеризующие соотношение геометрических параметров рабочего канала при выбранных граничных условиях; q_{dis} – функция диссипация, реализуемая в рабочем канале.

Для комплекса $K_{oc}(y, z)$ будет справедливым такое выражение:

$$K_{oc}(y, z) = \sum_{k=0}^{\infty} \left[2 \cdot \sqrt{\frac{z}{\pi}} \cdot \exp\left(-\frac{b1_k^2}{4 \cdot z}\right) - b1_k \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{b1_k}{2 \cdot \sqrt{z}}\right) \right] + \sum_{k=0}^{\infty} \left[2 \cdot \sqrt{\frac{z}{\pi}} \cdot \exp\left(-\frac{b2_k^2}{4 \cdot z}\right) - b2_k \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{b2_k}{2 \cdot \sqrt{z}}\right) \right], \quad (3)$$

где $b1_k = \sqrt{1/a} \cdot [-(y - h/2) + h \cdot (2 \cdot k + 1)]$; $b2_k = \sqrt{1/a} \cdot [(y - h/2) + h \cdot (2 \cdot k + 1)]$; h – глубина винтового канала.

Выражение для $K_{ok}(y, z)$ имеет аналогичный вид, с соответствующей корректировкой величин $b1_k$ и $b2_k$ (следует заметить, что при получении уравнений (2) и (3), начало системы координат расположено посередине рабочего канала).

Функцию диссипации можно рассчитать из такой зависимости:

$$q_{dis} = \mu^{-1/n} \cdot [(\partial P / \partial x \cdot y + C_0)^2 + (\partial P / \partial z \cdot y + C_1)^2]^{(n+1)/(2 \cdot n)}, \quad (4)$$

где μ – коэффициент консистенции в рабочем винтовом канале (в общем случае учитывается зависимость коэффициента консистенции от температуры по закону Аррениуса); $\partial P / \partial x$, $\partial P / \partial z$ – градиенты давления соответственно вдоль ширины винтового канала (вдоль оси x) и вдоль длины винтового канала (вдоль оси z); n – показатель степени для неньютоновской жидкости (в данном случае для расплава полипропилена); C_0 , C_1 – постоянные интегрирования, которые в общем случае зависят от граничных условий, геометрических параметров и свойств полимерных материалов.

И, наконец, параметр a в усредненном виде может быть представлен так:

$$a = \sqrt{\frac{\lambda_p \cdot W_n \cdot h}{\rho_p \cdot C_p \cdot Q}}, \quad (5)$$

где ρ_p , C_p – соответственно плотность и коэффициент теплоёмкости перерабатываемого материала; W_n – нормальная ширина винтового канала; Q – производительность экструдера.

Следует заметить, что по уравнению (2) на данном этапе не возможно выполнить расчеты, так как температуры T_{nk} , T_{vc} в случае конвективного теплообмена являются не определенными величинами. Чтобы их найти, следует также записать выражения для распределения температурного поля в корпусе $T_k(y)$ и червяке $T_c(y)$. При этом, если пренебрегать изменением температуры вдоль оси винтового канала, то эти выражения можно представить так:

$$T_k(y) = T_{vk} + \alpha_{ok} / \lambda_k \cdot (T_{ok} - T_{nk}) \cdot (y - h/2); \quad (6)$$

$$T_c(y) = T_{nc} + \alpha_{oc} / \lambda_c \cdot (T_{ok} - T_{vc}) \cdot (y + h/2), \quad (7)$$

где T_{vk} , T_{nc} – температура соответственно на внутренней поверхности корпуса и наружной поверхности сердечника; λ_k , λ_c – коэффициенты теплопроводности соответственно материала корпуса и червяка.

Таким образом, для решения тепловой задачи в рабочем канале следует одновременно использовать уравнения (2), (6) и (7).

При моделировании тепловых процессов в зазорах барьерной части (зона 1 на рис. 5) можно воспользоваться таким уравнением (в данном случае распределение температур на границах можно получить из решения в винтовом канале):

$$T_b(y, \zeta) = T1 + T2(y, \zeta) + T3(y, \zeta) - T4(y, \zeta), \quad (8)$$

$$\text{где } T1 = (T_{vk} - T_{bs})/2; \quad T2(y, \zeta) = (T_{vk} - T_{bs})/2 \cdot \left[\sum_{k=0}^{\infty} \operatorname{erfc}(\alpha_k / (2 \cdot \sqrt{\zeta})) - \sum_{k=0}^{\infty} \operatorname{erfc}(\beta_k / (2 \cdot \sqrt{\zeta})) \right];$$

$$T3(y, \zeta) = 2 \cdot (T_{vk} + T_{bs} - 2 \cdot T_{nb}) / \pi \cdot \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^k / (2 \cdot k - 1) \cdot \cos[K(y)] \cdot \exp[-K(\zeta)];$$

$$T4(y, \zeta) = q_{dis} \cdot 4 \cdot \delta_b^2 / (\lambda_p \cdot \pi^3) \cdot \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^k / (2 \cdot k - 1)^3 \cdot \cos[K(y)] \cdot [1 - \exp(-K(\zeta))];$$

$$K(\zeta) = a^2 \cdot \pi^2 / \delta_b^2 \cdot (2 \cdot k - 1)^2 \cdot \zeta;$$

$$K(y) = \pi \cdot y / \delta_b \cdot (2 \cdot k - 1);$$

$$q_{dis} = \mu_b \cdot (\pi \cdot D \cdot N_0 / \delta_b)^{n+1};$$

$$\alpha_k = 1/a \cdot [-y + \delta_b / 2 \cdot (2 \cdot k + 1)];$$

$$\beta_k = 1/a \cdot [y + \delta_b / 2 \cdot (2 \cdot k + 1)].$$

Величины, входящие в последние выражения, имеют такой смысл: δ_b – высота радиального зазора в барьерной части; ζ – координата, направленная перпендикулярна радиусу червяка; μ_b – коэффициент консистенции в радиальном зазоре барьерной части; N_0 – частота вращения червяка; D – диаметр червяка.

На рис. 7 представлены объемные графики, рассчитанные по формулам (2)-(8).

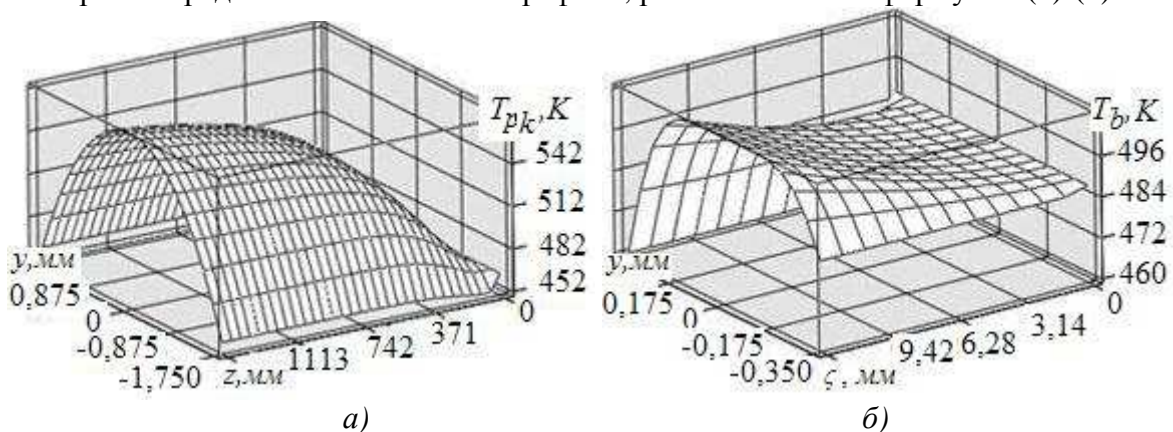


Рис. 7. Объемные графики распределения температурного поля: а – в рабочем канале винтового канала; б – в рабочем зазоре барьерной части

Значения основных параметров, при которых получены графики на рис. 7, такие: $D = 45$ мм; $h = 3,5$ мм; $\alpha_{ok} = \alpha_{oc} = 3,8$ кВт/(м²·К); $N_0 = 4,8$ с⁻¹; $Q = 3,12 \cdot 10^{-5}$ м³/с; $\delta_b = 0,7$ мм. При этом средняя скорость сдвига, создаваемая в рабочем винтовом канале, составила $\dot{\gamma}_h = 300$ с⁻¹, а время пребывания – $t_h = 6,5$ с. В зазоре барьерной части скорость сдвига

достигла $\dot{\gamma}_b = 969 \text{ с}^{-1}$, а время пребывания – $t_b = 0,02 \text{ с}$, что является незначительным. Как следствие, процессы термодеструкции не достигают высоких уровней.

Выводы

1. Рассмотрены основные направления улучшения механических свойств полимерных композитов с использованием в качестве наполнителей-модификаторов волокнистых материалов и нанотрубок.

2. Выполнены экспериментальные исследования при оптимальных режимах переработки, что позволяет значительно повысить механические свойства, в частности предела прочности при растяжении полимерного композита.

3. Разработаны математические модели для оптимизации параметров при неизотермических режимах переработки композитных материалов.

Список использованных источников

1. Effect of glass fiber surface chemistry on the mechanical properties of glass fiber reinforced, rubber-toughened nylon 6 / D.M. Laura, H. Keskkula, J.W. Barlow, D.R. Paul // *Polymer*. – 2002. – Vol.43. – P.4673-4687.

2. Structure and Mechanical Behavior of Nylon 6 Fibers Filled with Organic and Mineral Nanoparticles. II. In Situ Study of Deformation Mechanisms / Ibanes C., David L., Seguela R. and others // *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer physics*. – 2004. – Vol.42. – P.2633-2648.

3. Буря А. И. Влияние природы и содержания наполнителей на свойства композитов на основе фенилона / А. И. Буря, Е. Ф. Кудина, Н. С. Гаюн // *Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні*. – 2010. – № 1. – С. 55-60.

4. Akkapeddi M.K. Glass Fiber Reinforced Polyamide-6 Nanocomposites // *Polymer Composites*. – 2000. – Vol.21, № 4. – С.576 – 585.

5. Ali R., Iannace S., Nicolais L. Effects of processing conditions on the impregnation of glass fiber mat in extrusion/calendering and film stacking operations // *Composites Science and Technology*. – 2003. – Vol.63. – P.2217-2222.

6. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites / Z.-M. Huang, Y.-Z. Zhang, M. Kotaki, S. Ramakrishna // *Composites Science and Technology*. – 2003. – Vol.63. – P.2223–2253.

7. Selvakumar V., Palanikumar K., Palanivelu K. Studies on Mechanical Characterization of Polypropylene/Na+-MMT Nanocomposites // *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*. – 2010. – Vol.9, №. 8. – P.671-681.

8. Сытар В. И. Конструкционные материалы на основе графито-наполненного фенилона / В. И. Сытар, А. И. Буря // *Придніпровський науковий вісник*. – 1998. – № 78. – С. 5-31.

9. Оптимизация состава композиции по комплексу триботехнических характеристик / В. И. Сытар, И. М. Кузьяев, А. И. Буря и др. // *Трение и износ*. – 2004. – Т. 25, № 2. – С. 219-222.

10. Математична модель оцінки взаємного впливу компонентів в системі фенілон-органосилоксан-графіт / В. І. Ситар, І. М. Кузьяев, Д. С. Данилін, О. С. Кабат // *Труды 43 Междунар. семинара по моделированию и оптимизации композитов «Моделирование и оптимизация в материаловедении»*. – Одесса: Астропринт, 2004. – С. 76.

11. Kroto H. C60: Buckminsterfullerene / Kroto H., Heath J., O'Brien S. et al // *Nature*. – 1985. – Vol.318. – P.162 – 163.

12. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon // *Nature*. – 1991. – Vol.354. – P.56-58.

13. Радущкевич Л. В. О структуре углерода, образующегося при термическом разложении окиси углерода на железном контакте / Л. В. Радущкевич, В. М. Лукьянович // *ЖФХ*. – 1952. – Т. 26 (88). – С. 86-88.

14. Thermal and flammability properties of polypropylene / carbon nanotube nanocomposites / Kashiwagi T., Grulke E., Hilding J. and all // *Polymer*. – 2004. – Vol.45. – P.4227-4239.

15. Раков Э. Г. Нанотрубки и фуллерены / Э. Г. Раков. – М.: Логос, 2006. – 376 с.

16. Уильямс Л. Нанотехнологии без тайн. Путеводитель / Л. Уильямс, У. Адамс; пер. с англ. Ю. Г. Гордиенко. – М.: ЭКСМО, 2010. – 368 с.

17. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А. И. Гусев. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009. – 416 с.
18. Ибрагимов И. М. Основы компьютерного моделирования наносистем: учебное пособие / И. М. Ибрагимов, А. Н. Ковшов, Ю. Ф. Назаров. – СПб.: Лань, 2010. – 384 с.
19. Дьячков П. Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения / П. Н. Дьячков. – М.: Бином, 2006. — 293 с.
20. Елецкий А. В. Углеродные нанотрубки / А. В. Елецкий // Успехи физических наук. – 1997. – Т. 167, № 9. – С. 945-972.
21. Bauhofer W., Kovacs J.Z. A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites // Composites Science and Technology. – 2009. – Vol. 69, №10. – P.1486-1498.
22. Masarapu S., Henry L.L., Wei Bingging. Specific heat of aligned multiwalled carbon nanotubes // Nanotechnology. – 2005. – Vol.16, №9. – P.1490-1494.
23. Fan Z., Advani S.G. Characterization of orientation state of carbon nanotubes in shear flow // Polymer. – 2005. – Vol.46. – P. 5232-5240.
24. Литвиненко В. Ф. Термодинамічні властивості вуглецевих нанотрубок / В. Ф. Литвиненко // Наноструктурное материаловедение. – 2008. – № 1. – С. 33-41.
25. Hamaker H.C. London – van der Waals attraction between spherical particles // Physica. – 1937. – Vol.4. – P.1058-1072.
26. Кузьяев И. М. Анализ энергии взаимодействия между мелкодисперсными частицами наполнителей, используемых при получении полимерных композитов / И. М. Кузьяев // Вопросы химии и химической технологии. – 2005. – № 4. – С. 96-109.
27. Кузьяев И. М. Моделирование поведения агрегатов из нанодисперсных частиц в полимерной среде под действием периодически изменяющегося силового поля / И. М. Кузьяев // Вопросы химии и химической технологии. – 2005. – № 5. – С. 139-145.
28. Кузьяев И. М. Современные тенденции в совершенствовании технологий для получения нанокompозитов на базе полимерных матриц / Кузьяев И. М., Буря А. И., Рассоха Л. В. // Вісник СНУ ім. В. Даля. – 2011. – № 12(166), ч. 1. – С. 107-117.
29. Кузьяев И. М. Обоснование и построение базовой теории для разделения наноагрегатов при получении полимерных нанокompозитов / Кузьяев И. М. // Вопросы химии и хим. технологии – 2008. – № 5. – С. 157-167.
30. Кузьяев І. М. Тепломасообмінні процеси і розробка обладнання високошвидкісної екструзії полімерів: автореф. дис.... докт. техн. наук: 05.17.08 / Кузьяев І. М.; Харків. нац. техн. ун-т «Харківський політехнічний університет». – Харків, 2009. – 39 с.
31. Кузьяев І. М. Моделювання неізотермічних процесів у робочому об'ємі черв'ячних насосів для аномально в'язких рідин / Кузьяев І. М. // Вопросы химии и хим. технологии. – 2002. – № 2. – С. 107-112.
32. Кузьяев И. М. Разработка программного пакета в системе Mathcad для оптимизационного проектирования и моделирования работы экструзионных агрегатов / Кузьяев И. М. // Plastics Processing Technology Summit, 2004. – Xi'an: China. – 2004. – P. 68-78.
33. Кузьяев И. М. Интенсификация процессов теплопереноса в рабочем канале червячных машин при переработке неньютоновских полимерных жидкостей / Кузьяев И. М. // Промышленная теплотехника. – 2004. – Т. 26, № 1. – С. 25-31.
34. Кузьяев И. М. Математическое моделирование процессов в зоне дозирования одночервячных машин / Кузьяев И. М. // Вопросы химии и хим. технологии. – 2007. – № 3. – С. 151-172.
35. Кузьяев І. М. Моделювання роботи та проектування екструзійних агрегатів з розробкою елементів САПР / Кузьяев І. М. – Дніпропетровськ: ДВНЗ УДХТУ, 2008. – 474 с.
36. Лаврентьев М. А. Методы теории функций комплексного переменного / Лаврентьев М. А., Шабат Б. В. – М.: Наука, 1973. – 736 с.